96000977

FR9603764

CEA-R-5721

Section INIS
Doc. entreg. le : 18 OCT 1996
N° TRN : FR9603764
Destination : I,I+D,D

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE

DIRECTION DES TECHNOLOGIES AVANCÉES

OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE DE CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES TEXTUREES $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ PAR SOLIDIFICATION HORIZONTALE

EFFETS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE VERTICAL AU COURS DE LA CROISSANCE

par

LUC DURAND

DIRECTION DES TECHNOLOGIES AVANCÉES

CENTRE D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIAUX

DÉPARTEMENT D'ÉTUDES DU COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX

CEA / Saclay

RAPPORT

DIRECTION DE L'INFORMATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

CEA/SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE

1996

RAPPORT CEA-R-5721

RAPPORT CEA-R-5721 - Luc DURAND

"OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE DE CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES TEXTUREES $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ PAR SOLIDIFICATION HORIZONTALE. EFFETS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE VERTICAL AU COURS DE LA CROISSANCE»

Sommaire - Nous avons montré que l'on pouvait disperser de façon très homogène, dans une matrice de 123, des particules de 211 ayant une distribution de taille très serrée autour de 1 µm par solidification dirigée d'un mélange de poudres de 123 et de 211 préparées par la voie sol-gel. L'addition de 0.5 % en poids de Pt à ce mélange précurseur nous a permis d'abaisser encore la taille moyenne des particules de 211. De plus, nous avons établi que les particules de 211 sont d'autant plus fines et plus nombreuses que la poudre 123 de départ est plus fine et que la vitesse de montée en température est plus élevée.

Par ailleurs, nous avons trouvé que de très nombreux paramètres influent sur la taille et la microstructure des monodomaines solidifiés. En particulier, nous avons noté que si l'on ne frittait pas la poudre précurseur compactée avant de la fondre, des grains de CuO solide se formaient dans le liquide et ne se recombinaient ensuite que très difficilement avec lui, ce qui induisait un front de solidification en forme de peigne, témoin d'une forte instabilité locale. Qui plus est, dans ces conditions, le 123 est sous stoechiométrique en cuivre et la taille des monodomaines très limitée.

Enfin, nous avons constaté que l'application d'un champ magnétique vertical de 4T durant la solidification d'un barreau de grand axe horizontal tendait à orienter l'axe « c » des monodomaines 123, parallèlement au champ. De plus, nous avons découvert que dans les mêmes conditions, les particules de 211 piégées dans la matrice 123 présentaient aussi une orientation préférentielle.

1996 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

RAPPORT CEA-R-5721 - Luc DURAND

"OPTIMISATION OF THE MICROSTRUCTURE OF $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SUPERCONDUCTING CERAMICS TEXTURED BY HORIZONTAL SOLIDIFICATION. EFFECTS OF A MAGNETIC FIELD APPLIED VERTICALLY DURING THE SOLIDIFICATION PROCESS"

Summary - We have shown that it was possible to disperse in a very homogeneous way, into the 123 matrix, 211 particles regular in size around 1µm, by directional solidification of a mixture of 123 plus 211 sol-gel powders. The addition of O.5 wt% of Pt to this precursor mixture has permitted us to refine further the size of the 211 particles. Moreover, we have established that the finer the 123 powder and the faster the heating rate, the smaller the 211 particles.

From another hand, we have found that the size and the microstructure of the solidified single domains was dependant upon numerous parameters. In particular, we have noted that if the cold pressed green body was not sintered before being melted, grains of solid CuO appeared into the liquid which next hardly recombined with it, giving rise to a cumb like solidification front, wittness of a local unstability. Moreover, in these particular conditions, the 123 formed was found to be understoichiometric in Cu and the single domains severely limited in extension.

Finally, we have observed that the application of a 4T magnetic field during the solidification of a bar the longest axis of which was horizontal tended to aligne the « c » axis of the 123 grains parallel to the field. Incidentally, we have discovered that in the same conditions, the 211 particles trapped into the 123 matrix were also preferentially oriented.

1996 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

96000377

THESE

Présentée par

Luc DURAND

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR
de
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
(Paris VI)

Spécialité: Sciences des matériaux

SUJET

Optimisation de la microstructure de céramiques supraconductrices texturées $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ par solidification dirigée horizontale. Effets de l'application d'un champ magnétique vertical au cours de la croissance.

Soutenue à Paris le 14 décembre 1995 devant la commission d'examen:

Rapporteur:	**G. Desgardin**
Rapporteur:	**X. Obradors**
	P. Odier
Président:	**J. F. Petroff**
	P. Régnier
	S. Senoussi

Thèse préparée à la Section de Recherches de Métallurgie Physique
CEA - Saclay

- Rapport CEA-R-5721 -

CEA Saclay
Direction des Technologies Avancées
Centre d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux
Département d'Etudes du Comportement des Matériaux
Service de Recherches Métallurgie Physique

OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE DE CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES TEXTUREES $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ PAR SOLIDIFICATION HORIZONTALE

EFFETS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE VERTICAL AU COURS DE LA CROISSANCE

par

Luc DURAND

- Avril 1996 -

Remerciements

Ce travail a été effectué dans l'excellent environnement scientifique de la Section de Recherches de Métallurgie du Centre d'études de Saclay, je remercie ses membres pour l'aide efficace qu'il m'ont apporté. En tout premier lieu mes remerciements vont à son Chef Georges Martin qui m'a acceuilli dans son Laboratoire dans le cadre d'un Contrat de Formation par la Recherche et a bien voulu me faire bénéficier de ses conseils dans les moments difficiles.

J'exprime toute ma gratitude à mon responsable de Thése, le Docteur Pierre. Régnier qui m'a proposé le sujet et fait profité de toute son expérience tant dans la recherche que dans la rédaction du manuscrit.

Un grand merci à Sylvie Poisonnet pour son remarquable travail en microsonde électronique qui m'a permis de comprendre certains aspects de la solification de mes échantillons et d'illustrer mon manuscrit avec des images très parlantes.

Merci aussi à F. Barcelo de la Section de Recherches de Métallurgie Appliquée.

Ce travail n'aurait pu être aussi complet sans la coopération des équipes suivantes que je tiens à remercier vivement .

P. Odier, N. Pellerin et J. F. Gotor du Centre de recherche sur les très haute température (CNRS Orléans)

D. Dierrickx Department of Metaalkunde en Toegepaste Materiaakunde de L'Université Catholique de Louvain

J.L. Pastol du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CNRS Vitry)

D. Chateigner Laboratoire de Cristallographie (CNRS Grenoble)

D. St John The University of Queensland Australie

G. McCartney The University of Nottigham Angleterre

S. Sénoussi, A. Kilic Laboratoire de Physique du Solide Université Paris XI

R. Suryanarayanan, D . Arabinda Laboratoire de Chimie du Solide
Université de Paris XI

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre 1 : PROBLÉMATIQUE

1-1 RAPPELS SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE YBCO 1-1

1-2 SUPRACONDUCTEUR DE TYPE II 1-3

1-3 DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE 1-4

1-3-1 Courant critique anisotrope 1-4
1-3-2 Déplacement des vortex 1-4
1-3-3 Centres d'ancrage 1-5

1-4 SYNTHÈSE D'ÉCHANTILLONS MASSIFS 1-7

1-4-1 Synthèse des poudres 1-7
1-4-2 Synthèse d'échantillons massifs par frittage 1-7
1-4-3 Synthèse d'échantillons massifs texturés 1-8

1-5 LIENS ENTRE DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE ET MICROSTRUCTURE DES ÉCHANTILLONS MASSIFS 1-9

1-5-1 Les joints de grains et la texture des grains 1-9
1-5-2 Ancrage des vortex dans les matériaux massifs texturés 1-10
1-5-3 Autres facteurs limitant le courant critique de transport 1-12

1-6 CONCLUSIONS ET OBJECTIFS 1-14

Références bibliographiques du chapitre 1 1-15

Chapitre 2 : SYNTHESE DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ MASSIF TEXTURÉ

2-1 SYSTÈME PSEUDO-TERNAIRE $YO_{1,5}$ - BAO - CUO 2-1

2-1-1 Présentation générale 2-1
2-1-2 Fusion péritectique non congruente de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) 2-2
2-1-3 Le champ primaire de cristallisation de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) 2-3

2-2 PROCESSUS DE SOLIDIFICATION DANS LES SYSTÈMES PÉRITECTIQUES EN GÉNÉRAL 2-3

2-2-1 Réaction péritectique et transformation péritectique 2-3
2-2-2 Cinétique de la transformation péritectique 2-5

2-3 MÉCANISME DE GERMINATION ET CROISSANCE DE LA PHASE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 2-6

2-4 REVUE DES MÉTHODES DE SYNTHÈSE POUR L'OBTENTION DE MATÉRIAUX TEXTURÉS 2-9

2-4-1 Méthodes de synthèse pour l'obtention de cristaux orientés 2-9
2-4-2 Méthodes de synthèse développées pour modifier la distribution de taille des précipités péritectiques Y_2BaCuO_5 2-12

2-5 SOLIDIFICATION DIRIGÉE 2-14

2-5-1 Quelques rappels théoriques de base 2-14

2-5-1-1 Interface solide/liquide 2-14
2-5-1-2 Redistribution des espèces chimiques au cours de la croissance 2-15
2-5-1-3 Stabilité de l'interface et surfusion constitutionnelle 2-16

2-5-2 Solidification dirigée de YBCO 2-17

2-5-2-1 Interface solide/liquide 2-17
2-5-2-2 Cinétique et modèles de croissance de la phase 123 2-19

2-6 SOLIDIFICATION SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE DE YBCO 2-21

2-6-1 Principe 2-21
2-6-2 Propriétés magnétiques de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 2-22
2-6-3 Texture de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ par solidification sous champ magnétique 2-23
2-6-4 Solidification dirigée sous champ magnétique 2-26

2-6-5 Effets possibles induits par un champ magnétique sur la solidification 2-27

Références bibliographiques du chapitre 2 2-28

Chapitre 3 : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MOYENS DE CARACTÉRISATION

3-1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 3-1

3-1-1 Support d'échantillon 3-1
3-1-2 Atmosphère 3-1
3-1-3 Description du dispositif expérimental 3-2

3-2 MOYENS DE CARACTÉRISATION 3-2

3-2-1 Analyse chimique 3-2
3-2-2 Analyse de la texture 3-3
3-2-3 Caractérisation de la microstructure 3-4
3-2-4 Caractérisation des propriétés physiques 3-4

Références bibliographiques du chapitre 3 3-6

Chapitre 4: FUSION PÉRITECTIQUE DE YBCO

4-1 INTRODUCTION 4-1

4-2 PURETÉ DES POUDRES ET MICROSTRUCTURE DE LA PRÉFORME 4-1

4-2-1 Réaction avec le CO_2 atmosphérique 4-2
4-2-2 Effets de l'humidité de l'atmosphère 4-3
4-2-3 Décarbonatation des poudres et recombinaison de la phase 123
4-2-4 Microstructure de la préforme 4-4

4-3 GERMINATION ET CROISSANCE DES PRÉCIPITÉS 211 4-5

4-3-1 Nucléation des précipités 4-5

4-3-2 Coalescence des précipités 211 dans le liquide péritectique 4-7

4-4 CARACTÉRISATION DES POUDRES ET PRÉPARATION DE LA PRÉFORME 4-8

4-4-1 Techniques de fabrication 4-8
4-4-2 Stoechiométrie et pureté 4-8
4-4-3 Taux de carbone 4-9
4-4-4 Eau d'humidité et de cristallisation 4-10
4-4-5 Granulométrie de la poudre 4-10
4-4-6 Préparation de la préforme 4-11
4-4-7 Discussion 4-12

4-5 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE 4-13

4-6 RÉSULTATS ET DISCUSSION 4-14

4-6-1 Effet de la vitesse de montée en température 4-14
4-6-2 Effets de l'ajout de particules 211 propéritectiques 4-15
4-6-3 Effets de l'ajout de platine 4-16
4-6-4 Effets de la taille des grains 123 sur la germination des précipités péritectiques 211 4-19

4-7 CONCLUSION 4-21

Références bibliographiques du chapitre 4 4-22

Chapitre 5 : SOLIDIFICATION DIRIGÉE DE YBCO

5-1 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE 5-1

5-2 RÉSULTATS 5-3

5-2-1 Description de la microstructure 5-3

5-2-2 Évolution de la microstructure en fonction des paramètres expérimentaux 5-4

5-2-2-1 Tenue de l'échantillon sur le support 5-5
5-2-2-2 Dimensions des monodomaines 123 5-5
5-2-2-3 Distribution de taille finale des précipités 211 5-8
5-2-2-4 Orientation des monodomaines 123 dans l'échantillon 5-9
5-2-2-5 Sous stoechiométrie en cuivre 5-10

5-2-3 Interface solide / liquide 5-11

5-2-3-1 Microstructure générale et direction de croissance cristalline 5-11
5-2-3-2 Morphologie de l'interface et recombinaison péritectique 5-11
5-2-3-3 Température de surfusion de l'interface 5-13

5-2-4 Évolution de la composition du liquide au cours de la solidification 5-15

5-3 DISCUSSION 5-16

5-3-1 Microstructure de la préforme fondue avant solidification 5-16

5-3-2 Processus de germination de la phase 123 5-19

5-3-3 Mécanisme de croissance de la phase 123 et compétition de croissance 5-23

5-3-3-1 Mécanisme de croissance de la phase 123 5-23
5-3-3-2 Compétition de croissance et orientation des monodomaines 5-24
5-3-3-3 Paramètres déterminants pour la croissance de monodomaines de grandes dimensions 5-27

5-3-4 Évolution de la microstructure de la partie fondue 5-28

5-3-4-1 Évolution de la composition du liquide 5-28
5-3-4-2 Distribution de taille des particules 211 piégées dans le solide et coalescence des particules 211 dans le liquide 5-29

5-3-5 Interface solide/liquide 5-30

5-3-5-1 Morphologie de l'interface et réaction à l'interface 5-30
5-3-5-2 Interaction entre le front de solidification et les particules 211 5-32

5-3-6 Stoechiométrie en Cu des monodomaines 5-33

5-4 CONCLUSION 5-34

Références bibliographiques du chapitre 5 5-37

Chapitre 6 : SOLIDIFICATION DIRIGÉE SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE

6-1 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE 6-1

6-2 RÉSULTATS 6-2

6-2-1 Orientation des monodomaines 123 dans l'échantillon 6-2
6-2-2 Orientation des précipités 211 dans les monodomaines 123 6-3

6-3 DISCUSSION 6-4

6-3-1 Effet du champ magnétique sur l'orientation de l'axe c_{123} 6-4
6-3-2 Effet du champ magnétique sur les particules 211 et influences sur la texture de la phase 123 6-6

6-4 CONCLUSION 6-7

Références bibliographiques du chapitre 6 6-9

Chapitre 7 : SUPRACONDUCTIVITÉ

7-1 TRAITEMENT DE RÉOXYGÉNATION 7-1

7-2 RESULTATS 7-2

7-2-1 Température critique 7-2
7-2-2 Densité de courant critique de transport 7-2
7-2-3 Densité de courant critique magnétique et comportement sous champ magnétique 7-3

7-3 DISCUSSION 7-5

7-3-1 Origines des mauvaises Tc 7-5
7-3-2 Tenue sous champ magnétique 7-7

7-4 CONCLUSION 7-8

Références bibliographiques du chapitre 7 7-9

CONCLUSION

ANNEXES

INTRODUCTION

La mauvaise maîtrise des méthodes de préparation de barreaux supraconducteurs $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ empêche actuellement l'utilisation de ces objets comme amenée de courant.

Cette étude est une contribution à la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la synthèse de céramiques massives texturées $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ par solidification dirigée horizontale. Le premier chapitre souligne les particularités physiques et structurales de YBCO et insiste sur la nécessité de contrôler la microstructure pour optimiser les propriétés supraconductrices du matériau. Le chapitre 2 présente les diverses techniques développées pour la synthèse de matériaux massifs texturés et les différents problèmes rencontrés par les expérimentateurs. Après une brève description des dispositifs expérimentaux au chapitre 3, le chapitre 4 présente et discute les résultats obtenus sur la fusion péritectique de YBCO et la formation de la phase Y_2BaCuO_5. Dans le chapitre 5 nous étudions la cristallogénèse de YBCO et tentons d'identifier les différents paramètres expérimentaux susceptibles de favoriser la croissance de monodomaines de grandes dimensions contenant des précipités Y_2BaCuO_5 ultra fins.

Les effets de l'application d'un champ magnétique vertical de 4T au cours de la synthèse sur l'orientation des monodomaines sont exposés et discutés au chapitre 6.

Enfin les propriétés supraconductrices des matériaux élaborés sont abordées au chapitre 7.

Chapitre 1

PROBLÉMATIQUE

1-1 RAPPELS SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

La structure cristalline de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ est bien connue, elle a été précisée par diffraction de rayons X [1.1, 1.2] et de neutrons [1.3, 1.4] ainsi que par des observations en microscopie électronique en transmission [1.5].

La structure de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ dérive directement de celle de la maille simple pérovskite. Suivant la stoechiométrie en oxygène, le système $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ peut être décrit par deux structures limites, la phase isolante quadratique $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ et la phase supra conductrice orthorhombique $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ (figure 1-1).

La maille élémentaire de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ est constituée de deux couches de pyramides CuO_5 dont les sommets sont reliés par l'intermédiaire de plans carrés CuO_4. Les cuivres Cu(1) de coordinence plan carré sont appelés cuivre des chaînes à cause de leur structure en chaîne dans ces plans. Les cuivres Cu(2) sont nommés cuivre des plans car ils sont toujours entourés par 5 atomes d'oxygène avec une coordinence pyramidale à base carrée.

Dans la maille élémentaire de $Y_1Ba_2Cu_3O_6$, les plans carrés reliant les pyramides CuO_5 sont remplacés par des "bâtonnets" CuO_2.

Sous l'effet de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène et de la température, on peut progressivement introduire des atomes d'oxygène dans le composé quadratique. Le remplissage se fait au niveau des plans cuivre - oxygène situés entre deux plans baryum-oxygène. Une transition de phase quadratique - orthorhombique se produit à $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,4}$ et conduit à la formation de domaines maclés orientés dans deux directions orthogonales.

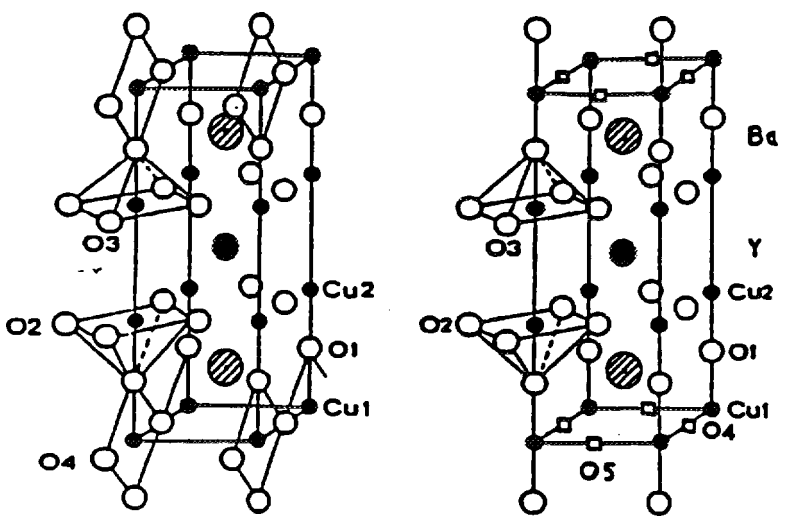
Le comportement électrique du composé change en fonction du taux de lacunes d'oxygène δ, il est semi-conducteur pour $\delta > 0,5$ et supraconducteur pour $0 < \delta < 0,5$.

La température critique varie avec δ, elle est optimisée à 92°K pour $\delta = 0,08$. Les paramètres de maille sont directement liés à la teneur en oxygène pour $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ on a c = 1,167 nm, a = 0,382 nm, b = 0,388 nm [1.6].

Caractère bidimensionnel

Les supraconducteurs à base d'oxydes sont constitués d'une alternance de couches supraconductrices et isolantes parallèles aux plans (a, b). Du couplage entre les plans supraconducteurs CuO_2 dépendent la dimensionnalité et donc l'anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques du matériau.

Dans le cas de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ qui est fortement anisotrope, Lawrence et Doniach [1.7] proposent, à partir des équations de Ginzburg-Landau anisotropes [1.11] un modèle dans lequel les couches supra conductrices parallèles aux plans a-b sont couplées par effet Josephson. Janossy et al. montrent que le caractère bidimensionnel des propriétés physiques de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ augmente avec le nombre de lacunes d'oxygène [1.8, 1.9].



$Y_1Ba_2Cu_3O_7$
othorhombique
a = 0,3819 nm, b = 0,3885 nm, c = 1,168 nm

$Y_1Ba_2Cu_3O_6$
quadratique
a = b = 0,3858 nm, c = 1,184 nm

Figure 1-1: Structure cristalline des phases $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ et $Y_1Ba_2Cu_3O_7$

1-2 SUPRACONDUCTEUR DE TYPE II

Les supraconducteurs de type II possèdent deux champs critiques Hc1 et Hc2, lorsque le champ magnétique appliqué est compris entre ces deux valeurs le supraconducteur est dans un état "mixte". Cet état est caractérisé par la présence au sein de la matrice supraconductrice diamagnétique de régions "normales" constituées par des cylindres de flux magnétique dont le coeur a pour rayon intérieur la longueur de cohérence d'une paire de Cooper ξ et pour rayon extérieur la longueur de pénétration de London λ [1.10]. Pour les matériaux de structure isotrope, ces tubes de flux magnétiques ou vortex Abrikosov forment un réseau triangulaire tridimensionnel.

Dans le cas d'un composé anisotrope comme $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, les lignes de vortex sont formées d'un empilement de vortex bidimensionnels compris dans les plans CuO_2 (pancakes) couplés entre eux [1.54]. Négligeant l'anisotropie dans le plan (a, b) on définit deux composantes (//ab et //c) pour λ et ξ.

Suivant la direction d'application du champ magnétique par rapport aux plans (a, b), différentes morphologies sont proposées.

Lorsque le champ est appliqué parallèlement aux plans a-b, le modèle prévoit un vortex dit "vortex Josephson" dont le coeur n'est pas normal. Ces vortex sont piégés intrinsèquement par la structure en couche [1.12].

Lorsque le champ est parallèle à la direction c, le modèle prévoit que chaque ligne de flux est constituée d'un empilement de "pancakes" situés dans les couches supra conductrices.

Lorsque le champ est incliné par rapport aux plans (a, b), les vortex forment des coudes constitués de "pancakes" dans les couches CuO_2, couplés entre les couches [1.13].

1-3 DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE

1-3-1 Courant critique anisotrope

L'anisotropie de la structure cristalline se refléte dans l'anisotropie des propriétés supraconductrices. La densité de courant critique est inférieure selon l'axe c à ce qu'elle est dans le plan (a, b) en raison de la structure bidimensionnelle de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. L'anisotropie de la densité de courant critique est telle que le rapport Jc_{ab}/Jc_c varie de 20 à 100 pour des mesures magnétiques sur monocristaux, et atteint des valeurs de l'ordre de 10^4 par mesure de courant de transport [1.14]. La nature anisotrope des propriétés physiques dans les supraconducteurs à base d'oxydes est une des caractéristiques qui impose le contrôle de la microstructure pour des applications nécessitant de forts courants critiques.

1-3-2 Déplacement des vortex

Lorsque l'on applique un courant, une force de Lorentz ($j \wedge \phi_0$) agit sur chacun des vortex. Leur déplacement entraîne une dissipation d'énergie dans le matériau. Dans les supraconducteurs dits "durs" comme $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ des forces de piégeage associées à des puits de potentiels (hétérogénéités chimiques, défauts ponctuels, joints de grains, macles, dislocations etc...) vont s'opposer au déplacement des lignes de flux.

Dans le cas idéal où les vortex restent indéfiniment piégés, la limite théorique du courant critique est la valeur du courant de découplage des paires supraconductrices. Pour $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ à 0°K, le courant de dépairage qui constitue une limite thermodynamique intrinsèque au matériau est estimé à 10^9 A/cm^2 dans les plans (a, b).

Lorsque les vortex sont susceptibles de se déplacer, la densité de courant critique est donc la valeur de la densité de courant pour laquelle la force de Lorentz est égale à la force de piégeage.

L'évolution de la densité de courant critique Jc_{ab} avec le champ magnétique dépend de la direction d'application de ce champ. Si H est parallèle à c, les vortex sont piégés par des défauts dans les plans supraconducteurs et $Jc_{ab,\ H//c}$ dépend fortement de l'intensité du champ magnétique. En revanche lorsque le champ est appliqué parallèlement aux plans (a, b), la densité de courant critique $Jc_{ab,\ H//ab}$ conserve des valeurs élevées même pour des champs magnétiques intenses car les vortex sont alors piégés entre les plans CuO_2 sur toute leur longueur, il s'agit d'un piégeage intrinsèque [1.15].

L'écart entre $Jc_{ab,\ H//ab}$ et $Jc_{ab,\ H//c}$ dépend donc du couplage entre plans supraconducteurs. Ainsi, Roas et al. [1.16] ont confirmé par des mesures de transport que $Jc_{c,\ H//ab} < Jc_{ab,\ H//c} < Jc_{ab,\ H//ab}$ estimé par mesures magnétiques.

Il existe plusieurs régimes de piégeage dans un supraconducteur [1.17], lorsque la densité de courant est très supérieure à la valeur critique, la force de Lorentz provoque un mouvement d'ensemble des vortex appelé "flux flow". Un régime thermiquement activé apparaît lorsque le supraconducteur est dans l'état critique ($J \sim Jc$) il s'agit du "flux creep". Ce dépiégeage thermique est largement observé dans les supraconducteurs à haute température critique. Ceci s'explique par les très petites longueurs de cohérence responsables de la faible énergie de piégeage des sites d'ancrage dans ces matériaux et par la température critique élevée.

Enfin il existe un régime "flux flow" thermiquement activé TAFF (Thermally Activated Flux Flow) lorsque la densité de courant est très inférieure à la densité critique.

Le piégeage des vortex dans le matériau va déterminer la valeur du courant critique, il faut donc introduire des centres d'ancrage dans le cristal pour augmenter Jc.

1-3-3 Centres d'ancrage

Les centres d'ancrage (pinning centers) sont des défauts qui piègent le coeur normal des vortex et dont la taille est comparable à la longueur de cohérence. Pour $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, ξ_{ab} et ξ_c sont respectivement de l'ordre de 2,5 nm et 0,3 nm.

Les substitutions atomiques, les lacunes de cuivre et d'oxygène constituent des centres d'ancrage ponctuels [1.18]. Les dislocations, les inter-croissances de phases de composition voisine et les fautes d'empilement de plans atomiques sont des défauts dits étendus.

Les plans de macle résultant de la rotation de 90° de la maille cristalline dans les composés faiblement orthorhombiques constituent des défauts étendus dans la direction de l'axe c qui peuvent piéger les vortex sur toute leur longueur dans cette direction.

Les facteurs qui peuvent influencer l'ancrage des vortex sont la taille, la distribution et les propriétés supraconductrices des centres d'ancrage ainsi que la rigidité du réseau de vortex [1.53]

Enfin d'un piègeage individuel où chaque piège ne participe à l'ancrage que d'un vortex, on peut envisager de passer à un piégeage collectif ou les centres d'ancrage sont partagés par plusieurs vortex [1.19, 1.20, 1.21].

Introduction de centres d'ancrage après synthèse:

L' irradiation par des neutrons [1.22] ou des protons [1.23] sont des techniques couramment utilisées pour introduire des défauts ponctuels. Par ailleurs des dislocations peuvent être introduites par application d'une contrainte mécanique [1.24]. Ce type de techniques, en introduisant de nouveaux centres d'ancrage, permet l'augmentation de Jc.

La décomposition de la phase 124 en 123 introduit une forte densité de défauts et permet d'augmenter d'un facteur 10 la valeur du courant critique [1.25]. Des observations en MET révèlent la présence de défauts d'empilement accompagnés de dislocations.

Introduction de centres d'ancrage au cours de la synthèse:

L'introduction de phases non supraconductrices ($BaTiO_3$, Ag, Y_2BaCuO_5 ...) dans les matériaux texturés au cours de la synthèse améliore considérablement les propriétés supraconductrices [1.54]. La densité de courant critique augmente avec l'augmentation de la surface d'interface inclusion/matrice et les meilleurs résultats sont obtenus pour des distributions homogènes de précipités ultra fins. Le mécanisme par lequel ces inclusions agissent sur l'ancrage des vortex n'est encore pas complétement élucidé. Ces particules sont trop grosses par rapport à la longueur de cohérence pour piéger les vortex et seule l'interface inclusion/matrice ou le désordre engendré dans le cristal par la présence de ces inclusions peut expliquer le phénomène observé.

1-4 SYNTHÈSE D'ÉCHANTILLONS MASSIFS

Les échantillons massifs (cylindres, barres ...) sont préparés par compaction à froid puis frittage de poudres $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Ces poudres constituent donc la matière première, et c'est de leur nature (composition chimique, granulomètrie...) que dépendent les propriétés supraconductrices des matériaux massifs.

1-4-1 Synthèse des poudres

Il existe deux voies pour la préparation des poudres $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, la voie sèche et la voie humide. La préparation de poudres par voie sèche consiste à faire réagir à haute température dans l'état solide un mélange dans les proportions stoechiométriques des trois oxydes de base. Le mélange est alors broyé puis réagi à nouveau. Ces deux opérations sont répétées à plusieurs reprises de manière à former le composé pur $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Les poudres préparées par cette technique ne sont pas toujours homogènes et contiennent souvent des phases non réagies. D'autre part les grains sont gros et leur distribution de taille non uniforme.

Les différents procédés de préparation de poudre $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ par voie humide tel que la co-précipitation à partir de citrates [1.26], de nitrates [1.27], la méthode sol-gel [1.28] ou le procédé "freeze drying" [1.29] permettent d'obtenir des poudres extrêmement fines et homogènes [1.30]. Toutefois la forte affinité chimique entre le Baryum et les composés à base de Carbone [1.31] implique des traitements de décarbonatation de longue durée à haute température.

1-4-2 Synthèse d'échantillons massifs par frittage

Frittage

Généralement les poudres sont frittées à froid sous une pression de 100 à 500 MPa puis frittées à 900-950°C. Ces techniques produisent donc des matériaux polycristallins impliquant la présence d'un grand nombre de joints de grains. De plus les grains sont orientés de manière aléatoire ce qui est préjudiciable aux propriétés supraconductrices. En effet comme nous le verrons au paragraphe 1-5, une très faible désorientation des plans [001] des grains entre eux entraîne une chute dramatique du courant critique [1.39].

Frittage sous contrainte

L'application d'une contrainte uniaxiale pendant le frittage en présence de phase liquide mène à l'élaboration de matériaux à microstructure orientée [1.32, 1.33]. L'orientation préférentielle de l'axe c des grains parallèlement à la direction d'application de la contrainte est attribuée à la croissance anisotrope des grains lors de la recristallisation sous charge.

1-4-3 Synthèse d'échantillons massifs texturés

La synthèse de matériaux $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ massifs texturés consiste à cristalliser la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (**123**) à partir d'un bain fondu obtenu par fusion de poudre $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compactée. La fusion de la phase 123 est une fusion péritectique non congruente qui mène à la formation de précipités solides Y_2BaCuO_5 (**211**) baignant dans un liquide riche en baryum et cuivre. Au cours de la solidification lente du bain fondu, des monodomaines 123 se développent par recombinaison du liquide et des précipités 211. Cette recombinaison étant incomplète, les particules 211 sont piégées dans les monodomaines 123 au cours de leur croissance.

La vitesse de croissance du cristal 123 est beaucoup plus grande suivant la direction des plans (a, b) que suivant la direction de l'axe c. La solidification de fibres ou de barreaux dans un gradient thermique est utilisée pour forcer la croissance des plans (a, b) parallèlement au grand axe de l'échantillon. Les méthodes de Bridgman (solidification dirigée) et zone fondue [1.34] sont couramment utilisées en métallurgie pour la croissance de monocristaux orientés. Dans le cas de YBCO, elles permettent la synthèse de monodomaines texturés de grandes dimensions (cm^3) mais l'orientation des plans (a, b) des monodomaines par rapport au grand axe de l'échantillon reste un problème.

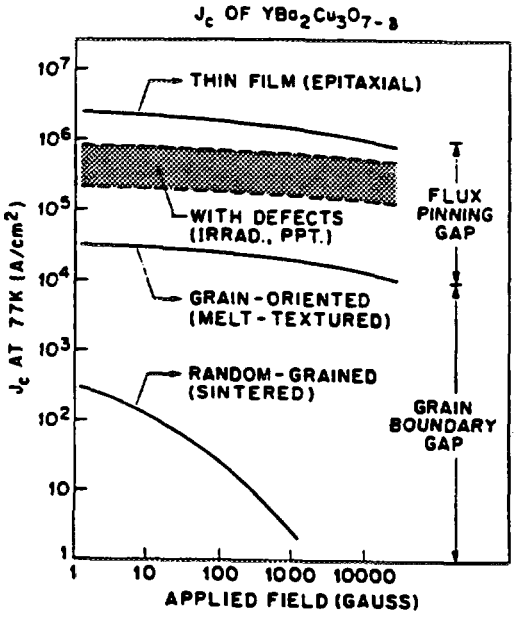


Figure 1-2: Variation de la densité de courant critique de transport en fonction du champ magnétique appliqué, pour différentes mèthodes de synthèse de YBCO. D'après [1.56].

1-5 LIENS ENTRE DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE ET MICROSTRUCTURE DES ÉCHANTILLONS MASSIFS

La figure 1-2 présente les variations de la densité de courant critique de transport en fonction du champ appliqué pour des échantillons préparés par différents procédés. La tenue sous champ magnétique de la densité de courant critique est directement liée à la microstructure des échantillons.

1-5-1 Les joints de grains et la texture

Les joints de grains

Les joints de grains (ou joints entre les monodomaines) sont caractérisés par la présence d'impuretés, de phases amorphes ou non supra conductrices, d'inhomogénéités chimiques ou encore de fissures dues à l'anisotropie d'expansion thermique dans les différentes directions cristallographiques. Ils ont un comportement de type "jonction faible".

En effet, étant données les petites longueurs de cohérence dans le composé $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (ξ_{ab}= 2,5 nm, ξ_c= 0,5 nm) le passage des super courants sans destruction des paires de Cooper est très difficile, on assimile les joints de grains à des jonction Josephson au travers desquelles les super courants passent par effet tunnel [1.35, 1.36].

Pour une jonction Josephson de type supra-normal-supra, le courant critique au travers de la jonction s'écrit:

$$Jc=Jc_0 \exp(-d/\xi) \qquad [1.37]$$

ou d est l'épaisseur de la jonction, ξ la longueur de cohérence et Jc_0 la densité de courant intragrain. Comme le comportement d'une telle jonction est assimilable à un supraconducteur, cette barrière est extrêmement sensible à l'application d'un champ magnétique:

$$Jc(H) = Jc(0) \sin(\pi.\phi/\phi_0)/\pi.\phi/\phi_0 \qquad [1.38]$$

Ou ϕ est le flux magnétique à travers la jonction, ϕ_0 = hc/2q et q est la charge de l'électron.

Texture

Comme nous l'avons vu plus haut, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ présente une forte anisotropie des propriétés supraconductrices. Pour des applications nécessitant de forts courants critiques (amenées de courant par exemple) il est donc bénéfique de faire passer le courant parallèlement aux plans (a, b). Cela signifie qu'il faut contrôler l'orientation des grains (ou des monodomaines) dans l'échantillon de telle manière que l'ensemble des cristaux présentent leurs plans (a, b) parallèles au grand axe de l'échantillon.

D'autre part, il a été démontré par Dimos et al. [1.39] qu'une faible désorientation des plans [001] entre grains entraîne une chute dramatique de la densité de courant critique au travers d'un joint de grain. Même une désorientation de 5° à 10° a un effet désastreux sur le courant critique de transport.

Ces deux points expliquent en partie la forte dépendance du courant critique en champ magnétique dans les matériaux massifs frittés. Malgré l'existence d'une texture dans les matériaux frittés sous contrainte, le courant critique ne dépasse pas 1000 A/cm^2 sous champ nul [1.33] car il subsiste un grand nombre de joints de grains à trop forte désorientation.

Dans les matériaux "Melt-Textured", les échantillons sont constitués de monodomaines de trés grandes dimensions comparativement à la taille des grains des matériaux frittés. La forte texture intra monodomaine et la réduction considérable du nombre de joints explique en partie le bond d'un facteur 100 de la densité de courant critique et sa tenue sous champ magnétique par rapport aux matériaux frittés.

1-5-2 L'ancrage des vortex dans les matériaux massifs texturés

L'augmentation de la densité de courant critique et la bonne tenue sous champ magnétique des matériaux texturés s'explique par une densité de défauts (dislocations, défauts d'empilement, macles etc...) remarquablement élevée comparativement aux frittés [1.40].

Notamment, l'introduction de particules de phase Y_2BaCuO_5 non supra conductrices dans le cristal au cours de la synthèse améliore les propriétés supraconductrices du matériau [1.41]. Murakami et al [1.42] montrent que la densité de courant critique peut être augmentée de 10^4 à 10^5 sous champ nul lorsque l'on introduit 25% en volume de ces particules. Fujimoto et al. 1990 [1.43] remarquent que plus la fraction volumique de 211 est grande plus les courants critiques mesurés sont forts.

La densité de courant critique augmente avec l'augmentation de la surface d'interface 211/123 mais la taille, la morphologie et la disitribution des particules sont des paramètres déterminants [1.44, 1.45]. Ainsi l'introduction de particules 211 aciculaires de grandes dimensions (4 à 20 µm) diminue la densité de courant critique quelle que soit l'orientation du champ de mesure appliqué. Par contre si on introduit des particules sphériques extrêmement petites (0,2 à 3 µm), le courant critique augmente avec l'augmentation de la fraction volumique de 211 piégés dans le cristal. Les observations en MET d'interfaces 123/211 pour des 211 aciculaires montrent que la densité de dislocation générée dans le cristal devant les faces de grand rayon de courbure est beaucoup plus grande que devant les faces à petit rayon de courbure. Ainsi si on considère que le mécanisme d'ancrage des vortex est lié aux défauts associés à l'interface, l'ajout de particules aciculaires n'est pas favorable car cela provoque la diminution du volume supraconducteur sans apporter de nouveaux centres d'ancrages.

Bien que les défauts associés à l'interface soient des sites d'ancrage pour les vortex, cela n'exclue pas un ancrage par l'interface 123/211. Les observations MET montrent que celles ci sont abruptes et non perturbées à l'échelle atomique. A l'interface, le paramètre d'ordre change sur une distance trés petite, inférieure à la longueur de cohérence ce qui rend possible un ancrage par les interfaces 123/211.

Pourtant l'augmentation du courant critique dans des échantillons déformés uniaxialement suggère que ce sont les défauts associés à l''interface qui sont responsables de l'ancrage des vortex. En effet la contrainte uniaxiale imposée induit la formation d'interfaces 123/211 perturbées sur 10 nm ce qui est incompatible avec un mécanisme d'ancrage par l'interface [1.54].

Selon F. Sandiumenge et al. [1.55] le mécanisme d'ancrage des vortex évolue avec l'augmentation du champ magnétique. Leurs expériences montrent clairement un ancrage par l'interface à bas champ magnétique. Les auteurs suggèrent que lorsque la densité de vortex augmente avec l'augmentation du champ magnétique, l'ancrage par les interfaces 123/211 n'est plus effectif car les particules sont trop éloignées les unes des autres et ne peuvent ancrer tous les vortex. Les dislocations, fautes d'empilement et fissures associés à l'interface 123/211 prennent alors le relai.

L'ensemble de ces études suggère donc que les performances supraconductrices seront optimales pour des particules 211 sphériques ultra fines et distribuées de manière homogène dans le cristal 123.

1-5-3 Facteurs limitant le courant critique de transport

Les pores

Au cours de la synthèse, des *pores* peuvent apparaître dans les grains ou entre les grains. Cette porosité résiduelle peut réduire considérablement la connexion entre grains et donc le chemin de percolation du courant de transport.

Les micro fissures

L'apparition de micro fissures aléatoires peut être rédhibitoire pour le passage du courant. Ces fissures peuvent se former au cours des divers traitement thermiques lors de la synthèse ou au moment de la ré oxygénation. Ceci est du à l'anisotropie d'expansion thermique dans les différentes directions cristallographiques.

Les joints de grains inter-plaquette

Les joints de grains inter plaquettes peuvent eux aussi constituer des barrières pour le passage du courant. Ils sont surtout un lieu favorable à l'apparition de fissures. Notamment lors de la réoxygénation, des fissures surgissent au niveau de ces joints, ceci à pour effet de déconnecter les plaquettes entre elles et d'empécher le passage du courant suivant la direction de l'axe c.

Le carbone

Les matériaux massifs YBCO contiennent souvent du carbone sous différentes formes. Nous reviendrons au chapitre 2 sur l'origine de sa présence. Le carbone peut être à l'origine de deux mécanismes néfastes aux propriétés des matériaux. Tout d'abord l'exposition des poudres à l'air entraîne la dégradation de la phase 123 d'origine et la formation de carbonates de baryum. Cette réaction est catalisée par la présence d'humidité (voir paragraphe 4-2-2). Au cours du frittage les phases liquides engendrées par la décomposition de la poudre ainsi que la formation d'oxycarbonates liquides vont produire des joints de grains sales [1.46] .

De plus, le gaz carbonique CO_2 absorbé lors de la réoxygénation des céramiques occupe les lacunes d'oxygène et inhibe la réoxygénation du matériau [1.47]. La formation d'un film carbonaté à la surface des échantillons pourrait constituer une barrière de diffusion pour l'oxygène [1.48].

Le carbone incorporé dans la structure cristalline de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sous la forme de carbonates et de CO_2 en quantité suffisante (supérieure à 600 ppm selon

Gotor et al. [1.49]) peut entraîner une diminution de la température critique, un élargissement de la transition supra conductrice ainsi qu'une diminution de la densité de courant critique [1.48, 1.50, 1.51].

La contamination par des espèces chimiques

L'aluminium par exemple, substitué sur des sites du cuivre est connu pour ses effets néfastes sur les propriétées supraconductrices de $YBa_2Cu_{3-x}Al_xO_{7-\delta}$ [1.52].

1-6 CONCLUSIONS ET OBJECTIFS

Comme nous venons de le voir, l'optimisation des performances dans les matériaux massifs YBCO passe par le contrôle de la microstructure. L'élimination partielle des problèmes liés aux joints de grains et l'introduction de centres de piégeage pour les vortex permet d'augmenter considérablement la densité de courant critique dans les matériaux massifs texturés.

Nous avons développé une dispositif de solidification dirigée horizontale pour la synthèse de barreaux ou de fibres destinés à servir d'amenée de courant. Dans le cadre de cette méthode de synthèse, nous avons développé trois axes de recherches principaux:

1- Augmenter la taille des monodomaines (limiter le nombre de joints de grains).

2-Contrôler au cours de la synthèse la distribution de taille des phases non supra conductrices piégées dans les monodomaines pour favoriser l'ancrage des vortex.

3-Orienter les plans (a, b) des monodomaines parallèlement entre eux et au grand axe de l'échantillon.

Concernant ce dernier point, nous avons conçu un dispositif permettant l'application d'un champ magnétique de 4T au cours de la solidification dirigée.

Références bibliographiques du Chapitre 1:

[1.1] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Reneka, E. A. Rietmann, S. Zahurak and G. P. Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1676.

[1.2] T. Siegrist et al. Phys. Rev. B 35 (1987) 7137.

[1.3] J.J. Capponi, C. Challout, A. W. Hewat, O. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Souberoux, J. L. Tholence, and R. Tournier, Europhs. Lett. 3 (1987) 1301.

[1.4] M. A. Beno et al. Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 57.

[1.5] D. J. Eaglesham, C. J. Humphreys, W. J. Clegg, M. A. Harmer, N. McN. Alford and J. D. Birchall Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 457.

[1.6] J. D. Jorgensen et al. Phys. Rev. B 41 (1990) 1863.

[1.7] W. E. Lawrence and S. Doniach Proceeding of LT 12 (1971) 361. Ed. E. Kanda, Academic Press of Japan, Kyoto.

[1.8] B. Janossy et al. Physica C 176 (1991) 517.

[1.9] D. E. Farell et al. Phys. Rev. Lett. 63 (1991) 782.

[1.10] Introduction to superconductivity, M. Tinkham, Krieger Publishing Company (1975) Malabar, Florida.

[1.11] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20 (1950) 1064.

[1.12] D. Feinberg, Sol. State Com. 76 (1990) 2392.

[1.13] S. Chakravarty et al. Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 3187.

[1.14] T. K. Worrthington et al. Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2687.

[1.15] M. Tachiki et S. Takahashi, Solid. State Comm. 70 (1989) 291.

[1.16] B. Roas et al. Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 479.

[1.17] E. H. Brandt, Physica C 195 (1992) 1.

[1.18] E. M. Gyorgy et R. B. Van Dover, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2465.

[1.19] M. V. Feigel'man et al. Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2303.

[1.20] A. P. Malozemoff et al. Phys. Rev. Lett. B 42 (1990) 6784.

[1.21] A. I Larkin et al. J. Low Temp. Phys. 34 (1979) 409.

[1.22] R. B. Van Dover et E. M. Gyorgy, Nature 342 (1989) 55.

[1.23] R. B. Van Dover et E. M. Gyorgy, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2681.

[1.24] V. Selvamanickam et al. J. Mater. Res. 8 (1993) 249.

[1.25] S. Jin et T. H. Tiefel et al., Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1287.

[1.26] P. L. Villa et al. J. Less Common Met. 150 (1989) 299.

[1.27] H. Durand Thèse de l'Université de Grenoble (1990).

[1.28] D. Dierickx, O. Van der Biest Third Euro ceramics V.2 p 547-552 (1993) P. Duran and J.F. Fernandez éditeurs.

[1.29] D. Dierickx et al. Third Euro Ceramics, Madrid 2 (1993) 547.

[1.30] B. Pommier et al. Rev. Phys. Appl. C4 (1989) 24.
[1.31] D. R. Clarke et al. J. A. C. S. Vol. 72 (1989) 1103.
[1.32] G. S. Grader et al. Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1831.
[1.33] X. Deschanels Rapport CEA-R-5616 (1992).
[1.34] M. C. Flemings, Solidification Processing, (1974) Mc Graw Hill Ed.
[1.35] J. W. Ekin, adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 586.
[1.36] D. Dimos et P. Chaudhari, Phys. Rev. B 41 (1988) 4038.
[1.37] E. Meilikhov et Y. Gershanov, Physica C 157 (1989) 431.
[1.38] J. F. Kwak et E. L Venturini, Phys. Rev. B, 37,16 (1988) 9749.
[1.39] D. Dimos et P. Chaudhari, Phys. Rev.Lett. 61 (1988) 219.
[1.40] S. Nakahara et S. Jin, Appl. Phys. Lett. 54 (1988) 1926.
[1.41] Z. L. Wang et al. Phys. Rev. B 47 (1993) 83.
[1.42] M. Murakami, "studies of High Tc Superconductors" vol 9 ed A. V. Narkilar, Nova Science Publisher.
[1.43] H. Fujimoto et al. Japanese J. Appl. Phys. 29 (1990) 1793.
[1.44] M. Murakami et al., Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) S43.
[1.45] Y. Ishikawa et al. Physica C 185-189 (1991) 2375.
[1.46] R. S. Roth et al. Ceramic Superconductor II (1988) Man. F. Yan Editeur, American Ceramic Society, Westerville O. H.
[1.47] C. M. Greenfield et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol 169 (1990).
[1.48] O. D. Torobova et al. Superconductivity 4 (11) (1991) 2148.
[1.49] F. J. Gotor et al. Physica C 247 (1995) 252.
[1.50] S. Jin et al. Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 203.
[1.51] S. Jin et al. Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 943.
[1.52] J. M. Tarascon et al. Physical Rev. B 37 (1988) 7458.
[1.53] D. Dew-Hughes, Phil. Mag. 30 (1974) 293.
[1.54] K. Salama et D. F. Lee, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 177.
[1.55] F. Sandiumenge et al. Phys. Rev. B 50 (1994) 7032.
[1.55] J.R. Clem, Phys. Rev. B 43 (1991) 7837.
[1.56] S. Jin et al. Proc. TMS-AIME Meeting, Anaheim, C.A. (1990).

Chapitre 2

SYNTHESE DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ MASSIF TEXTURÉ

2-1 SYSTÈME PSEUDO-TERNAIRE $YO_{1,5}$-BAO-CUO

2-1-1 Présentation générale

La plupart des études concernant l'investigation des diagrammes de phases sont basées sur des Analyses Thermo Différentielles (ATD) et Thermo Gravimètriques (ATG) le long de sections du système pseudo-ternaire $YO_{1,5}$-BaO-CuO.

Les travaux de Roth et al en 1987 [2.1] et Aselage et al en 1988 [2.2] ont constitué un point de départ pour la compréhension des relations entre phases dans ce système. Depuis, comme en témoigne le recueil intitulé "Phase diagrams for High Tc Superconductors" édité par J. D. Withler et R S Roth [2.3], un grand nombre de données ont été accumulées. Cette étude comparée des divers travaux proposés dans la littérature illustre bien la complexité des systèmes étudiés. En effet, la grande réactivité de ces oxydes, rend très difficile la synthèse de phases pures dépourvues de carbonates ou d'eau, et la contamination au cours des diverses opérations de mélange et broyage des poudres par des espèces chimiques étrangères au système étudié est monnaie courante (voir chapitre 4). D'autre part, suivant la nature des creusets utilisés par les expérimentateurs (Al_2O_3, Pt, MgO), des réactions plus ou moins importantes peuvent se produire (gamme de température) et perturber les ATD. Ceci explique les résultats parfois contradictoires publiés dans la littérature.

La figure 2-1 présente le diagramme de phase pseudo-ternaire du système $YO_{1,5}$-BaO-CuO entre 900° et 1000°C sous air. Le composé 123 est en équilibre avec les phases 211, 011 et 001 [2.3].

Le comportement à la fusion du système Y-Ba-Cu-O peut être décrit par un jeu de réactions univariantes qui sont invariantes à PO_2 constante. Il existe trois types de réactions invariantes qui mènent à la formation d'un liquide à partir d'une phase solide pure ou d'un mélange solide. Ces trois types de réactions se distinguent par le processus de formation de la phase liquide.

(m) réaction péritectique
(e) réaction eutectique
(p) réaction pseudo-péritectique

Les réactions de fusion invariantes en température pour le système Y-Ba-Cu-O étudié sous air sont explicitées dans le tableau 2-1 [2.2, 2.4, 2.8].

Enfin la perte d'oxygène qui accompagne les réactions de fusion impose de considérer le système quaternaire Y-Ba-Cu-O [2.6]. Comme le montre le tableau 2-2, les températures des réactions de fusion dépendent de la pression partielle d'oxygène.

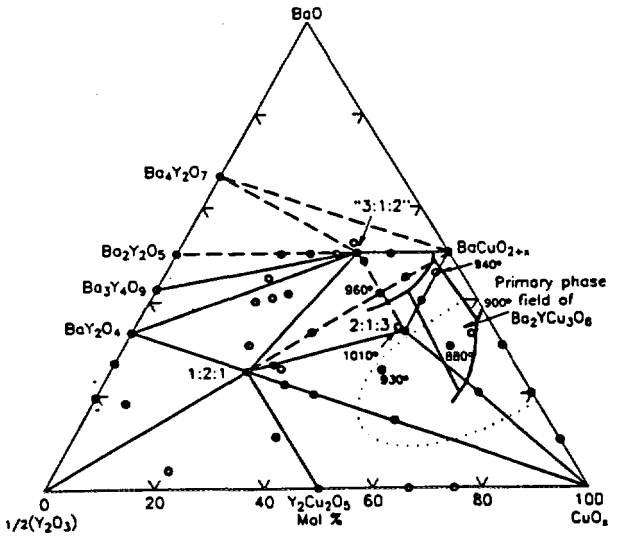


Figure 2-1: Diagramme de phase pseudo-ternaire du système $YO_{1,5}$-BaO-CuO entre 950° et 1000°C sous air. (213: $Ba_2Y_1Cu_3O_6$, 121: BaY_2CuO_5)
Le composé $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ (123) est en équilibre avec les phases 211, 011 et 001 [2.3].

Points invariants	Réaction	Température(°C) Krabbes[2.4]	Température (°C) Aselage[2.2]	Température(°C) Gervais[2.8]
		PO_2=0,21 x 10^5 Pa	Air	Air
m1	123 -> 211 + L	1020	1015	1014
m2	011 -> L	993	1015	
m3	202 -> 200 + L	1130	1122	1125
m4	211 -> 200 + L	1292	1270	1270
p1	123 + CuO -> 211 + L	940	940	942
p2	211 + CuO -> 202 + L	960	975	975
p3	123 + 011 -> 211 + L	991	1000	1000
p4	211 + 202 -> 200 + L	1061		
e1	123 + 011 + CuO -> L	899	890	915
e2	011 + CuO -> L	907	920	920
e3	211 + 011 -> L		1000	
e4	202 + CuO -> L	1127	1110	1100

Tableau 2-1: Températures des principales réactions de fusion dans le système Y-B-C-O étudié sous air selon différents auteurs.
(123: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 211: Y_2BaCuO_5, 011: $BaCuO_2$, 202: $Y_2Cu_2O_5$, 200: Y_2O_3)

2-1-2 Fusion péritectique non congruente de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123)

La fusion du composé 123 est non congruente et mène à la formation de précipités solides de phase 211 (phase verte) baignant dans une phase liquide riche en baryum et en cuivre selon l'équilibre :

$$YBCO \rightarrow 211 + L \quad \text{à } T = Tp$$

L'application de la règle des bras de leviers donne une proportion d'environ 30% en poids de 211 (approximativement la même chose en volume) et 70% de liquide à T = Tp (figure 2-2).

L'analyse de la composition de la phase liquide réalisée à T proche de Tp par Krabbes et al. [2.4] donne pour $YO_{1,5}$, BaO et CuO respectivement les pourcentages molaires suivants: 4; 36,5 et 59,5.

Il est important de noter la très faible concentration d'yttrium présente dans le liquide; ceci est d'autant plus frappant que la composition de la phase initiale 123 donne pour chacun des oxydes les pourcentages molaires suivants: 16,7; 33,3 et 50. Après fusion péritectique de la phase 123, l'yttrium est concentré dans les précipités de phase 211 ce qui explique la faible teneur de cette espèce chimique dans le liquide péritectique. La pente du liquidus dans la zone 211 + L indique que plus la température augmente au dessus de Tp plus la concentration en yttrium du liquide péritectique augmente.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les températures des réactions de fusion dans le système YBCO sont sensibles à la pression partielle d'oxygène. Sous air la fusion péritectique de 123 se produit autour de 1015°C, sous pression partielle de 1 atmosphère d'oxygène, elle s'effectue à 1030°C. Les mesures par Thermo Gravimètrie montrent que au cours de la montée en température le matériau perd de l'oxygène. La fusion aurait lieu lorsque la stoechiométrie de la phase 123 est $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,10}$ [2.4]. L'augmentation de la température de fusion péritectique avec la pression partielle d'oxygène s'explique par la modification de l'équilibre solide-gaz.

Un autre point à noter est celui concernant la viscosité du mélange 211+ liquide, même porté à 100°C au dessus de la température de fusion péritectique le mélange 211+ liquide est extrêmement visqueux. A tel point qu'un échantillon posé sur des barrettes espacées de quelques millimètres et porté au dessus de Tp pendant plusieurs heures garde sa géométrie de départ. En outre la viscosité du liquide diminue avec la pression partielle d'oxygène.

Points invariants	Réactions	Argon (°C)	Air (°C)	Oxygène PO_2 = 1 atm. (°C)
m1	123 -> 211 + L		999	1028
p1	123 + CuO -> 211 + L	862	933	962
p2	211 + CuO -> 202 + L	897	956	990
p3	123 + 011 -> 211 + L			1110
e1	123 + 011 + CuO -> L		898	925
e2	011 + CuO -> L	816	902	938
e3	211 + 011 -> L			1015

Tableau 2-2: Température des principales réactions de fusion pour le système Y-Ba-Cu-O étudié sous différentes pressions partielles d'oxygène d'après Mc Callum [2.9]: (123: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 211: Y_2BaCuO_5, 011: $BaCuO_2$, 202: $Y_2Cu_2O_5$, 200: Y_2O_3)

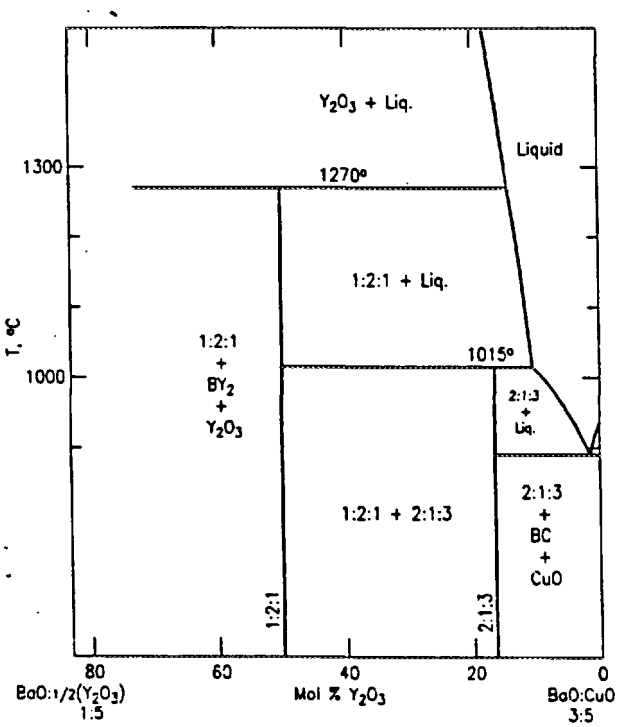


Figure 2-2: Diagramme pseudo binaire mettant en évidence la fusion péritectique de la phase 123 à 1015°C sous air [2.3].(213: $Ba_2Y_1Cu_3O_6$, 121: BaY_2CuO_5, BC: $BaCuO_2$)

Les systèmes péritectiques sont de manière générale mal connus. Nous verrons dans le paragraphe suivant que dans le cas particulier de YBCO il est capital de contrôler la distribution de taille des particules de phase 211 présentes dans le liquide péritectique pour faciliter la solidification de la phase 123. Or les mécanismes impliqués dans la formation des précipités 211 à la fusion sont encore mal identifiés. Le chapitre 4 sera consacré à la fusion péritectique de 123 et à la formation des précipités 211.

2-1-3 Le champ primaire de cristallisation de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$ (123)

La figure 2-3 représente le champ primaire de cristallisation de 123 d'après Krabbes et al [2.6]. Il est délimité par les points P1-P3, p1-e1 et P3-e1. Les flèches sur les courbes représentent les températures décroissantes.

Le champ primaire de cristallisation de 123 est très éloigné de la composition 123 et se trouve encadré par les phases CuO, $BaCuO_2$ et 211.

2-2 PROCESSUS DE SOLIDIFICATION DANS LES SYSTÈMES PÉRITECTIQUES EN GÉNÉRAL

La réaction péritectique à été très peu étudiée par les métallurgistes. L'étude des systèmes péritectiques s'est développée dans les années 1970 notamment grâce aux travaux de D. St John et L. M. Hogan [2.10 - 2.13].

2-2-1 Réaction péritectique et transformation péritectique

La figure 2-4 représente le diagramme de phases d'un système péritectique hypothétique. D'après la définition, classique la solidification péritectique d'un alliage commence par la précipitation de la phase solide primaire β, puis au cours du refroidissement, la phase secondaire α se forme par deux processus distincts, la réaction péritectique et la transformation péritectique:

a) <u>Réaction péritectique:</u>

Cette étape nécessite que les trois phases L, β et α soient en contact de manière à ce que le liquide puisse réagir avec la phase primaire pour former la phase secondaire α.

$$L + \beta \rightarrow \alpha$$

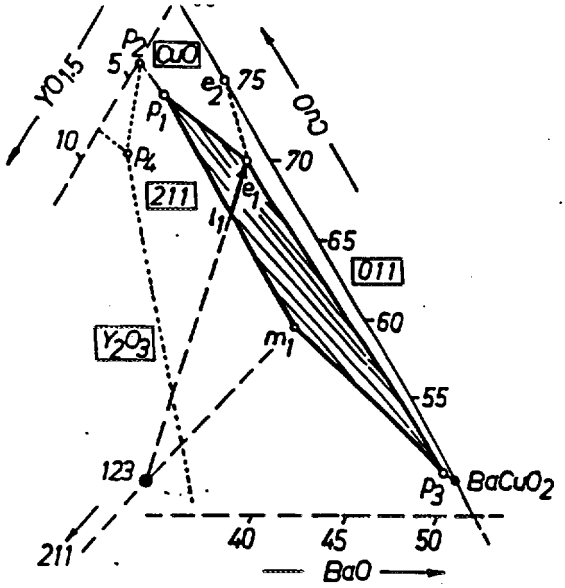
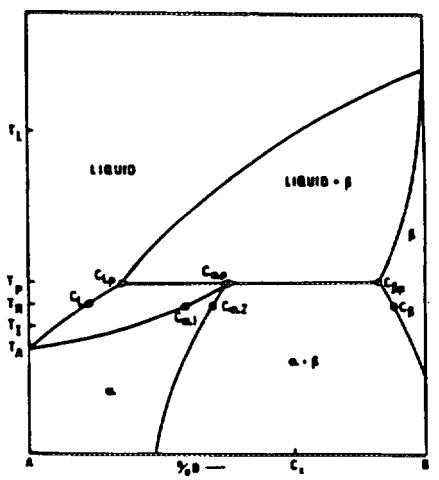


Figure 2-3: Projection des surfaces du liquidus indiquant le champ primaire de cristallisation de la phase solide $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (zone hachurée) [2.6].



Type I

Figure 2-4: Diagramme de phases d'un système péritectique hypothétique [2.10].

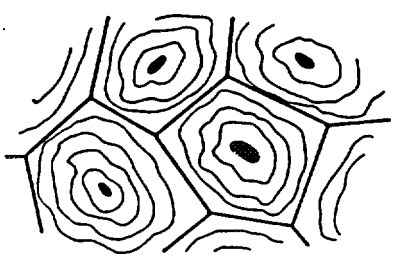


Figure 2-5: Microstructure classique d'un système péritectique au cours de la transformation péritectique [2.14].

b) Transformation péritectique:

Une fois la phase primaire enrobée d'une couche de la phase secondaire alpha, la transformation péritectique commence. Les atomes de phase β diffusent à travers la couche solide α qui s'épaissit. Ce processus est donc contrôlé par la diffusion en phase solide (voire figure 2-5).

La réaction péritectique a lieu à Tp tandis que la transformation péritectique apparaît en dessous de Tp. En ce qui concerne cette dernière, les temps ne sont pas assez longs dans les expériences classiques de solidification pour permettre une recombinaison totale. Après solidification, les matériaux présentent une structure constituée de précipités primaires dans une matrice de phase secondaire. Étant donné le très faible effet de la réaction péritectique sur le développement de la microstructure, les recherches ont plutôt été focalisées sur la transformation péritectique [2.15].

En pratique la solidification péritectique est plus compliquée en raison de facteurs thermodynamiques et de structure cristalline. John et al. [2.11] ont trouvé trois modes de solidification différents, résumés dans le tableau 2-3.

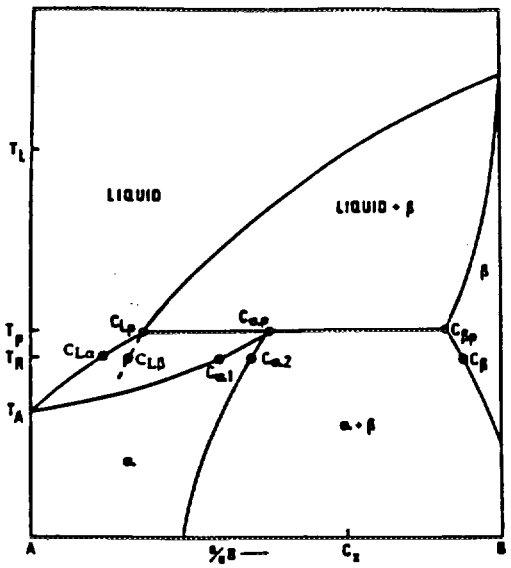
	Mode	Formulation	Température
1	Réaction péritectique	$L + \beta \rightarrow \alpha$	Tp
2	Réaction séparée	$L \rightarrow \alpha + L'$	> ou < Tp
3	Transformation péritectique	$\beta \rightarrow \alpha + \{B\}$ $\{B\} + L = \alpha$	< Tp

Tableau 2-3: trois modes de solidification différents
Ou {B} représente les atomes du composé B qui diffusent à travers l'enveloppe péritectique et L' représente un liquide riche en B.

Il existe un troisième mode de solidification qui concurrence la réaction péritectique et la transformation péritectique qui est la cristallisation de la phase α directement à partir du liquide. On appelle cela la réaction séparée. A partir du diagramme de phases hypothétique de la figure 2-6 elle peut être décrite comme suit:

$$\text{Liquide } (C_{L\beta}) = \alpha\ (C_{\alpha L}) + \text{Liquide'}\ (C_{L\alpha})$$

A Tp le liquide a la composition C_{LP} qui est en équilibre avec β et α. Il n'y a pas de force motrice pour la formation de α. Pourtant au fur et à mesure que la



a)

Figure 2-6: Diagramme de phases hypothétique avec liquidus métastable pour décrire la réaction péritectique [2.11].

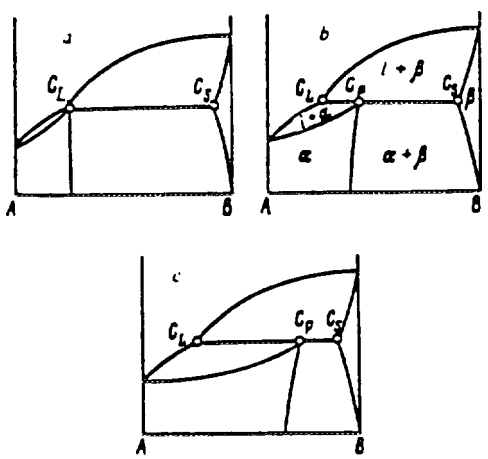


Figure 2-7: Diagramme de phases hypothétique avec équilibre péritectique a) Q=0, b) Q<1, c) Q>1.

température diminue et que la composition du liquide suit le liquidus métastable β, une force motrice pour la cristallisation de la phase α est générée. Ainsi en dessous de Tp la phase α peut se former directement à partir du liquide.

Galushko [2.16, 2.17] a établi une classification des systèmes péritectiques en fonction des modes possibles de solidification. Il définit un coefficient $Q= (C_p-C_L) / (C_s-C_p)$ qui indique le mode de solidification le plus probable pour un système donné (figure 2-7). Lorsque Q est plus petit que 1, c'est à dire lorsque Cp est proche de C_L, la diffusion pour la croissance cristalline de la phase péritectique est favorisée. De plus la composition du liquide devrait favoriser la nucléation et la croissance du cristal péritectique à partir du liquide même pour une très légère surfusion du liquide en dessous de Tp.

Donc dans les systèmes péritectiques où la différence C_p-C_L est petite, le processus dominant est la réaction séparée, tandis que dans les systèmes où Cp est très différent de C_L, la réaction péritectique prédomine.

Il est évident qu'une parfaite correspondance de structure cristalline entre la phase primaire et la phase secondaire va favoriser la réaction péritectique dans la mesure où la phase primaire sert de substrat. Ces résultats sont résumés dans le tableau 2-4.

	Mode de solidification	Lieu de formation de la phase α	Correspondance cristallographique entre α et β	$Q = (C_p - C_L)/(C_s - C_p)$
A	Réaction péritectique	Sur la surface de la phase β	Forte	>1
B	Réaction séparée	A partir du liquide	Faible	<1

Tableau 2-4: Modes de solidification possibles dans un système péritectique

2-2-2 Cinétique de la transformation péritectique

La transformation péritectique se fait par diffusion à travers l'enveloppe péritectique tandis que la température - inférieure à Tp - décroît. A une température Tr donnée (figure 2-4) l'enveloppe α va séparer la phase β de composition C_β du liquide de composition C_L mais à travers l'épaisseur Δx la composition de l'enveloppe va varier de $C_{\alpha 1}$ à $C_{\alpha 2}$. La diffusion de la phase β à travers l'enveloppe est assistée par un gradient de concentration $(C_{\alpha 1}-C_{\alpha 2})/\Delta x$ dont l'importance dépend des pentes des lignes contenant $C_{\alpha 1}$ et $C_{\alpha 2}$.

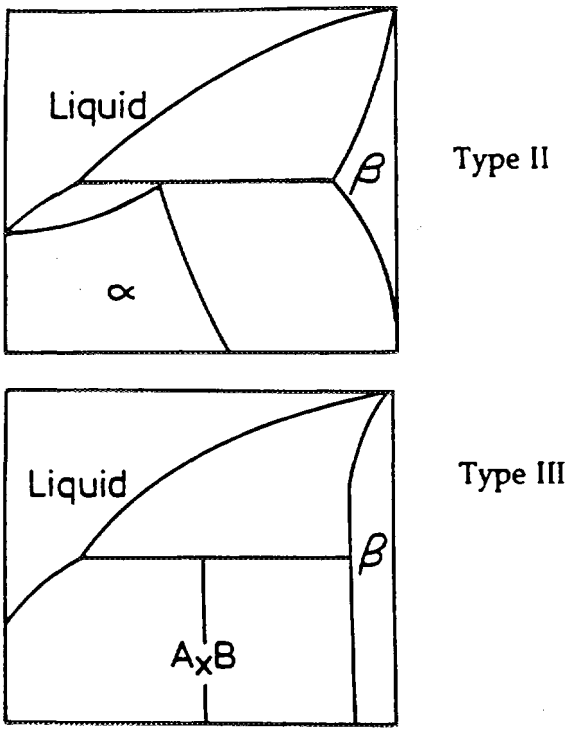


Figure 2-8: Systèmes péritectiques de type II et III.

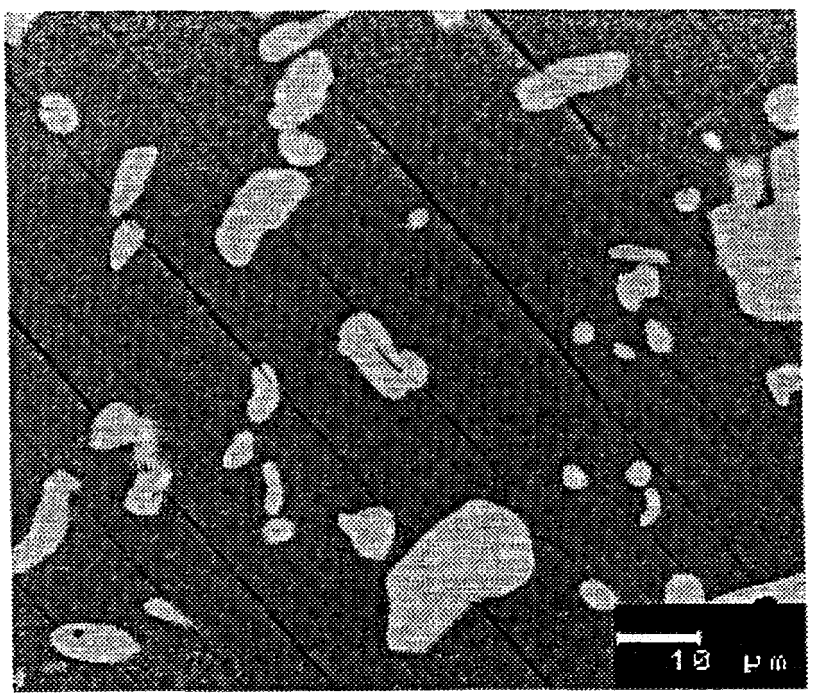


Figure 2-9: Microstructure typique d'un échantillon YBCO synthétisé par solidification lente. Gris: plaquettes 123, blanc: précipités 211 et lignes noires: strates de phases secondaires.

L'étude de la cinétique de la transformation péritectique à été étudié par Wagner et al. [2.18] ainsi que John et al. [2.10]. Nous ne rapporterons ici que le résultat final qui permet d'exprimer l'évolution de l'épaisseur de la couche péritectique en fonction du temps et des paramètres thermo-physiques du système:

$$\Delta x^2/2t = \gamma (C_{\alpha 2} - C_{\alpha 1}) D^{\alpha}$$

ou γ ne dépend que de la forme du diagramme de phases

$$\gamma = (C_{\beta} - C_L) / (C_{\alpha} - C_L)(C_{\beta} - C_{\alpha})$$

Si l'on considère le rapport $\Delta x^2/2t$ on peut alors diviser les systèmes péritectiques en trois types suivant les pentes du solidus α et la ligne qui sépare la zone α de la zone $\alpha + \beta$. Dans le cas des type I (figure 2-4) ces deux pentes sont positives tandis que pour les types II (figure 2-8) les deux pentes ont un signe opposé. Dans les systèmes de type III (figure 2-8) le produit péritectique a une composition fixe (composé intermétallique).

Du fait de l'augmentation de la différence $C_{\alpha 2}$ - $C_{\alpha 1}$ lorsque la température décroît dans les systèmes de type II, la transformation tend à être complète. Par contre la transformation sera moins complète dans les systèmes de type I pour les mêmes raisons. Dans le cas des systèmes de type III, la différence $C_{\alpha 2}$ - $C_{\alpha 1}$ est quasi nulle et donc la vitesse de croissance est quasi nulle. Il est extrêmement difficile pour les atomes B de diffuser à travers un composé intermétallique de composition constante.

2-3 MÉCANISME DE GERMINATION ET CROISSANCE DE LA PHASE 123

La microstructure observée sur des échantillons synthétisés par solidification lente est très différente de la microstructure typique résultant d'une réaction puis d'une transformation péritectique (figure 2-9).

Au lieu de petits grains d'orientation aléatoire (due à la germination multiple sur les précipités de phase primaire 211) les grains 123 sont étendus (de l'ordre du cm) suivant la direction des plans (a, b). Ces grains sont empilés suivant l'axe c et sont séparés par des joints de très faible désorientation formant ainsi des monodomaines orientés. De plus à cause de la recombinaison péritectique incomplète, des précipités 211 sont distribués dans ces monodomaines orientés.

Si l'on considère la coupe pseudo-binaire de la figure 2-2, le diagramme de phases du système YBCO est du type III et $Q < 1$ ($Q \approx 0{,}26$). La composition de la

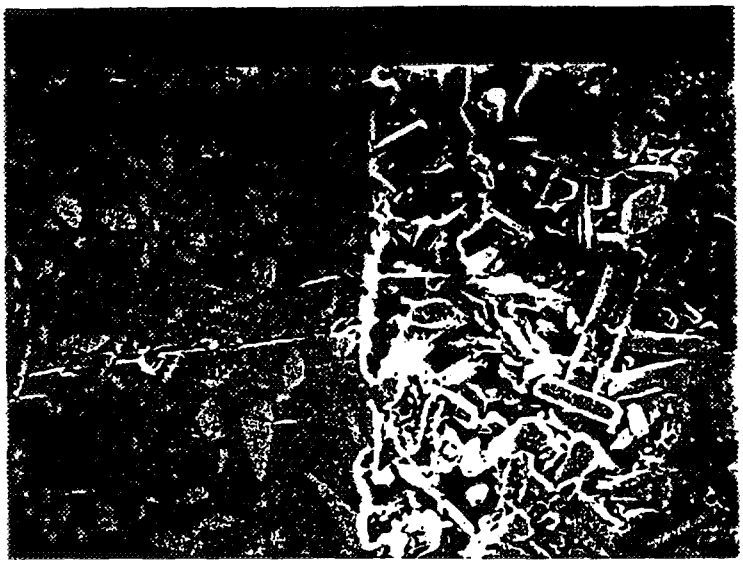


Figure 2-10: Précipité 211 au travers d'une interface solide-liquide trempée.

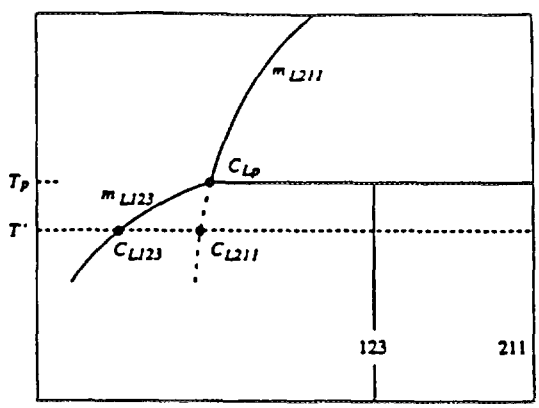


Figure 2-11: Liquidus métastable à la température T' [2.20].

phase 123 étant fixe, la transformation en phase solide de 211 en 123 est théoriquement extrêmement difficile (voire impossible) car la constante de vitesse de transformation $\Delta x/2t$ est égale à zéro. De plus il n'y a pas de correspondance entre les structures cristallographiques des deux phases [2.19] ce qui ne favorise pas la germination de la phase secondaire 123 sur la phase primaire 211 [2.20, 2.21]. La phase 123 ne nuclée pas sur chacun des précipités 211 mais germe directement dans le liquide comme le prouve encore l'observation de précipités 211 au travers d'une interface solide/liquide trempée (figure 2-10).

Dans le cas de YBCO la solidification est donc du type réaction séparée et se produit simultanément par dissolution des particules 211 dans le liquide péritectique et germination du cristal 123 (nucléation de 123 à partir du liquide). La phase 123 ne peut germer à la température péritectique car une force motrice (surfusion) est nécessaire à la germination. Si l'on suppose que la germination a lieu à une température donnée T', on peut trouver la composition de l'équilibre métastable entre le liquide et 211 en extrapolant le liquidus jusqu'à cette température (figure 2-11).

A température de germination T', la composition du liquide métastable en équilibre avec 211 est C_{L211}. Étant donnée la sursaturation, la phase 123 germe et provoque un changement de composition du liquide qui se décale vers C_{L123} composition d'équilibre du liquide avec la phase 123. La phase 211 étant en équilibre avec le liquide, les précipités vont se dissoudre pour ramener la composition du liquide à C_{L211} [2.20]. Ce type de mécanisme a été proposé pour des alliages métalliques Al-Mn [2.22] et Pb-Bi [2.23] où la phase solide primaire n'est pas un site de nucléation préférentiel pour la phase péritectique.

Les particules 211 devant le front de solidification vont se dissoudre jusqu'à ce qu'elles soient piégées par le cristal 123. Étant donnée la très faible solubilité de l'yttrium dans le liquide péritectique (de l'ordre de 2% molaire [2.24]) le facteur limitant la croissance continue de la phase 123 est la dissolution des particules 211 - qui sont des sources d'yttrium - et la diffusion de cette espèce chimique vers l'interface de croissance.

La microstructure de ces pseudo-monodomaines orientés constitués par un empilement de plaquettes s'explique par la grande anisotropie de croissance cristalline de la phase 123. Les expériences de croissance en flux montrent bien qu'un monocristal 123 croît plus rapidement dans la direction [110] que dans la direction [001] [2.25]. Sur la figure 2-12 nous avons schématisé les différentes étapes décrivant le développement de cette microstructure. Après apparition d'un germe 123, la croissance rapide suivant la direction des plans (a, b) va permettre la consommation des espèces chimiques en

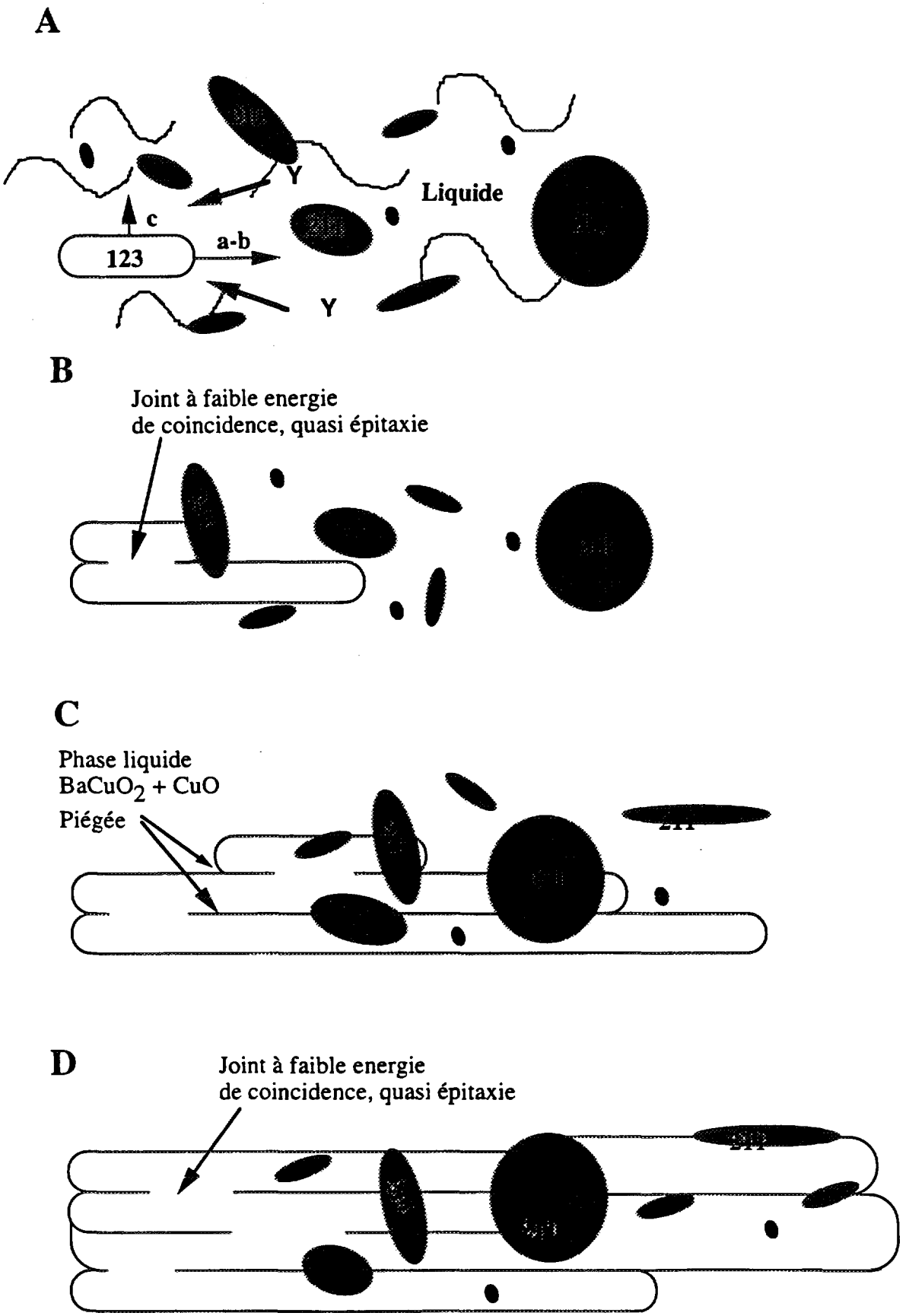


Figure 2-12: Principe de la nucléation sympathique.

sursaturation devant le front de croissance. La sursaturation dans la direction c reste très forte étant donnée la très faible vitesse de croissance dans cette direction. Cette sursaturation d'atomes de soluté accumulée va favoriser la germination d'un nouveau grain 123 en épitaxie sur la face (001) du grain déjà existant. Après nucléation du nouveau grain en épitaxie sur le précédent, la croissance conjuguée des deux grains parallèlement à la direction (a, b) entraîne le piégeage entre les grains d'une très faible proportion de phase liquide. Cette phase riche en Ba et en Cu définit entre les plaquettes 123 ce qu'on appelle les strates de phase secondaire.

Ce processus de solidification s'appelle la nucléation sympathique [2.62, 2.63] et se répète jusqu'à ce que la sursaturation ne soit plus suffisante ou que la croissance soit empêchée par des obstacles. La vitesse de croissance de la phase 123 étant plus grande que la vitesse de dissolution des précipités 211, ces particules sont des obstacles pour la croissance de la structure orientée. Schmitz et al. [2.26] proposent un modèle de croissance qui considère la formation de ponts de phase 123 entre le front de solidification et les particules 211 voisines ainsi que la possibilité d'une réaction péritectique locale. A partir de ce modèle Schmitz et al. concluent que l'épaisseur des plaquettes 123 est proportionnelle au diamètre moyen des particules (figure 2-13).

Les joints de grains entre plaquettes 123 sont en général des joints à très faible énergie de coïncidence [2.27]. Ici, la configuration d'énergie la plus faible est évidemment la parfaite coïncidence des axes a et b entre chaque grain. Les études en MET confirment cette configuration [2.28]. Toutefois des observations sur cristaux synthétisés par croissance en flux indiquent l'existence d'orientations particulières de faible énergie [2.29].

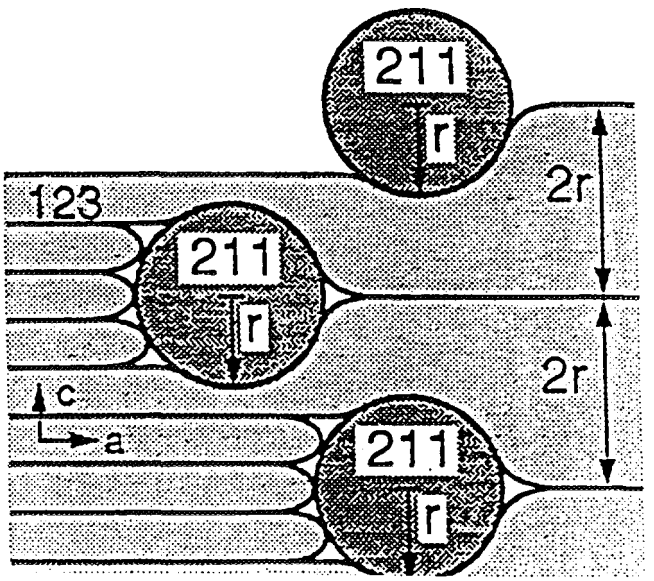


Figure 2-13: L'épaisseur des plaquettes 123 est proportionnelle au diamètre moyen des particules d'après [2.26]

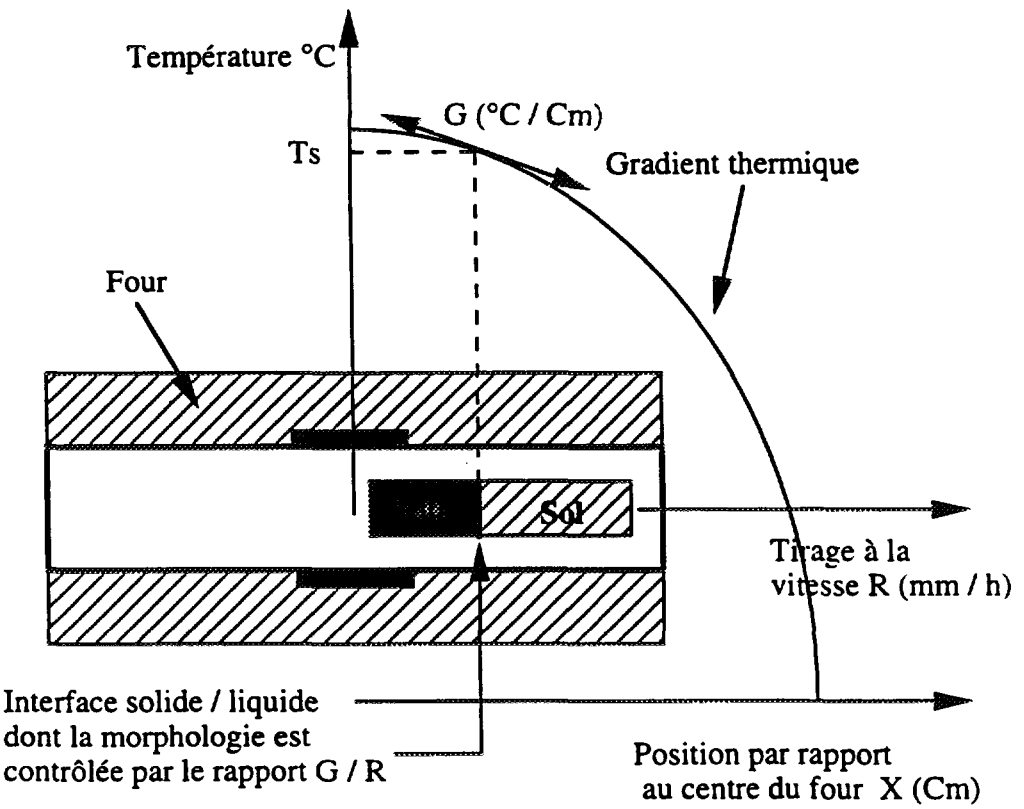


Figure 2-14:Principe de la solidification dirigée

2-4 REVUE DES MÉTHODES DE SYNTHÈSE POUR L'OBTENTION DE MATÉRIAUX TEXTURÉS

Pour des applications à courant critique fort, il est nécessaire de produire des grains de grandes dimensions, uniformément alignés sur toute la longueur des échantillons. Ceci afin de limiter les jonctions faibles que constituent les joints de grains et imposer le transport du courant parallèlement aux plans (a, b) de la structure cristalline. L'alignement des plans (a, b) des grains parallèlement à l'axe de l'échantillon est d'autant plus indispensable que les monodomaines sont constitués de plaquettes supraconductrices séparées par des joints de grains parallèles aux plans (a, b).

Les différentes techniques de solidification dirigée peuvent en principe produire de tels matériaux car elles permettent de contrôler la localisation des premier germes et limitent la germination multiple. Toutefois nous verrons que le contrôle de l'orientation des plans (a, b) des grains parallèlement à l'axe de l'échantillon reste un problème.

Parallèlement des techniques ont été développées pour contrôler la distribution de taille des précipités piégés dans la matrice afin de favoriser la croissance cristalline de la phase 123 et d'optimiser les propriétés physiques du matériau.

Nous distinguons donc les méthodes développées dans le but d'imposer la croissance orientée de grains de grandes dimensions (solidification dirigée, zone fondue...) de celles développées pour modifier la distribution de taille des précipités de phase 211 piégés dans le cristal supraconducteur (QMG, MPMG ...).

2-4-1 Méthodes de synthèse pour l'obtention de cristaux orientés de grandes dimensions

Solidification dirigée (Unidirectional solidification)

La solidification dirigée - aussi appelée méthode de Bridgman - est une technique couramment utilisée en métallurgie pour la synthèse de monocristaux d'orientation prédéterminée [2.30]. Théoriquement, le refroidissement très lent dans un gradient thermique permet d'une part de conserver un seul germe puisqu'il favorise la croissance au détriment de la germination, et d'autre part de sélectionner une direction de croissance privilégiée. La vitesse de croissance d'un cristal est plus rapide dans la direction perpendiculaire aux plans les plus denses. La structure anisotrope de la maille cristalline confère à YBCO une croissance rapide selon la direction des plans (a, b), ce qui est confirmé expérimentalement par frittage sous contrainte [2.31] ou croissance en flux [2.25]. Le rapport des vitesses de croissance suivant la direction des plans (a, b) et suivant la direction c est supérieur à 5 dans le cas de la croissance en flux de monocristaux.

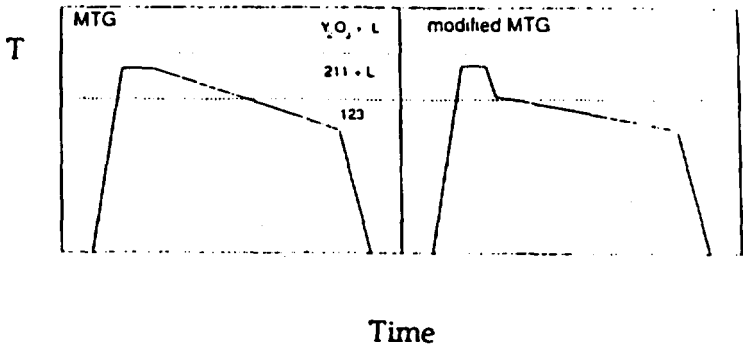


Figure 2-15 a et b: Cycles thermiques pour MTG et cycle modifié.

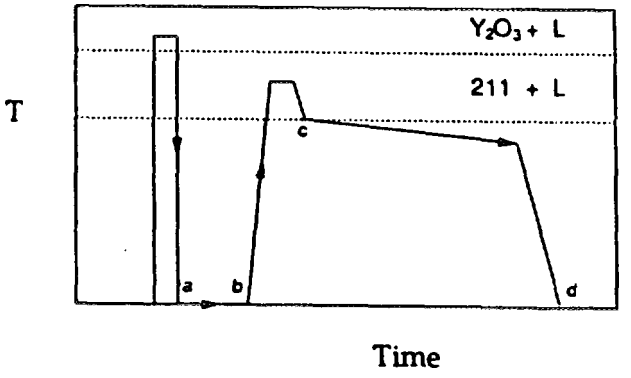


Figure 2-16: Principe du procédé MPMG.

L'échantillon fondu dans sa totalité est refroidi lentement par tirage dans un gradient thermique, après formation d'un germe une interface solide/liquide se forme. C'est la combinaison du gradient de température G (°C/mm) et de la vitesse de tirage R (mm/h) qui contrôle la morphologie de l'interface et donc les conditions de croissance cristalline (figure 2-14). De plus cette méthode permet facilement de tremper des interfaces solide/liquide ce qui présente un grand intérêt pour la compréhension des mécanismes de croissance.

S. Jin et al [2.32, 2.33] ont adapté cette méthode à YBCO et l'on intitulée "Melt Textured Growth" (MTG). Le précurseur constitué de poudres compactées sous forme de barreau est fritté vers 950°C sous oxygène. Porté au dessus de la température de fusion péritectique, l'échantillon est ensuite tiré dans un gradient thermique. La croissance cristalline de YBCO est stable et le front de solidification est plan pour un produit G.R de l'ordre de 1°C/h [2.21, 2.34, 2.35].

Solidification dans un gradient de température
(Temperature gradient control growth)

Cette méthode constitue une variante de la solidification dirigée. Elle consiste à placer l'échantillon immobile dans un gradient de température. C'est le refroidissement lent imposé par le four qui va faire se déplacer le front de solidification.

Sur la figure 2-15 sont tracés les principaux cycles thermiques rencontrés dans la littérature. Généralement l'échantillon est maintenu à 1050°C pendant deux heures puis il est refroidi lentement à raison de quelques degrés par heure dans un gradient thermique de l'ordre de 50°/Cm [2.36, 2.37, 2.38]. Des grains de dimensions plus grandes et présentant une porosité plus faible ont été obtenus par application d'une température maximale proche de 1200°C pendant quelques minutes (figure 2-15 a) . Mais la perte de liquide, les réactions avec le support et la croissance des particules de phase 211 dans le liquide péritectique ont conduit à modifier le cycle thermique. Après avoir été maintenu quelques minutes à une température proche de 1200°C, l'échantillon est rapidement refroidi à la température péritectique de 123 puis lentement cristallisé. Ce traitement thermique illustré figure 2-15 b, permet de réduire la porosité et la taille des précipités 211 piégés dans le cristal 123. Enfin la connectivité des grains supraconducteurs est énormément améliorée.

Zone fondue (Zone melt method)

Variante de la méthode MTG elle a été développée par Mc Ginn et al. [2.39, 2.40]. Contrairement à la solidification dirigée, une source chaude sur une zone étroite

est déplacée sur l'échantillon. Différentes sources de chaleur ont été employées, pour monter à des températures élevées, parmi lesquelles: infrarouge [2.41], laser [2.42] et résistance [2.43]. Habituellement, le gradient de température au niveau de l'interface de solidification est de l'ordre de 5°C/mm et la zone fondue se déplace à une vitesse continue de 1 à 5 mm/h.

Cette technique favorise une croissance cristalline plus stable en évitant les vibrations causées par le déplacement de l'échantillon. D'autre part comme nous le verrons plus tard, elle présente l'avantage de ne pas maintenir la totalité de l'échantillon dans l'état fondu. Ceci évite la croissance des précipités dans le liquide péritectique au cours du processus de solidification. Enfin la méthode de zone fondue se pratique verticalement ce qui évite tout contact avec un support d'échantillon. Mc Ginn et al. [2.39, 2.40], Cima et al [2.21] ainsi que Pellerin et al [2.44] ont étudié le développement de la microstructure en fonction des paramètres expérimentaux pour différentes sources de chaleur.

Solidification isotherme

Cette méthode développée par Pollard et al. [2.45] pour produire des cristaux YBCO de grandes dimensions est la plus simple des méthodes utilisant la fusion puis la solidification péritectique puisqu'elle ne nécessite ni gradient de température ni système de tirage. Le précurseur constitué de poudre compactée puis frittée est placé dans un four horizontal dont la zone chaude isotherme est très large. L'échantillon placé sur des barrettes d'alumine est porté au dessus de la température de fusion à 1040°C puis refroidi et maintenu à différentes températures pendant 48 heures. La microstructure change avec les températures fixées, la taille des grains (orientés de façon aléatoire) augmente lorsque la température varie de 960°C à 985°C. A cette dernière température les grains atteignent des tailles supérieures au mm.

Utilisation d'un germe (seeding)

Les méthodes de solidification dirigée et zone fondue couramment appelées MTG permettent la synthèse de monodomaines texturés de grandes dimensions. Toutefois, même si les problèmes liés aux jonctions faibles et à la texture des grains sont en partie résolus, les dimensions des monodomaines ne sont pas illimitées et l'orientation des plans (a, b) des grains par rapport au grand axe de l'échantillon reste aléatoire et non reproductible.

Il a été découvert récemment que certains matériaux tels que des poudres Y_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3 et des monocristaux MgO pouvaient servir de site de nucléation à la phase 123 [2.46]. Chen et al. ont montré [2.47] qu'une couche de $Ba_6Y_2Al_4O_{15}$ se

forme à la surface de particules Al_2O_3 introduites dans le précurseur de départ. Selon ces auteurs, la phase 123 germe à la surface de cette couche. Pour contrôler la direction de croissance, on peut utiliser un germe dont les paramètres de maille sont proches de ceux de YBCO et dont la température de fusion est supérieure. Il a été montré que SmBaCuO ou NdBaCuO peuvent servir de germe pour YBCO [2.48]. La germination en quasi épitaxie sur une face prédéterminée du germe permet d'imposer une direction de croissance au cristal. Afin de synthétiser des grains orientés de grande dimension, Salama et al. [2.49, 2.50] ont développé une méthode de solidification dirigée avec application d'un germe de SmBaCuO. Des monodomaines de 4x8 mm^2 de section et 55 mm de longueur présentant des plans (a, b) parallèles à l'axe de l'échantillon ont été synthétisés par cette technique.

Solidification sous champ magnétique

Cette méthode qui consiste à appliquer un champ magnétique intense au cours de la germination et de la solidification pour contrôler la texture de YBCO a essentiellement été développée par P. de Rango [2.51] et l'équipe du MATFORMAG-CNRS à Grenoble. Étant donnée l'anisotropie de susceptibilité magnétique de la phase $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ aux températures de germination, les germes apparus dans le liquide au cours du refroidissement sont soumis à un couple qui tend à orienter leur axe c parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué. P. de Rango et al. ont ainsi synthétisé des pastilles polycristallines texturées.

2-4-2 Méthodes de synthèse développées pour modifier la distribution de taille des précipités péritectiques 211

Une distribution homogène de petits précipités 211 dans le liquide péritectique est importante pour trois raisons:

Primo une telle distribution permet de limiter la porosité et la densité de fissures dans les matériaux solidifiés [2.52]. Deusio, cela devrait théoriquement favoriser la croissance du cristal 123 et permettre l'augmentation des vitesses de tirage et la taille des grains [2.21]. Tertio, l'interface 123/211 génère des défauts qui sont probablement des centres d'ancrage pour les vortex. Pour une fraction volumique donnée, plus les particules sont petites plus la surface d'interface est grande et provoque une augmentation de Jc [2.53, 2.54].

Afin de diminuer la taille et homogénéiser la distribution des précipités, Murakami et al. [2.55, 2.56] ont développé deux procédés que l'on nomme "Quench Melt Growth" (QMG) et Melt Powder Melt Growth" (MPMG). Le procédé MPMG consiste à placer l'échantillon dans un creuset en platine et à le porter rapidement à

1450° où il se décompose en Y_2O_3 + Liquide. L'échantillon est alors trempé puis broyé en une poudre fine. Cette poudre qui contient des particules Y_2O_3 très fines et distribuées de manière homogène est rapidement chauffée jusqu'à 1100°C sous air et maintenue à cette température 30 minutes à une heure. A cette température qui correspond au domaine d'équilibre 211 + liquide, des précipités 211 apparaissent par germination sur les particules Y_2O_3 (figure 2-16).

L'échantillon est alors rapidement refroidi jusqu'à 1000°C, puis lentement refroidi à une vitesse de 1-5°/h jusqu'à 950°C. La méthode QMG est identique au procédé MPMG excepté la phase de broyage du liquide trempé avant formation des particules 211 à 1100°C. Considérant qu'une partie des précipités 211 est piégée dans le cristal, la composition initiale peut être modifiée (Y : Ba : Cu = 1,6 : 2,3 : 3,3) de façon à augmenter la fraction volumique et le nombre de particules 211 piégées dans la matrice. La microstructure des échantillons élaborés par les procédés QMG et MPMG consiste en une distribution homogène de petits précipités sphériques de taille moyenne 2 µm (de 10 à 20 µm dans le cas des méthodes classiques) et dont la fraction volumique totale dépend de la stoechiométrie initiale.

Des résultats semblables sont obtenus par les méthodes PMP [2.57] et SLMG [2.58]. Celles ci utilisent des mélanges de Y_2O_3, $BaCuO_2$ et CuO ou $Y_2Ba_1Cu_1O_5$, $BaCuO_2$ et CuO qui permettent d'éviter la trempe nécessaire au cours des procédés MPMG et QMG.

Afin de réduire le déficit en yttrium induit par le piégeage des précipités dans la matrice, on peut ajouter des particules 211 propéritectiques à la poudre de stoechiométrie 123. Une telle composition produit des précipités 211 plus petits que lorsque le précurseur initial est 123 [2.59]. La diminution de la taille des précipités serait due à l'augmentation du nombre de site de germination hétérogène pour la formation des précipités péritectiques lors de la décomposition de la phase 123.

En 1991 Ogawa et al [2.60] ont découvert que des petites quantités de platine sont présentes dans les échantillons lorsque des creusets en platine sont utilisés pour fondre et tremper les mélanges de poudres. L'observation dans ces échantillons de très petites particules 211 a vite été corrélée à la présence de cette espèce chimique. Ainsi l'addition de 0,5% en poids de platine à la composition initiale 123 permet de générer des distributions de particules 211 de taille moyenne 1µm dispersées de manière homogène dans la matrice. La réduction de la taille des précipités s'expliquerait par la modification du processus de germination et/ou l'inhibition des mécanismes de croissance des précipités dans le liquide péritectique [2.61].

Des effets semblables sont obtenus par addition de CeO [2.64], ou de $BaSnO_3$ [2.65, 2.66].

2-5 SOLIDIFICATION DIRIGÉE

2-5-1 Quelques rappels théoriques de base

2-5-1-1 Interface solide/liquide

L'étude de la croissance cristalline nécessite de s'intéresser à la nature de l'interface entre le solide croissant et le liquide. La structure et la forme de cette interface influencent les caractéristiques microstructurales ainsi que le nombre et la distribution des défauts dans le solide. La nature de l'interface induit aussi des effets sur les changements chimiques et thermiques dans le liquide adjacent et l'interaction entre ces effets peut modifier le mode de croissance cristalline.

L'interface - définie comme la limite entre le solide et liquide - est dite lisse lorsque la limite est plane, et rugueuse lorsque la limite n'est pas bien définie et s'étend sur plusieurs couches atomiques. Partant d'un front plan à l'échelle atomique et ajoutant des atomes de manière aléatoire Jackson [2.67] a tenté d'examiner les configurations d'équilibre d'une interface solide en contact avec un liquide. La variation d'énergie libre de surface ΔFs est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta Fs/NkT_m = \alpha \; x\,(1-x) + x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)$$

où N est le nombre de sites possibles à l'interface, k la constante de Boltzmann, T_m la température d'équilibre de fusion, x la fraction de site occupés, $\alpha = L_m.\eta / k.Tm$ avec L_m chaleur latente de solidification et η est un facteur cristallographique. Le facteur α est une mesure de l'énergie totale de liaison qui lie un atome dans une couche parallèle à la face plane à d'autre atomes dans la couche. α dépend de la nature du matériau et de la phase à partir de laquelle celui-ci est synthétisé. L'étude de la variation de l'énergie de surface en fonction de la fraction de sites occupés suivant la valeur de α mène à distinguer deux types d'interfaces [2.68]. Tout d'abord lorsque $\alpha \leq 2$ l'interface a une énergie de surface minimum lorsque la moitié des sites sont occupés. D'autre part lorsque $\alpha \geq 5$ l'énergie de surface est minimale lorsque seul quelques sites sont occupés ou inoccupés. Le premier type d'interface est rugueux, l'autre est lisse ou facetté. La plupart des métaux présentent un $\alpha \leq 2$ et l'interface se développe avec une structure rugueuse dont la position est approximativement déterminée par une isotherme inférieure à T_m. Les matériaux inorganiques et une partie des matériaux organiques ont un $\alpha \geq 5$ et dans ce cas le germe présente rapidement des facettes cristallographiques. Un petit groupe de matériaux possèdent un α compris entre 2 et 5 pour différentes

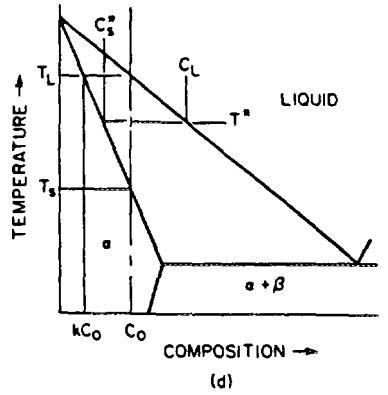


Figure 2-17: Diagramme de phases et coefficient de partition.

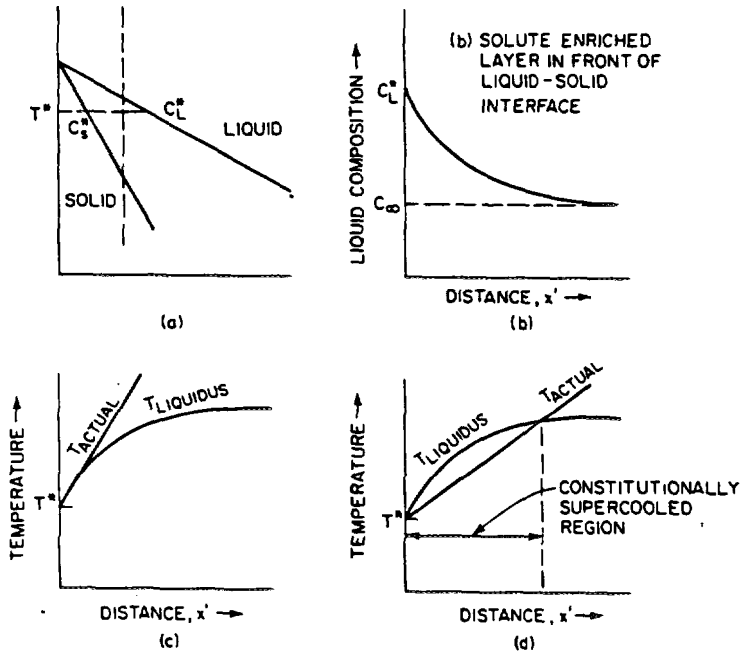


Figure 2-18 a, b, c et d: Surfusion constitutionnelle.

faces. Dans ce cas le comportement est plus complexe et souvent une croissance mixte advient.

2-5-1-2 Redistribution des espèces chimiques au cours de la croissance

Lors de la solidification une redistribution des espèces chimique s'opère. Cela peut avoir pour conséquence de modifier la morphologie de l'interface ou mener à la ségrégation de soluté et la précipitation de phases non désirées, autant à l'échelle microscopique que macroscopique. Au premier stade de la croissance d'un alliage de composition C_0 et de coefficient de partition $k < 1$, il est clair au vu du diagramme de phases que le premier solide à se former aura la composition $C_0 k$. Étant donné que $k < 1$ lorsque l'on abaisse la température il y a une légère augmentation locale de la concentration de soluté dans le liquide.

Suivant la redistribution du soluté dans le liquide devant le front de solidification on peut considérer trois cas:

1- Le soluté se disperse dans le liquide par diffusion seulement
2- La présence de convection uniformise la composition du liquide
3- Cas intermédiaire où le soluté est redistribué par diffusion et convection.

Pour traiter le problème d'une interface statique solide/liquide, on utilise la seconde loi de Fick

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D\frac{\delta^2 C}{\delta x^2},$$

Lorsque l'interface se déplace à une vitesse $R = \frac{\delta x}{\delta t}$ l'augmentation de la concentration est donnée par $\frac{\delta C}{\delta t} = R\frac{\delta C}{\delta x}$, soit, indépendamment du temps:

$$R \cdot \frac{\delta C}{\delta x} - D \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} = 0$$

Cette dernière équation exprime un état dans lequel la diffusion est stable et le déplacement de l'interface est égal à la vitesse de précipitation du soluté et à la vitesse de diffusion du soluté.

La redistribution du soluté C dans le liquide est donnée par une solution de cette équation différentielle dont les constantes sont déterminées par les conditions aux limites $x = 0$, $C = \frac{C_0}{k_0}$ et $x = \infty$, $C = C_0$.

On a alors:

$$C = C_0\left\{1 + \frac{(1-k_0)}{k_0}\exp\left(-\frac{Rx}{D}\right)\right\}$$

Dans les cas 1 et 3 une couche interfaciale enrichie en soluté se développe graduellement. Dans le cas 3 cette couche a une épaisseur δ liée aux distances de diffusion. En dehors de cette zone la composition du liquide est maintenue uniforme par convection.

2-5-1-3 Stabilité de l'interface et surfusion constitutionnelle

Nous venons de voir comment une couche riche en soluté peut se former dans le liquide devant un front de solidification plan. Nous allons voir maintenant comment cette variation de composition dans le liquide peut induire l'instabilité du front plan de solidification.

A l'aide du liquidus d'équilibre du diagramme de phases on peut tracer le profil de température en fonction de la distance à l'interface (figure 2-18 c) connaissant le profil de concentration du liquide (figure 2-18 b). Sur la figure 2-18 c on a tracé le gradient de température imposé. Si l'on est dans des conditions de front plan et que le solide est en équilibre avec le liquide, cette courbe doit passer par T^* à l'interface en $x = 0$. Ici l'interface est exactement à la température d'équilibre du liquidus et chaque point devant le front de solidification est à une température supérieure aux températures du liquidus. Ceci représente les conditions nécessaires pour un front plan stable. Si une instabilité provoque la formation d'une protubérance à l'interface, celle ci refond aussitôt. La figure 2-18 d représente le cas instable, ici les températures imposées sont inférieures aux températures d'équilibre du liquidus. Le liquide est donc surfondu et une protubérance à l'interface peut croître.

On appel cet état "surfusion constitutionnelle" pour signifier que la surfusion est due à une variation de la composition et non pas de la température [2.69].

Une analyse quantitative du problème mène Mullins et Sekerka [2.70] à proposer le critère suivant pour assurer la stabilité d'un front plan de solidification:

$$\frac{G_L}{R} \geq -m_L \cdot C_s^* \cdot \frac{(1-k)}{D_L}$$

Où G_L est le gradient de température, R est la vitesse de tirage, m_L est la pente du liquidus et k le coefficient de partition. C_S^* est la composition du solide au niveau de l'interface et D_L le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide.

Un faible rapport G_L/R provoque l'instabilité du liquide. Pour les interfaces rugueuses cette instabilité mène à des changements de morphologie plane en interface de type cellulaire et dendritique lorsque G_L/R décroît.

Pour les interfaces lisses cette instabilité donne lieu à la nucléation de nouveaux germes dans le liquide et empêche la croissance de grains de grandes dimensions.

2-5-2 Solidification dirigée de YBCO

2-5-2-1 Interface solide / liquide

Stabilité de l'interface

Comme nous l'avons vu plus haut c'est le rapport G_L/R du gradient de température G_L (°C/cm) sur la vitesse de tirage R (mm/hr) qui va déterminer la morphologie de l'interface. Les conditions pour obtenir un front de solidification plan ont été expérimentalement étudiées par différentes équipes.

Pour Izumi et al. [2.71] lorsque le rapport G_L/R est supérieur à 300° C h cm^{-2}, un front plan de solidification est maintenu. Au delà de cette valeur le front de solidification plan devient instable et des grains germent devant le front de solidification.

La solidification de fils de 2 mm de diamètre et de composition Y : Ba : Cu = 1,2 : 2,1 : 3,1 dans un gradient thermique G = 180°C/cm à 1000°C, montre que pour des valeurs de la vitesse de tirage R (mm/hr) supérieures à 3 mm/hr des inclusions de phase liquide sont piégées dans le cristal. De plus les pseudo-monodomaines sont plus gros dans le cas d'une vitesse de 1mm/hr.

Les expériences de Yao et al. [2.35] sur la solidification dirigée de fils de 2 mm de diamètre de composition 123 indiquent que pour un gradient thermique de 40°C/cm il faut une vitesse de tirage inférieure ou égale à 1mm/hr pour assurer une croissance stable de cristaux de grandes dimensions. Lorsque la vitesse de tirage est supérieure à 3 mm/hr des cristaux apparaissent dans le liquide devant l'interface solide/liquide. Pour une vitesse de tirage égale à 1mm/hr, l'utilisation de gradients thermique faibles entraîne la nucléation de cristaux dans le liquide devant une interface mal définie. Par ailleurs, un gradient thermique élevé (80°C/Cm) produit une température plus grande dans la partie liquide. La fluidité accrue du liquide va entraîner des pertes de liquide au niveau du support et augmenter la fraction volumique de particules dans le liquide.

Cima et al. [2.21] ont réalisé une série d'expériences de zone fondue sur des fils de 2 mm de diamètre et de composition 123. L'interface passe d'une morphologie plane facettée à une morphologie dendritique lorsque la vitesse de tirage dépasse 3,6 mm/hr pour un gradient thermique de 30°C/cm. La présence de phase liquide piégée dans le cristal est très rare lorsque des vitesses de tirage inférieures à 3,6 mm/hr sont imposées.

Il ressort de l'ensemble de ces travaux que la vitesse de tirage est le paramètre déterminant pour contrôler la morphologie de l'interface et assurer la croissance continue de cristaux de grandes dimensions.

Température de surfusion de l'interface solide/liquide

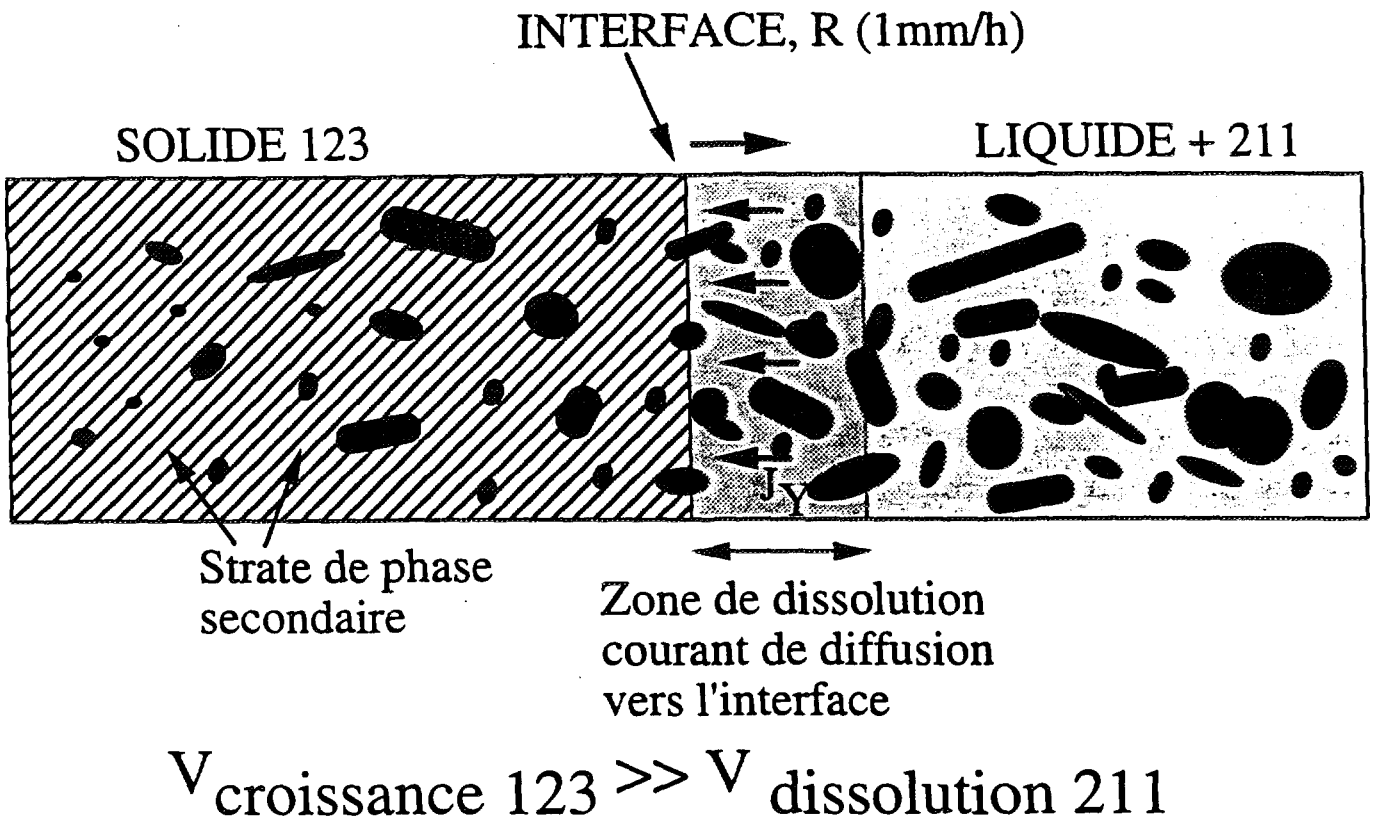
Que ce soit dans le cadre d'expériences de solidification dirigée ou de zone fondue, les expérimentateurs observent une surfusion de l'interface. Dans les expériences menée par Yao et al. [2.35], la température de l'interface décroît avec l'augmentation de la vitesse de tirage. Trempé après 15 mm de cristal formé, l'interface des échantillons passe de 940°C à 900°C lorsque la vitesse varie de 1 mm/hr à 10 mm/hr. Dans le cas des expériences en zone fondue de Cima et al. la température de l'interface plane passe de 1007°C à 967°C lorsque la vitesse de tirage augmente de 0,5 à 2 mm/h. Au delà de cette dernière valeur, le front devient cellulaire ou dendritique [2.21].

Morphologie de l'interface et directions de croissance cristalline

Dans la plupart des études pour des paramètres G et R imposant une croissance continue, la croissance cristalline s'opère par déplacement d'un front de solidification plan facetté. Cima et al. observent que les facettes des fronts de solidification sont souvent orientées à 45° par rapport au grand axe de l'échantillon. Des figures de pôles sur des sections transverses indiquent que les plans {103} sont perpendiculaires à la direction de croissance. Cette orientation peut être déviée jusqu'à 25°.

Ces observations contrastent avec la plupart des études publiées qui trouvent que la direction de croissance privilégiée est parallèle à la direction a lorsque YBCO est solidifié dans un gradient de température [2.72, 2.73].

Les plans cristallographiques de faible indice {001}, {100} et {110} sont cohérents avec une orientation des facettes à 45° des plans {103}. Pourtant en figures de pôle on observe seulement les plans {001} et {100} à 45° des plans {103}. Ceci suggère que les facettes sont constituées par les plans {001} et {100}. Ces plans sont aussi observés sur les facettes des cristaux élaborés par méthode de croissance en flux ce qui indique que les plans {001} et {100} sont des surfaces de croissance lente.



$V_{croissance\ 123} >> V_{dissolution\ 211}$

Figure 2-19: Dissolution des particules 211 devant le front de solidification

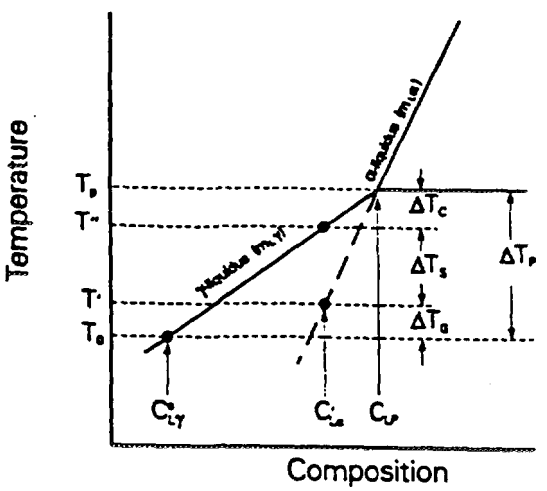


Figure 2-20: Définition de ΔTs

Yao observe que l'orientation des plans (a, b) des grains par rapport à la direction de croissance imposée est relativement aléatoire. Dans la plupart des cas ceux ci sont orientés à 45°par rapport au grand axe de l'échantillon, on les trouve quelquefois parallèles ou à 25°.

Comme on peut le voir ces méthodes de croissance cristalline dans un gradient de température ne permettent pas un réel contrôle systématique de l'orientation des plans (a, b) des grains parallèlement au grand axe de l'échantillon.

2-5-2-2 Cinétique et modèles de croissance de la phase 123

L'observation d'interfaces trempées montre que la fraction volumique et la taille des particules 211 diminue dans le cristal 123 par rapport au liquide trempé. Considérant cette variation de taille et de fraction volumique des particules 211 de part et d'autre de l'interface, un mécanisme de croissance contrôlée par la diffusion de l'yttrium provenant de la dissolution des précipités 211 devant le front de solidification est proposé. La croissance continue du cristal 123 nécessite un flux continu d'yttrium vers l'interface solide/liquide. Ce flux est fourni par la dissolution des précipités dans le liquide devant l'interface (figure 2-19). Étant donnée la très faible solubilité de l'yttrium dans le liquide péritectique (environ 2% molaire) c'est la diffusion de cette espèce chimique qui est supposée être le facteur limitant la croissance continue de la phase 123.

Considérant la surfusion de l'interface solide-liquide, Cima et al. [2.21] ont calculé la vitesse de tirage maximum que l'on peut imposer au système tout en conservant un front plan de solidification (selon le critère du paragraphe 2-6-1-3).

$$R_{max} = \frac{D_L}{l \cdot \left(C_{S123} - C_{Lp}\right)} \left[\frac{\Delta T_s + G \cdot l}{m_{L123}} \right]$$

où D_L est le coefficient de diffusion de l'yttrium dans le liquide, G le gradient de température, 2l la distance moyenne séparant deux particules 211, C_{S123} et C_{Lp} sont respectivement les concentrations en yttrium du solide 123 et dans le liquide à la température péritectique. ΔT_S représente la surfusion constitutionnelle maximale devant le front de solidification qui est égale à la différence de température entre le liquide à l'équilibre et la température réelle à la distance l de l'interface (figure 2-20). Étant donné que l est de l'ordre de grandeur de la taille des particules, (environ 10 µm) cette équation indique que la vitesse maximum de croissance est relativement peu dépendante du gradient de température imposé. D'autre part R_{max} est inversement proportionnel à l ce qui signifie que pour une fraction volumique de 211 donnée, la

diminution de la taille moyenne des particules va réduire la distance interparticules et rendre la distribution plus homogène et augmenter la vitesse maximum de croissance que l'on peut imposer.

Un modèle proposé par Izumi et al. [2.74] considère que ce sont les effets de rayon de courbure des particules qui abaissent leur point de fusion (effets Gibbs-Thomson) et provoquent leur dissolution dans le liquide. Les espèces chimiques diffusent alors vers l'interface grâce à un gradient de concentration devant celle ci.
Les hypothèses de Izumi et al. sont les suivantes:

- Le facteur limitant pour la croissance de la phase 123 est la vitesse de diffusion de l'yttrium dans le liquide.
- L'interface solide liquide est plane
- Les précipités 211 sont considérés comme sphériques
- La réaction péritectique a lieu à température constante
- Il n'y a pas d'interaction entre les particules (même de tailles différentes)

Une croissance continue de l'interface impose l'égalité du flux nécessaire à la croissance du cristal 123 et du flux provenant de la dissolution des particules 211 dans le liquide. A partir de cette équation - qui prend en compte la distribution de taille et la fraction volumique initiale des particules 211 - Izumi et al. montrent que la vitesse de tirage doit être de l'ordre de quelques mm/hr pour des particules dont le rayon moyen est compris entre 1 et 10 µm.

Un certain nombre de modèles sont développés en simulation numérique pour décrire le développement de la microstructure. Même si à l'heure actuelle ils sont encore très simplifiés on peut espérer qu'ils permettront d'accélérer la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la croissance cristalline [2.75 - 2.77].

Le facteur limitant la croissance de la phase 123 est donc soit la vitesse de dissolution des particules 211 soit la diffusion de l'yttrium dans le liquide vers l'interface. Pour la synthèse de cristaux 123 de grandes dimensions et l'introduction d'une distribution homogène de petits précipités, il faut agir sur la distribution initiale des précipités formés après fusion péritectique. C'est l'objet du chapitre 4.

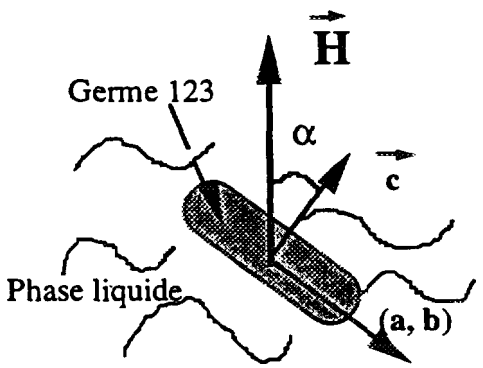


Figure 2-21: Principe de l'orientation d'un germe Y-123 par un champ magnétique.

2-6 SOLIDIFICATION DE YBCO SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE

2-6-1 Principe

C'est Farrell et al. [2.78] qui ont les premiers mis en évidence la rotation sur elles même des particules monocristallines YBCO en suspension dans un liquide, afin d'aligner leur direction cristallographique de plus forte aimantation parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué. Par la suite Ferreira et al. [2.79] ont étudié l'anisotropie de susceptibilité magnétique des composés $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE=Rare Earth: Y, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) orientés sous champ à température ambiante dans une résine avant polymérisation.

Afin de résoudre les problèmes liés à la texture des grains, P. de Rango et al. [2.51] ont développé une méthode de synthèse au cours de laquelle l'orientation des grains est contrôlée par l'application d'un champ magnétique. Son principe repose sur l'existence d'une anisotropie de susceptibilité magnétique de la phase YBCO suffisamment importante aux températures de germination. Au cours du refroidissement un champ magnétique intense est appliqué au mélange liquide + 211, les germes 123 stables et suffisamment gros sont alors soumis à un couple qui tend à orienter leur axe c parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué (figure 2-21). La croissance des grains se poursuit et la microstructure finale consiste en un ensemble de grains millimétriques uniformément orientés entre eux.

Dans sa thèse P. de Rango montre que le moment mécanique total des forces d'origine magnétique agissant sur une particule en suspension dans un liquide peut se décomposer sous la forme d'une somme de deux termes K_f et K_a. K_f correspond à l'effet de forme que l'on obtiendrait pour un matériau de susceptibilité isotrope et K_a correspond à l'effet d'anisotropie de susceptibilité que l'on obtiendrait en l'absence d'effet de forme (sphère).

$$K_f = -\mu_0 \frac{\chi_y - \chi_z}{4}(1-3n)\cdot H^2 \cdot V \cdot \sin 2\alpha$$

$$K_a = -\mu_0 \frac{\chi_z - \chi_y}{2} H^2 \cdot V \cdot \sin 2\alpha$$

Où $\chi_{x,\,y,\,z}$ représentent les susceptibilités magnétiques de la particule suivant les axes principaux x, y, z de l'ellipsoïde, n est le coefficient de champ démagnétisant le

long de l'axe de révolution z, α l'angle entre l'axe de révolution et la direction du champ magnétique homogène appliqué H et V représente le volume total de la particule.

Le moment K_f tend à aligner l'axe de plus grande dimension de la particule parallèlement à la direction du champ appliqué. Par contre le moment K_a tend à aligner l'axe de plus grande susceptibilité absolue parallèlement à la direction du champ appliqué lorsque le matériau est paramagnétique ($\chi > 0$) et perpendiculairement à celui ci lorsqu'il s'agit d'un matériau diamagnétique ($\chi < 0$).

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 magnétique s'écrit $\Delta E_{anis} = \mu_0\Delta\chi \ VH^2/2$. Ces énergies sont proportionnelles au carré du champ magnétique appliqué et au volume de la particule.

Pour que l'orientation d'une particule sous champ magnétique soit possible, la variation d'énergie magnétique avec l'orientation de la particule par rapport au champ doit être grande devant l'énergie d'activation thermique kT. On doit donc avoir $\Delta E_{anis} / kT >> 1$.

2-6-2 Propriétés magnétiques de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

La structure magnétique du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a été étudiée par diffraction de neutrons. Dans sa phase quadratique ($YBa_2Cu_3O_\delta$, $6 \leq \delta \leq 6,4$) YBCO est antiferromagnétique, et un moment magnétique de l'ordre de 0,6 μB aligné parallèlement aux plans CuO_2 est observé sur chaque site Cu(2) [2.80-2.82].

Ce sont plus particulièrement les propriétés magnétiques du composé $YBa_2Cu_3O_6$ à haute température qui nous intéressent. La structure anisotrope de ce composé induit une anisotropie des propriétés magnétiques et la susceptibilité magnétique peut s'exprimer sous la forme d'un tenseur diagonal dans un repère coïncidant avec les axes cristallographiques a, b et c. A température ambiante, les susceptibilités mesurées sur des monocristaux YBCO sont de l'ordre de $\chi_{ab} = 3,5.10^{-5}$ et $\chi_c = 5,2.10^{-5}$. L'étude de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique mesurée entre 100°K et 300°K par Fukuda at al. [2.83] fait apparaître la superposition d'un terme constant peu dépendant de la température et d'un terme en C/T. La variation de l'anisotropie $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab}$ en fonction de la température a été mesurée jusqu'à 400°K par Miljak et al. [2.84] $\Delta\chi$ est positif et constant de l'ordre de $1,6.10^{-5}$ dans l'intervalle de température mesuré.

Les propriétés magnétiques similaires observées sur des composés du type $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ ou Bi-Sr-Ca-Cu-O confirment que les susceptibilités mesurées reflètent essentiellement les propriétés magnétiques des plans CuO_2 que tous ces composés ont en commun. Cette observation a mené J.G. Noudem et al. à développer un dispositif de

frittage sous champ magnétique sur Bi-Sr-Ca-Cu-O [2.85]. Ces travaux font l'objet d'une thèse au laboratoire MATFORMAG de Grenoble.

Pour la faisabilité de cette méthode de synthèse, c'est l'anisotropie de susceptibilité magnétique résiduelle de la phase $YBa_2Cu_3O_6$ jusqu'à 1000°C qui nous intéresse particulièrement mais à ma connaissance, ces mesures n'ont jamais été réalisées.

2-6-3 Texture de YBCO par solidification sous champ magnétique

En ce qui concerne YBCO, on a $\chi_c > \chi_{ab}$ ce qui signifie que K_f aura tendance à aligner la plus grande direction géométrique du germe (correspondant aux plans (a, b) étant donnée l'anisotropie de croissance cristalline) parallèle à la direction du champ magnétique appliqué. Tandis que K_a aura tendance à aligner l'axe c du germe parallèlement au champ magnétique [2.51].

Le rapport $\frac{K_f}{K_a}$ va déterminer le sens d'orientation du germe:

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

En assimilant les germes à des ellipsoïdes infiniment plats on peut poser le coefficient de champ démagnétisant n égale à 1. Le calcul du rapport $\frac{K_f}{K_a}$ conduit alors à une valeur de l'ordre de 10^{-4} et permet de conclure que l'effet de forme de la particule sera toujours négligeable devant l'effet induit par l'anisotropie de susceptibilité magnétique.

L'application d'un champ magnétique sur un germe YBCO conduira donc à l'alignement de l'axe c parallèlement à la direction du champ appliqué.

Volume critique d'orientation:

Pour qu'un germe puisse être orienté par le champ magnétique à haute température dans le liquide, il faut que l'énergie associée à l'anisotropie de susceptibilité magnétique soit grande devant l'agitation thermique. Cela dépend des lois de décroissance de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du matériau et de la taille des cristallites. En supposant que l'anisotropie de susceptibilité

magnétique est conservée à haute température, P. de Rango [2.51] calcule que le rapport ΔE_{anis} / kT est de l'ordre de 5000 pour des particules de 1 μm^3 à 1500°K sous un champ magnétique de 5T. Pour $\Delta\chi = 1{,}6.10^{-5}$, H = 4T et T = 1000°C, nous avons éstimé le rayon critique d'orientation pour un germe 123 en posant le rapport ΔE_{anis} / kT égale à 1. On trouve $r_{critique}$ = 347 Angströms et le volume d'un tel germe contiendrait $1{,}2.10^7$ atomes pour la maille quadratique soit 2.10^{-7} mole. Ce calcul approximatif montre que l'orientation peut s'effectuer pour des tailles raisonnables de cristallites très inférieures à la dimension de l'échantillon et vraisemblablement très supérieures aux rayons critiques de germination. E. Beaugnon [2.93] estime que le rayon critique d'orientation pour le bismuth d'anisotropie $\Delta\chi = 1{,}6.\ 10^{-7}$ uem/g ($\Delta\chi = 2.10^{-7}$ en SI) à 268°C vaut environ 165 Angström.

Temps d'orientation

En assimilant le germe solide à une sphère on peut calculer un ordre de grandeur du temps nécessaire à son orientation, de façon à ce que son axe de plus forte aimantation soit parallèle au champ magnétique appliqué. En négligeant le couple d'inertie, E. Beaugnon [2.93] calcule la vitesse de rotation correspondant à l'équilibre entre force magnétique et forces visqueuses et en déduit le temps nécessaire pour une rotation maximale de 90°:

$$t = (3\pi^2\eta)/(\Delta\chi\ \mu_0 H^2)$$

Où η est le coefficient de viscosité du liquide, les autres paramètres ont déjà été définis.

On remarque que le temps d'orientation sera proportionnel à la viscosité du liquide et inversement proportionnel à l'anisotropie d'énergie magnétique par unité de volume. Le temps de rotation est indépendant du volume de la particule.
E. Beaugnon estime que le temps de rotation dans le cas du bismuth est de l'ordre de quelques millisecondes dans un champ de 5T.

Causes de désorientation

Les causes de désorientations sont multiples. De même que l'énergie d'anisotropie magnétique doit être grande devant l'énergie d'activation thermique, les perturbations induites par les flux convectifs doivent être négligeables. De tels flux peuvent en effet induire une désorientation, soit par entraînement des particules, soit parce qu'un champ de vitesse à rotationnel non nul induit sur la particule un couple par effet de viscosité.

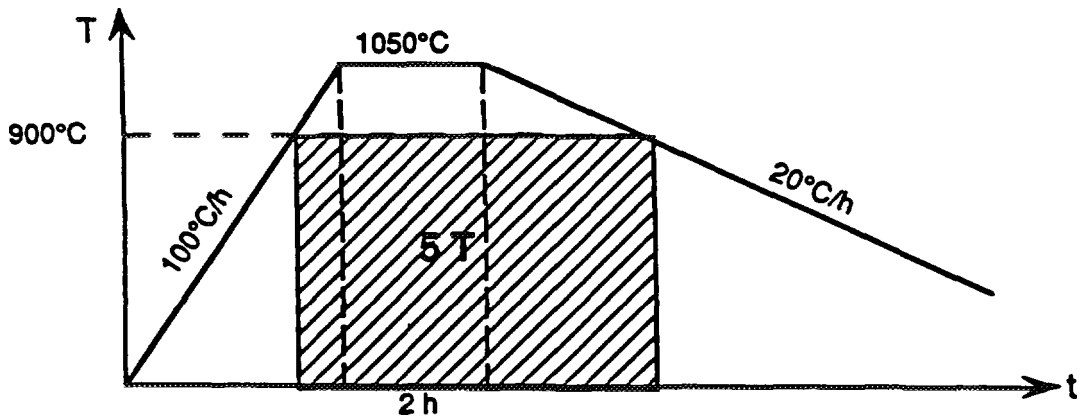


Figure 2-22: Cycle thermique adopté par P. de Rango pour la solidification sous champ magnétique.

Lorsque de nombreux germes se forment, leur alignement pourra être compromis, soit parce qu'ils peuvent se gêner dans leur rotation ou se désorienter lorsque la fraction de liquide devient faible, soit parce que plusieurs germes d'orientations différentes peuvent se souder et former un polycristal isotrope d'un point de vue magnétique.

Le dispositif expérimental de P. de Rango consiste en un four vertical introduit dans une bobine supra conductrice NbTi pouvant fournir un champ vertical maximum de 8T. Les pastilles 10 mm de diamètre et 6 mm de hauteur sont placées dans un creuset en zircone et le refroidissement est imposé à l'ensemble du creuset.

Dans un premier temps l'orientation de poudre YBCO dans l'argent liquide à 1020°C pendant 20 minutes sous un champ de 7T a permis de confirmer l'existence d'une anisotropie de susceptibilité résiduelle à cette température. L'axe c des grains de poudres s'oriente parallèlement au champ magnétique appliqué et le rapport d'anisotropie mesuré après orientation des grains dans l'argent à 1020°C vaut 1,4. Feirrera et al. estiment ce rapport d'anisotropie à 1,3 pour des grains orientés à température ambiante dans une résine époxy [2.79] .

Par la suite un mélange Y_2BaCuO_5 + $BaCuO_2$ + CuO de stoechiométrie 123 est soumis au traitement de température représenté sur la figure 2-22 et à un champ magnétique vertical de 5T. La microstructure est caractérisée par un ensemble de grains de dimensions millimétriques. L'étude de la texture par figure de poles sur deux faces, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle à la direction d'application du champ magnétique permet de conclure à la texture massive de l'échantillon. Toutefois on peut observer sur ces figures la présence d'axes c orientés jusqu'à 30° de la direction du champ appliqué.

Les expériences réalisées pour déterminer précisément les paramètres gouvernant la texture par le champ magnétique mènent aux conclusions suivantes:

- En conservant le traitement thermique de la figure 2-22, un champ magnétique de 3T est suffisant pour induire une orientation mais la texture est meilleure pour H = 5T.

- La température maximale atteinte au cours du traitement thermique (T_m) et maintenue pendant 2 heures ne doit pas dépasser 1060°C sous un champ de 7T. Ceci serait du à une mauvaise recombinaison péritectique engendrée par la croissance des précipités de phase verte et à la réaction du liquide avec le creuset au dessus de cette température.

- Le champ magnétique de 7T doit être appliqué de manière continue au cours du refroidissement dans tout l'intervalle de température pendant lequel les cristallites sont libres de s'orienter, entre 1050°C et 980°C.

Barbut [2.86] a développé par la suite un dispositif expérimental de zone fondue sous champ magnétique au laboratoire MATFORMAG. Des barreaux sont déplacés verticalement dans une zone chaude de quelques mm de largeur tandis qu'un champ de 5T est appliqué horizontalement. Les barreaux sont constitués d'un mélange de 80% en poids de précurseur 123 Rhône Poulenc et de 20% en poids de Y_2BaCuO_5 compacté puis fritté. La température maximum dans la zone chaude est 1035°C, le gradient thermique au niveau du front de solidification vaut 26°C/cm et la vitesse optimale de tirage 1 mm/hr. La taille moyenne des grains synthétisés varie entre 2 et 10 mm dans des échantillons de 7 à 25 mm^2 de section et 10 à 25 mm de longueur.

Ici l'orientation de l'axe c des grains par rapport à la direction du champ magnétique appliqué lors de la synthèse a été déterminée par mesure du courant critique de transport sous champ magnétique tournant.

Il ressort de ces mesures que la direction de l'axe c des grains se trouve à environ 30° de la direction d'application du champ magnétique.

La densité de courant critique de transport mesurée sur trois grains présents entre les 2 mm séparant les prises de potentiels atteint 8000 A/cm^2 à 77k sous champ nul et 1600 A/cm^2 sous un champ de 8T.

Comme on peut le voir dans ces travaux, l'axe c des grains dans les échantillons n'est jamais strictement parallèle à la direction d'application du champ magnétique. La synthèse de grains texturés de grandes dimensions et dont la direction des plans (a, b) est parallèle à l'axe de l'échantillon est loin d'être maîtrisée même en présence d'un champ magnétique élevé.

D'autre part, le facteur limitant la croissance de YBCO à partir du mélange 211 + liquide étant la dissolution de la phase 211 dans le liquide péritectique, l'application d'un champ magnétique même s'il favorise le maintien d'un front de solidification plan (en limitant les courants de convection dans le liquide) ne permettra donc pas d'augmenter la vitesse de tirage.

2-6-4 Solidification dirigée sous champ magnétique

Nous avons développé au C.E.A. un dispositif de solidification horizontal sous champ magnétique vertical (chapitre 3). Le champ magnétique devrait imposer l'orientation verticale de l'axe c d'un germe à l'extrémité de l'échantillon et le tirage dans un gradient de température horizontal devrait favoriser la croissance horizontale du

germe parallèlement à la direction des plans (a, b). On cumule ici deux forces motrices pour contrôler l'orientation des grains, ceci devrait théoriquement mener à la synthèse d'échantillons massifs de grande longueur dont les plans (a, b) des grains sont parallèles au grand axe de l'échantillon.

L'ensemble de l'échantillon est fondu puis lentement solidifié dans un champ de 4T. Le succès de cette méthode est donc conditionné par l'orientation sous l'effet du champ magnétique du ou des germes apparus dans l'extrémité de l'échantillon refroidie en premier.

Une fois que le ou les germes se sont développés dans toute la section de l'extrémité de l'échantillon on imagine bien que le champ magnétique sera incapable de modifier leur orientation. A moins qu'un nouveau germe ayant atteint la taille critique apparaisse devant le front de solidification, le champ ne devrait pas influer sur la direction de croissance cristalline.

2-6-5 Effets possibles induits par un champ magnétique sur la solidification

Il a été constaté expérimentalement que l'application d'un champ magnétique permet de bloquer les courants de convection dans le liquide conducteur au cours de la synthèse de monocristaux semi-conducteurs. Ceci présente l'intérêt de réduire les fluctuations thermiques devant le front de solidification [2.87-2.90]. L'application d'un champ magnétique de quelques milliteslas au cours du recuit en phase solide de matériaux ferromagnétiques doux est suffisant pour influencer la diffusion des atomes et induire un ordre directionnel [2.91]. L'orientation par un champ magnétique de précipités en équilibre avec un liquide eutectique a été étudié dans les alliages binaires Al-Ni, Cd-Zn, Bi-Mn ou Al-Cu [2.92]. E. Beaugnon [2.93] a montré la possibilité d'induire la croissance orientée du Bismuth et du CeNi. Il a par ailleurs largement développé les effets de l'application d'un champ magnétique statique dans la synthèse des matériaux.

Références bibliographiques du Chapitre 2:

[2.1]: R. S. Roth et al. Advanced Ceram. Mater. 2, 3B (1987) 301.
[2.2]: T. Aselage et al. J. Mater. Res. 3, 6 (1988) 1279.
[2.3]: J. D. Withler et R. S. Roth, Phase diagrams for High Tc Superconductors (19..)..
[2.4]: G. Krabbes et al. Z. Metallkd. 85 (1994) 1.
[2.5]: G. Krabbes et al. J. of Sol. State Chem. 103 (1993) 420.
[2.6]: G. Krabbes et al. J. of Electronic Mater. 23 (1994) 1135.
[2.7]: G. Krabbes et al. M^2S-HTSC IV- Proceeding of the Fourth International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, High-Temperature Superconductors, Grenoble , France, 5-9 Juillet 1994; P. Wyder éditeur.
[2.8]: M. Gervais et al. Mater. Science and Engineering, B8 (1991) 287.
[2.9]: R. W. Mc Callum et al. High Temperature Superconducting Compounds, Processing and related properties. Metals and Material Society (1989) édité par S. H Whang et A. Das Gupta.
[2.10]: D. H. St John et L. M. Hogan, Acta Metall. 25 (1977) 77.
[2.11]: D. H. St John et L. M. Hogan, J. Mat. Sci. 17 (1982) 2413.
[2.12]: D. H. St John et L. M. Hogan, Acta Metall. 35 (1987) 171.
[2.13]: D. H. St John et L. M. Hogan, Acta Metall. Mater. 38 (1990) 631.
[2.14]: J. Barraldis et G. Maeder, Elaboration, structures-propriétés et normalisation, Nathan.
[2.15]: A. P. Tichener et al. Acta. Metall. 23 (1975) 497.
[2.16]: I. M. Galushko, Phys. Chem. Mater Treatment (USSR) 18 (1984) 67.
[2.17]: I. M. Galushko, Russian J. of Phy. Chemistry 59 (1985) 492.
[2.18]: C. Wagner, Acta Met. 17 (1969) 99.
[2.19]: D. Chateigner, Thèse de l'Université J. Fourier Grenoble (1994) 26.
[2.20]: C. A Bateman et al. J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1281.
[2.21]: M. J. Cima et al. J. Appl. Phys. 72 (1992) 179.
[2.22]: H. Fredriksson et al. Met. Sci. 16 (1982) 283.
[2.23]: N. J. Barker et al. Met. Sci. 8 (1974) 8.
[2.24]: M. Moates et al. Japan. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1417.
[2.25]: D. L. Kaiser et al. J. Cryst. Growth 85 (1987) 593.
[2.26]: G. J. Schmitz et al. J. Mater. Res. 8 (1993) 2774.
[2.27]: E. Menon, Acta Metall. 35 (1987) 549.
[2.28]: A. Goyal et al. Physica C 210 (1993) 197.
[2.29]: D. A. Smith et al. Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 2345.
[2.30]: M. C. Flemings, Solidification Processing, (1974) Mc Graw Hill Ed.
[2.31]: X. Deschanels Rapport CEA-R-5616 (1992).
[2.32]: S. Jin et al. Phys. Rev. B 37 (1988) 7850.

[2.33]: S. Jin et al. Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2074.
[2.34]: N. Mc N. Alford et al. J. Appl. Phys. 66, 12 (1989) 5930.
[2.35]: X. Yao, Thèse de l'Université de Liverpool (1993).
[2.36]: K. Salama et al. Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2352.
[2.37]: H. Kupfer et al. Appl. Phys. 54 (1989) 1903.
[2.38]: H. Hojaji et al. J. Mater. Res. 4 (1989) 28.
[2.39]: P. J. Mc Ginn et al. Physica C 161 (1989) 198.
[2.40]: P. J. Mc Ginn et al. Physica C 176 (1991) 203.
[2.41]: N. Ozkan et al. Mater. Res. 6 (1991) 1829.
[2.42]: X. P. Jiang et al. Supercond. Sci. Technol. 1 (1988) 102.
[2.43]: C. L. Ji et al. Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 49.
[2.44]: N. Pellerin, Thèse de l'Université de d'Orléans (1992).
[2.45]: R. J. Pollard et al. Supercond. Sci. Technol. 2 (1989) 169.
[2.46]: M. Murakami Bulk Materials (Processing and Properties of High Tc Superconductors 1) ed S Jin (Singapore: Worls Scientific) (1993) 213.
[2.47]: Y. L. Chen et al. J. Mater. Res. 8, 9 (1993) 2128.
[2.48]: M. Morita et al. Adv. Supercond. 3 (1991) 733.
[2.49]: D. F. Lee et al. Appl. Phys. Lett. (1994) sous presse.
[2.50]: K. Salama et al. Proc. 1993 Eur. Conf. on Applied Superconductors (1994) sous presse.
[2.51]: P. de Rango, Thèse de l'université J. Fourier Grenoble (1992).
[2.52]: C. Varanasi et P. J. McGinn, Mater. Lett. 17 (1993) 205.
[2.53]: D. F. Lee et al. Physica C 202 (1992) 83.
[2.54]: M. Murakami, Cryogenics 30 (1990) 390.
[2.55]: M. Murakami, Mod. Phys. Lett. B 4 (1990) 163.
[2.56]: M. Murakami et al. Supercond. Sci. Technol. 3 (1990) 490.
[2.57]: L. Zhou et al. Supercond. Sci. Technol. 3 (1990) 490.
[2.58]: D. Shi et al. Physica C 213 (1993) 490.
[2.59]: D. F. Lee et al. Japan. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2411.
[2.60]: N. Ogawa et al. Physica C 177 (1991) 101.
[2.61]: T. Izumi et al. J. Mater. Res. (1994) sous presse.
[2.62]: G. Spanos et l. Scripta Metall. 22 (1988) 1537.
[2.63]: E. Sarath et al. Acta Metall. 35, 3 (1987) 549.
[2.64]: C. J. Kim et al. Supercond. Sci. Technol. (1995) sous presse.
[2.65]: P. J. Mc Ginn et al. Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 120.
[2.66]: P. J. McGinn et al. Physica C 185/189 (1991) 51.
[2.67]: K. A. Jackson et al. Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland (1958) 174.

[2.68]: I. Minkoff, Solidification and Cast Structure, John Wiley & Sons Ltd, UK 39 (1986).
[2.69]: B. Chalmers et J. W. Rutter, J. Phys. 31 (1953) 15.
[2.70]: W. W. Mullins et R. F. Sekerka, J. Appl. Phys. 34 (1963) 323.
[2.71]: T. Izumi et al. Adv. Supercond. 3 (1991) 429.
[2.72]: R. L. Meng et al. Nature 345 (1990) 326.
[2.73]: H. Wang et al. J. Appl. Phys. 57 (1990) 2495.
[2.74]: T. Izumi et al. J. Mater. Res. 7/7 (1992) 1621.
[2.75]: Wolters et al. EUCAS 93 Gottingen, Germany.
[2.76]: N. Vandewalle et al. J. Mater. Res. 10/2 (1995) 268.
[2.77]: D. Müller et H. C. Freyhardt, Physica C 242 (1995) 283.
[2.78]: D. E. Farrell et al. Phys. Rev. B 36 (1987) 4025.
[2.79]: J. M. Ferreira et al. J. Appl. Phys. A47 (1988) 105.
[2.80]: D.C. Johnson, Physica C 153-155 (1988) 572.
[2.81]: J. Rossat-Mignot et al. Physica B169 (1991) 55.
[2.82]: D. Petitgrand et G. Collin, Physica C 153-155 (1988) 192.
[2.83]: K. Fukuda et al. Solid State Comm. 65 (1988) 1323.
[2.84]: M. Miljak et al. J. M. M. M. 76&77 (1988) 609.
[2.85]: J. G. Noudem, Thèse de l'Université J. Fourier Grenoble (1995).
[2.86]: J. M. Barbut, Thèse de l'Université J. Fourier (1994).
[2.87]: K. Terashima et al. Japan J. Appl. Phys. 23 (1984) L302.
[2.88]: H. P. Utech et M. C. Flemings, J. Appl. Phys. 37 (1966) 2021.
[2.89]: H. A. Cheszey et al. Nature 5039 (1966) 933.
[2.90]: E. Boga et al. Nature 347 (1990) 749.
[2.91]: C. W. Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials Ed. E. P. Wohlfarth.
[2.92]: M. Yu Abritska et al. Magnitnaya Gidiodinamika 3 (1976) 125.
[2.93] E. Beaugnon, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).

Chapitre 3

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MOYENS DE CARACTÉRISATION

3-1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

3-1-1 Support d'échantillon

De façon à éviter au maximum les perturbations thermiques par le support, l'échantillon est placé sur des barrettes espacées de MgO monocristallin. Nous avons choisi le MgO car c'est le seul matériau qui ne réagit pas à haute température avec la phase liquide produite par la fusion de YBCO [3.1, 3.2]. Lorsque les barrettes de MgO sont polycristallines de grandes proportions de liquide sont absorbées par thermocapillarité et il est pratiquement impossible de reconstituer la phase 123 au cours de la solidification. L'utilisation de Al_2O_3 entraîne localement la formation de phases constituées de Al-Ba-Cu-O. De plus la possible contamination du cristal 123 par de l'aluminium risque de dégrader les propriétés physiques du matériau supraconducteur. Enfin l'utilisation de barrettes polycristallines de Y_2O_3 provoque le "pompage" du liquide péritectique qui réagit avec le support et forme la phase Y_2BaCuO_5. Un échantillon élaboré avec ce type de support s'est transformé en totalité en Y_2BaCuO_5.

3-1-2 Atmosphère

Le choix de l'atmosphère nous a été dicté par trois impératifs:

Primo: Favoriser la croissance de la phase 123, c'est à dire fournir l'oxygène nécessaire à la formation de la phase $YBCO_6$.

Secondo: :2-Eviter la contamination par le carbone, notamment celui présent dans l'air.

Tertio: -Accélérer la réoxygénation du matériau, en le réoxygénant en partie au fur et à mesure du refroidissement après solidification.

Nous avons donc choisi de travailler sous une pression partielle de une atmosphère d'oxygène purifié. Pour maintenir cette pression l'oxygène est introduit par une extrêmité du four et sort par l'autre dans un bulleur. Ce flux d'oxygène permet en outre d'évacuer le carbone dégazé au cours de la montée en température.

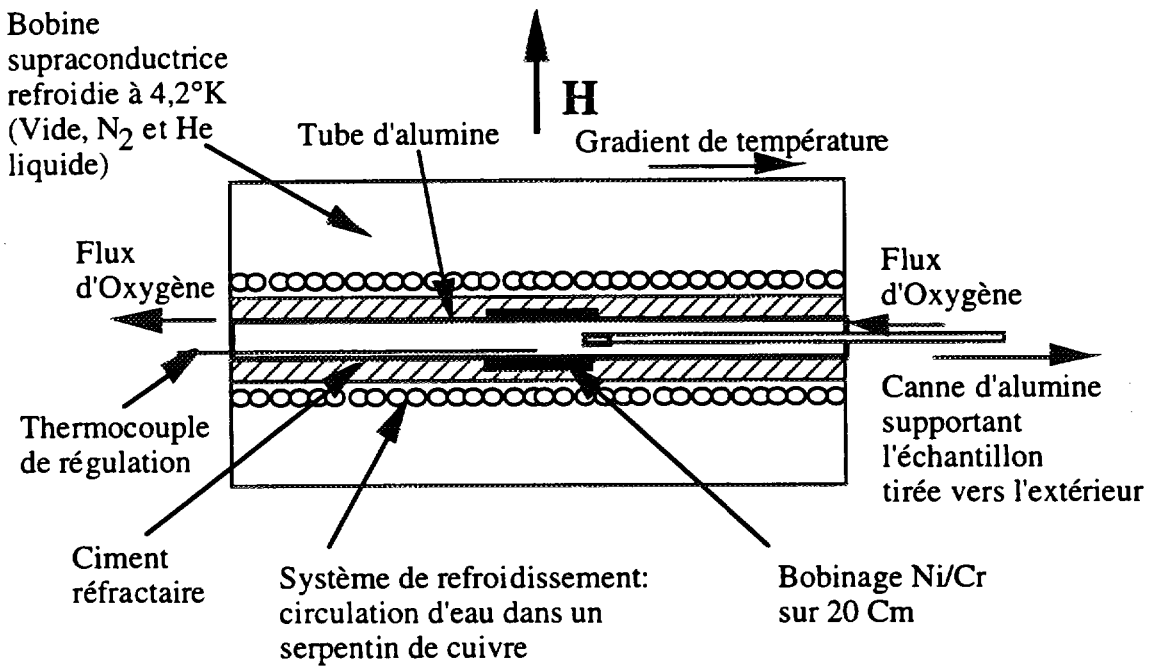


Figure 3-1: Dispositif expérimental pour la solidification dirigée et la solidification dirigée sous champ magnétique (H=4T)

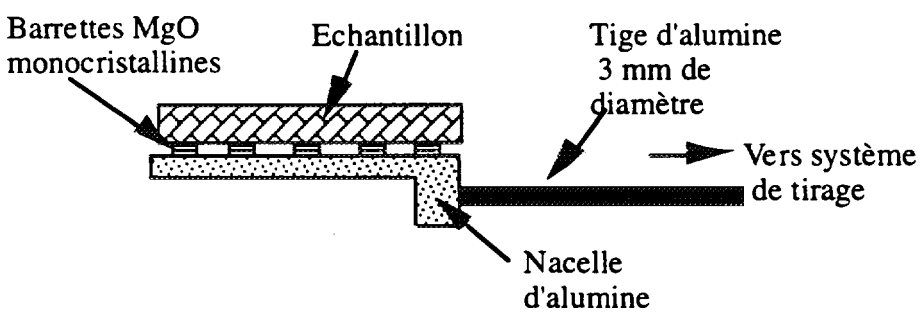


Figure 3-2: Échantillon sur 5 barettes MgO monocristallines collées sur une nacelle d'alumine.

3-1-3 Description du dispositif expérimental

Le four est constitué d'un bobinage de fil de Ni/Cr sur 20 cm au milieu d'un tube d'alumine. Centré par des briques réfractaires dans un cylindre en cuivre le four est thermiquement isolé de la bobine supraconductrice par un serpentin à l'intérieur duquel circule de l'eau sous pression (figure 3-1).

Le champ magnétique est fourni par un dipôle supraconducteur NbTi refroidi à 4°K par de l'hélium liquide. Le champ magnétique de 4T est uniforme sur une largeur de 30 cm au milieu du dipôle.

Le four est alimenté par une alimentation continue programmable et régulé par un Eurotherm.

Pour permettre le tirage de l'échantillon sous atmosphère contrôlée, la nacelle supportant la préforme est placée à l'extrémité d'une tige d'alumine de 3 mm de diamètre qui coulisse dans un passage étanche constitué de deux joints toriques.

L'échantillon est collé à la cyanolite sur les barrettes MgO espacées d'environ 4 mm, elles même collées sur une nacelle d'alumine en forme de fourchette (figure 3-2).

3-2 MOYENS DE CARACTÉRISATION

3-2-1 Analyse chimique

Les phases présentes dans les différentes poudres ont été détectées par Analyse Thermo Différentielle dans une thermobalance Cétaram TAG 24 au CEA, ou par DSC au CRPHT / CNRS Orléans et au département de métallurgie de l'Université Catholique de Leuven. Des informations complémentaires concernant la nature des phases cristallisées ont été acquises par diffraction de rayons X.

Les taux de carbone et d'humidité des poudres ont été mesurés par spectrométrie Infra Rouge sur des appareils LECO RMC 100 et LECO IR 212 au CEA.

La microsonde électronique (sonde de Castaing) Camebax SX50 du laboratoire a permis l'analyse quantitative et la réalisation de cartes de répartition (images X) de chaque élément sur les surfaces polies des échantillons.

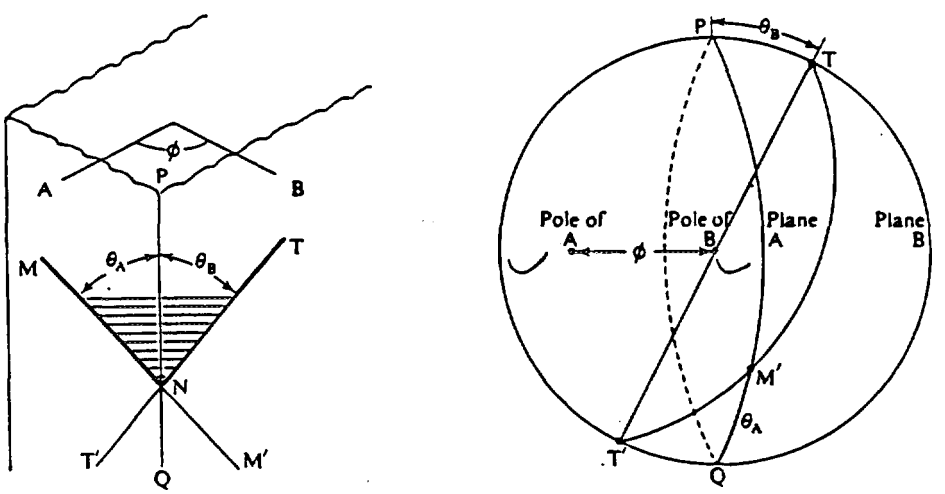


Figure 3-3: Analyse de l'orientation des pseudo-monodomaines par observation des strates de phase secondaire sur deux faces perpendiculaires de l'échantillon et report des poles des axes c des monodomaines sur une projection stéréographique.

3-2-2 Analyse de la texture

L'orientation de l'axe c des monodomaines dans l'échantillon a été repérée par l'observation de la trace des strates de phase secondaire parallèles aux plans (a, b). Sur la face supérieure de l'échantillon qui est perpendiculaire à la direction d'application du champ et sur une face perpendiculaire à celle ci, nous avons repéré l'angle entre le grand axe de l'échantillon et les strates de phases secondaires (figure 3-3). En utilisant un diagramme de Wulff dont le plan de la feuille est perpendiculaire à la direction d'application du champ magnétique, le report des angles mesurés permet de visualiser l'orientation de l'axe c des monodomaines par rapport à la direction du champ magnétique [3.3].

La fiabilité de cette méthode a été confirmée par des figures de pôles en rayons X réalisées par D. Chateigner du laboratoire de Cristallographie au CNRS Grenoble.

L'orientation des précipités 211 dans les monodomaines texturés 123 a été établie au CRPHT / CNRS Orléans en Résonance Paramagnétique Électronique par l'équipe de P. Odier.

Cette méthode utilise le signal RPE de l'ion Cu^{2+} contenu dans la phase 211. La phase 211 de maille élémentaire orthorhombique donne une réponse caractéristique de l'environnement cristallin local du Cu^{2+}[3.4]. Il est donc possible d'observer la texture d'un ensemble de précipités 211 piégés dans une matrice et d'estimer la proportion de précipités orientés.[3.5].

L'absence de signal RPE de la phase 123 est du à des corrélations antiféromagnétique fortes [3.6], cela rend possible la détermination de l'orientation des précipités 211 dans les monodomaines.

Connaissant l'orientation cristalline de la matrice 123 par rapport à la direction d'application du champ magnétique, on peut trouver la relation d'orientation entre les particules et le cristal YBCO.

3-2-3 Caractérisation de la microstructure

L'observation des surfaces polies en lumière polarisée donne rapidement une image de la structure macroscopique. Cette technique a été largement employée pour donner une idée de la polycristallinité des échantillons et repérer les strates de phase secondaire des pseudo monodomaines. Le microscope optique utilisé ici est de marque Leitz et est équipé d'un objectif à bain d'huile qui permet un grossissement x 1625.

Des observations complémentaires on été réalisées sur microscope électronique à balayage en électrons secondaires à la SRMP (MEB Cambridge) et en électrons rétrodiffusés au CECM/CNRS Vitry sur Seine et au SRMA/CEA (Zeiss DSM 950 et JEOL JSM 840).

3-2-4 Caractérisation des propriétés physiques

Température critique

La température critique peut être mesurée par analyse de la transition de résistivité ou de susceptibilité magnétique en fonction de la température. La première technique (méthode des quatre points) n'est pas toujours applicable à nos matériaux étant donnée la grande densité de micro fissures ou la mauvaise orientation des plaquettes des domaines texturés. Le dispositif de mesure a été décrit ailleurs [3.7].

L'utilisation d'un susceptomètre alternatif implique la destruction partielle des échantillons mais permet d'avoir une mesure fiable de la température critique des échantillons. Un certain nombre de ces mesures ont été réalisées au laboratoire de Physique du Solide au CNRS à Meudon Bellevue. D'autre ont été réalisées au CEA dans un magnétomètre de type SQUID.

Densités de courant critique

La mesure du courant critique de transport par méthode quatre points pose différents problèmes pour les matériaux texturés. En effet pour atteindre la valeur de la densité de courant critique réellement supportée par le matériau il faut une alimentation extrêmement puissante et des contacts d'amenée de courant de résistance extrêmement faible. Enfin l'évaluation de la densité de courant critique est aléatoire car il est difficile de connaître le chemin de percolation réel du courant pour les sections de nos échantillons étant donnée la présence de micro fissures.

Quelques mesures à 77°K ont été réalisées au laboratoire avec des contacts à la laque d'argent recuits (voir traitement de ré oxygénation chapitre 7). Les amenées de courant et prises de potentiel sont soudées sur les contacts à l'alliage de Wood. Puis

l'échantillon est immergé dans l'azote liquide. La densité de courant critique est atteinte lorsque l'on mesure un champ électrique de 1μmV/cm entre les électrodes de mesure.

Les mesures de courant critique d'aimantation ont été réalisées par analyse de l'hystérésis des courbes d'aimantation [3.8] obtenues dans un magnétomètre vibrant (VSM). Ces mesures ont été réalisées par l'équipe de S. Senoussi au laboratoire de physique des solides à la faculté d'Orsay.sur des morceaux d'échantillons clivés

Tenue sous champ magnétique et ancrage des vortex

Le comportement du courant critique en fonction du champ magnétique appliqué à été étudié pour différentes microstructures par analyse de l'hystérésis des courbes d'aimantation [3.8] obtenues dans un magnétomètre vibrant (VSM).

Références bibliographiques du chapitre 3:

[3.1] C.J. Kim et al. Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 812.
[3.2] Ch. Krauns et al. J. Mater. Res. 9 (1994) 1513.
[3.3] Kelly and Groves, Crystallography and crystal defects p. 54.
[3.4] T. Kobayashi et al. Jpn. j. appl. phys. 27-4 (1988) 670.
[3.5] N. Pellerin et al. Phys. C 222 (1994) 133.
[3.6] D.C. Johnston, J. Magn. Mater. 100 (1991) 218.
[3.7] X. Deschanels Rapport CEA-R-5616 (1992).
[3.8] S. Senoussi, J. de Physique III 2 (1992) 1041

Chapitre 4

FUSION PÉRITECTIQUE DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

4-1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, plusieurs techniques ont été développées pour maîtriser la distribution de taille des particules 211 piégées dans la matrice 123. Les méthodes QMG et MPMG utilisent la fusion péritectique de Y_2BaCuO_5 et nécessitent des dispositifs complexes et coûteux. Outre l'intérêt scientifique suscité par les mécanismes de nucléation des particules de phase 211, l'étude de la fusion péritectique de la phase 123 pourrait suggérer des voies plus réalistes pour une industrialisation éventuelle.

Dans ce chapitre nous voulons mettre en évidence les liens directs qui existent entre la nature des poudres, la microstructure de la préforme et la distribution de taille des particules 211 formées après fusion péritectique.

Étant donnée la complexité du système étudié et la forte réactivité des poudres avec l'atmosphère, nous passerons aussi en revue tous les facteurs susceptibles de modifier la chimie et la microstructure de la préforme ainsi que les réactions possibles avant que la température de fusion péritectique soit atteinte.

Après une brève synthèse bibliographique concernant la fusion péritectique non congruente de YBCO, les caractéristiques des différentes poudres et préformes utilisées au cours de cette étude seront présentées.

La nucléation des précipités 211 pour ces différents précurseurs sera étudiée sur des échantillons trempés après introduction sous air dans un four préchauffé à 1150°C et maintenus 5 minutes à cette température. Nous ne développerons ici que le processus de nucléation des précipités 211, les phénomènes de croissance et de coalescence dans le liquide péritectique seront plus largement abordés au chapitre 5.

4-2 PURETÉ DES POUDRES ET MICROSTRUCTURE DE LA PRÉFORME

Avant la fusion, les poudres sont compactées puis frittées pour constituer la préforme. Rappelons brièvement en quoi consiste l'opération de frittage et comment elle peut modifier la microstructure de la préforme. Placée dans un four la préforme est portée progressivement à la température de frittage à laquelle elle est maintenue pendant un certain temps. Au cours de ce traitement thermique une certaine proportion de phase liquide est produite. C'est cette phase liquide qui va permettre la densification du matériau. L'apparition de phase liquide est due à des réactions eutectiques et péritectiques ternaires résultant d'inhomogénéités locales (phases non réagies telles que 211, $BaCuO_2$ et CuO) et de la dégradation des poudres par l'humidité et le gaz carbonique de l'atmosphère.

Les phases $BaCuO_2$ et CuO forment avec 123 l' eutectique ternaire e1 vers 900°C sous air et 925°C sous O_2 [4.1].

$$e1 : 123 + BaCuO_2 + CuO <--> L(e1)$$

Les phases non réagies CuO et $BaCuO_2$ forment l'eutectique e2 autour de 920°C

$$e2 : BaCuO_2 + CuO <--> L(e2)$$

A plus haute température en présence de CuO, la réaction péritectique ternaire p1 se produit vers 940°C sous air (965°C sous O_2) avec formation de précipités 211 et d'une phase liquide.

$$p1 : CuO + 123 <--> 211 + L(p1)$$

C'est le liquide produit par cette réaction qui est jugé principalement responsable de la densification et du grossissement des grains des matériaux frittés. En présence de CuO en excès, si la température de frittage imposée est inférieure à la température p1, il n'y a ni grossissement des grains ni densification. De plus le frittage en l'absence de CuO ne mène pas à la croissance exagérée des grains même à des températures bien supérieures à la réaction p1 [4.1].

Des réactions entre 123 et l'humidité et le CO_2 atmosphérique entraînent la décomposition des poudres. La formation de CuO et de carbonates augmente la probabilité que les réactions e1, e2 et p1 se produisent.

4-2-1 Réaction avec le CO_2 atmosphérique

La décomposition partielle de 123 lorsqu'il est exposé au CO_2 atmosphérique produit du CuO libre par les mécanismes suivants:

(1) $YBa_2Cu_3O_{6+\delta} + 2CO_2 -> 2BaCO_3 + 3CuO + 1/2\ Y_2O_3 + (2d-1)/4O_2$
observé en général à basse température autour de 600°C [4.2, 4.3].

(2) $YBa_2Cu_3O_{6+\delta} + 2CO_2 -> 2BaCO_3 + 2CuO + 1/2\ Y_2Cu_2O_5 + (2\delta-1)/4O_2$
observé entre 730°C et 930°C [4.2, 4.3].

(3) $YBa_2Cu_3O_{6+\delta} + 3CO_2 -> 3BaCO_3 + 5CuO + Y_2BaCuO_5 + (2\delta-1)/2O_2$
cette réaction a lieu à plus haute température [4.3, 4.4]

Ces réactions sont d'autant plus rapides que la poudre présente une plus grande surface spécifique. Ainsi les poudres sol-gel et les poudres broyées sous air seront particulièrement réactives.

4-2-2 Effets de l'humidité de l'atmosphère

La présence d'humidité accélère la décomposition de la poudre. L'exposition prolongée d'un échantillon dans une atmosphère humide se traduit rapidement par la formation d'une couche blanchâtre à la surface. Fitch et al. [4.5] observent la formation de 211, CuO, $BaCO_3$, $Cu(OH)_2$ et BaO après exposition d'une poudre 123 à 100% d'humidité à 80°C. Yan et al. [4.6] proposent la séquence de réactions suivante entre 123 et humidité et CO2:

$$2Ba_2Cu_3O_7 + 3H_2O \rightarrow Y_2BaCuO_5 + 3Ba(OH)_2 + 5CuO + 0{,}5O_2$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Ils mentionnent aussi la présence d'un pic de diffraction correspondant à $Cu(OH)_2$ lorsque la poudre 123 est exposée à 85% d'humidité à 85°C.

4-2-3 Décarbonatation des poudres et recombinaison de la phase 123

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1-6-3, la présence de carbone est néfaste aux propriétés physiques du matériau, il est donc capital de l'éliminer des poudres utilisées. Cette opération doit se faire en évitant la formation de phase liquide car selon Gotor et al. [4.7] une fois incorporé dans le liquide le carbone est très difficile à éliminer. Les travaux de Fjellvag et al. [4.2] concernant la stabilité de YBCO avec le gaz carbonique montrent qu'il faut atteindre à 900°C une pression partielle de CO_2 inférieure à 10^{-3} atmosphère pour décomposer $BaCO_3$.

Gervais et al. [4.8] estiment que $BaCO_3$ est totalement décomposé dans un mélange de poudres sol-gel à 850° sous oxygène. Ils montrent d'autre part que les phases non réagies telles que 211, $BaCuO_2$ et CuO, peuvent être éliminées par recombinaison en phase solide et formation de 123. Si le mélange d'oxydes de stoechiométrie 123 est réagi de façon répétée à des températures croissantes mais inférieures à la température de réaction p1 on arrive à la formation complète de 123. La recombinaison des trois phases s'accompagne d'une diminution du pic endotherme à 940°C correspondant à la réaction p1 qui décroît avec le pic de diffraction X de la raie (002) du CuO.

L'élimination des carbonates et la recombinaison des phases non réagies éventuellement présentent dans les poudres nécessitent donc un traitement thermique à

des températures inférieures à 940°C. Une autre précaution indispensable consiste à se placer dans une atmosphère sans CO_2 pour éviter toute contamination au cours de la synthèse.

4-2-4 Microstructure de la préforme

Au cours de la chauffe sous O_2 une quantité relativement importante de $BaCO_3$ et CuO provenant de la décomposition du produit peut être convertie en $BaCuO_2$ et CuO [4.9]. La réaction eutectique ternaire e1 peut alors se produire et donner naissance à la phase liquide L(e1).

En présence de phase liquide au cours du frittage, des mécanismes de cristallisation et de dissolution-diffusion-reprécipitation de la matière mènent au grossissement des grains YBCO [4.10]. Au refroidissement, on obtient une céramique de faible porosité (densité approchant 90% de la densité théorique) constituée de grains YBCO liés par des néocristaux provenant des différentes réactions eutectiques et péritectique (211, BaCuO2 et CuO) et une phase liquide solidifiée.

La préforme avant fusion péritectique est donc constituée de grains YBCO (dont la taille est variable suivant la nature de la poudre et le traitement de frittage imposé) liés par des phases (dont les proportions dépendent de la pureté de la poudre initiale) dont les températures de fusion sont inférieures à la température péritectique. Ces phases enveloppent (dans une certaine proportion) les grains ou ségrégent sous forme de petits précipités. La poudre Rhône Poulenc par exemple présente aprés frittage et polissage une multitude de petits précipités de CuO de taille micromètrique [4.10].

4-3 GERMINATION ET CROISSANCE DES PRÉCIPITÉS 211

4-3-1 Germination des précipités 211

D'un point de vue phénoménologique, la fusion péritectique non congruente de YBCO n'est pas comprise à l'heure actuelle.

Xin Yao au cours de sa thèse [4.11] a étudié la fusion péritectique de 123 sur des matériaux polycristallins frittés produits par la firme ICI (voir détail de fabrication au paragraphe 4-4-1).

Il montre le rôle déterminant de la vitesse de montée en température sur la distribution de taille et la fraction volumique des précipités 211 formés après fusion péritectique [4.12].

Les résultats sont résumés dans la table 4-1, la fraction volumique est extrapolée par mesure des pourcentages surfaciques de 211 observés sur les surfaces polies de trois échantillons maintenus à 1030°C pendant 2 heures puis solidifiés dans un gradient de température à raison de 2°C/hr.

Vitesse de montée en température (°C/hr)	Taille moyenne des précipités 211 (µm)	Fraction volumique (vol%)
2	20-25	18,61
800	5-10	20,20
$1,5.10^4$	2-4	28,41

Tableau 4-1: variation de la distribution de taille et de la fraction volumique de précipités 211 en fonction de la vitesse de montée en température. D'après Xin Yao [4.11]

Les deux points essentiels à noter sont donc la diminution de la taille des grains et l'augmentation de la fraction volumique des particules 211 en fonction de l'augmentation de la vitesse de montée en température. Une troisième information qui n'est pas mentionnée sur ce tableau est l'homogénéisation de la distribution de taille des particules lorsque la vitesse de montée en température augmente.

Utilisant les travaux de Kucherenko et al. [4.13, 4.14] sur la fusion péritectique dans les systèmes Cu-Zn et Cu-Ge, Xin Yao conclut que les précipités 211 et le liquide produit de la réaction péritectique peuvent nucléer et se développer suivant deux modèles:

Modèle 1: Lorsque la vitesse de montée en température est lente, la fusion débute tout d'abord au niveau des joints de grains certainement par les réaction p1 et p3 dont les températures sont respectivement autour de 940°C et 990°C (il peut donc y avoir

apparition de la phase 211 avant fusion péritectique de la phase 123). Puis la fusion s'étend graduellement à l'intérieur des grains. Dans ce modèle, la cinétique de fusion est contrôlée par la diffusion et par une réaction d'interface.

Modèle 2: Lorsque la vitesse de montée en température est trés rapide, les nouvelles phases (211 et liquide) apparaissent directement à l'intérieure des grains. L'insertion rapide d'un échantillon dans un four préchauffé porte celui ci extrêmement rapidement à une température supérieure à la température de fusion. La fusion se produit hors équilibre en différents points à l'intérieur des grains. Le degré d'instabilité de la phase 123 au dessus de la température de fusion augmente avec la vitesse de montée en température. L'accroissement d'instabilité accélère la germination des précipités 211. Ceci explique la formation de petites particules distribuées de manière homogène.

Il est important de noter que la proportion de précipités générés dans ces conditions ne peut plus être prédite par la régle des bras de levier sur un diagramme d'équilibre de phases. Plus la vitesse de montée en température est rapide, plus la fraction volumique de 211 augmente. Toutefois si on maintenait la température constante suffisamment longtemps on devrait retrouver l'équilibre et donc une proportion volumique de 211 indépendante de la vitesse de montée en température.

Une faible conductivité thermique

Yao [4.11] observe deux distributions de tailles entre la surface et le coeur des échantillons. A la surface les précipités sont petits et sphériques et leur distribution est homogène alors que au coeur les précipités sont plus gros et de forme allongée. De plus la fraction volumique de la phase 211 est plus grande à la surface qu'au coeur de l'échantillon. Cet effet est à relier à la vitesse de montée en température et à la faible conductivité thermique du matériau. D'après Armstrong et al. [4.15] la conductivité thermique est très faible et est estimée à 4×10^{-3} W / cm K à 300°K. On peut supposer qu'elle est faible aussi autour de 1000°C.

Ainsi le coeur de l'échantillon va subir une vitesse de montée en température plus lente que la surface.

De même un échantillon dont la section est grande va mettre plus de temps à monter en température qu'un échantillon de petite section. Yao montre que les distributions de particules à la surface de deux échantillons de section différente sont différentes. A la surface du plus petit échantillon, on observe une distribution homogène de fin précipités. Lorsque la section est plus grande les précipités à la surface sont plus gros et la fraction volumique plus faible.

Comme nous venons de le voir, la vitesse de montée en température est un paramètre déterminant pour le contrôle de la distribution de taille des précipités de phase 211 après fusion péritectique.

4-3-2 Coalescence des précipités 211 dans le liquide péritectique

Après fusion, le maintien à haute température du mélange 211 + liquide provoque la coalescence des particules. La croissance des précipités Y_2BaCuO_5 dans le liquide péritectique est anisotrope [4.16, 4.17].

Le mécanisme d'évolution des précipités est de type coalescence décrit par la théorie LSW [4.18, 4.19]. Au cours de ce processus, le système abaisse son énergie libre totale en minimisant l'énergie d'interface précipités/liquide. Ceci entraine la dissolution des petites particules au profit des plus grosses. Le modèle LSW décrit l'augmentation du rayon moyen des particules et la diminition de leur nombre au cours du temps. Théoriquement le processus arrive à terme lorsqu'il ne reste qu'une seule particule.

Nous reviendrons plus longuement au chapitre 5 sur les mécanismes de croissance des précipités 211 dans le liquide péritectique. Etant donnés les temps de maintien dans l'état fondu au cours de la solidification dirigée (environ 30 heures), il est indispensable de comprendre et contrôler ce processus.

La limite temporelle entre le processus de germination/croissance et la coalescence n'est pas aisée à définir. Varanasi at al. [4.20] observent un effet notable de la coalescence des particules à partir de 1hr de maintien à 1040°C. Dans le cadre de ce chapitre, l'étude de la germination des particules 211 est réalisée sur des échantillons fondus hors équilibre et maintenus quelques minutes à 1150°C avant la trempe sous air. Ces précautions devraient garantir que nos observations sont uniquement liées à la germination.

4-4 CARACTÉRISATION DES POUDRES ET PRÉPARATION DE LA PRÉFORME

Les poudres utilisées au cours de ce travail ont principalement trois origines différentes. Les "fils" ICI achetés chez ICI Advanced Materials, les poudres sol-gel qui font l'objet d'une collaboration avec Dirk Dierickx de l'Université Catholique de Leuven (KUL) et des poudres commerciales Hoescht .

4-4-1 Techniques de fabrication

Les fils préparés par ICI Advanced Materials sont réalisés selon le procédé de Mc Alford et al. 1988: Des poudres Y_2O_3 (99,99% Rare Earth Products), $BaCO_3$ (Fluka 99,9%) et CuO (Fluka 99,9%) ont été mélangées dans un broyeur en zircone dans de l'éthanol. Le mélange une fois séché dans un évaporateur rotatif est calciné sous air à 950°C pendant 12 heures. Les fragments frittés sont à nouveau broyés dans l'éthanol 72 heures et séchés de la même manière.

Les poudres sol-gel de la KUL sont synthètisées par voie humide (voir chapitre 1). Elles sont ensuite broyées dans un broyeur à billes en carbure de silicium. Enfin pour évacuer le carbone les poudres sont placées à 940°C sous flux d'O_2.

Pour étudier l'effet du platine sur la nucléation et la croissance des précipités 211, 0,5 % en poids de poudre de platine à été ajoutée aux poudres KUL de composition 123 et 123 + 20% pds 211. Cette poudre produite par Goodfellow est pure à 99,95% et la taille moyenne des grains est 2µm. Le mélange est effectué manuellement dans un mortier en agate.

4-4-2 Stoechiométrie et pureté

Pour caractériser les poudres, on utilise principalement les RX et l'ATD ou la DSC qui donnent des informations complémentaires. Tout d'abord l'utilisation de RX permet de déterminer la structure du composé YBCO et la proportion de phases secondaires non réagies. Toutefois, cette technique est moins sensible que l'ATD pour identifier la présence de très petites quantités de phases secondaires. Ainsi Aselage [4.1] prétend que en dessous d'un certain seuil les RX ne détectent plus la présence de CuO annoncée par un pic endotherme d'ATD ou de DSC. En effet si la phase recherchée est présente en trop faible quantité le signal est perdu dans le bruit de fond. D'autre part étant donnée la complexité du système il est souvent très difficile d'indexer tous les pics de diffraction avec précision.

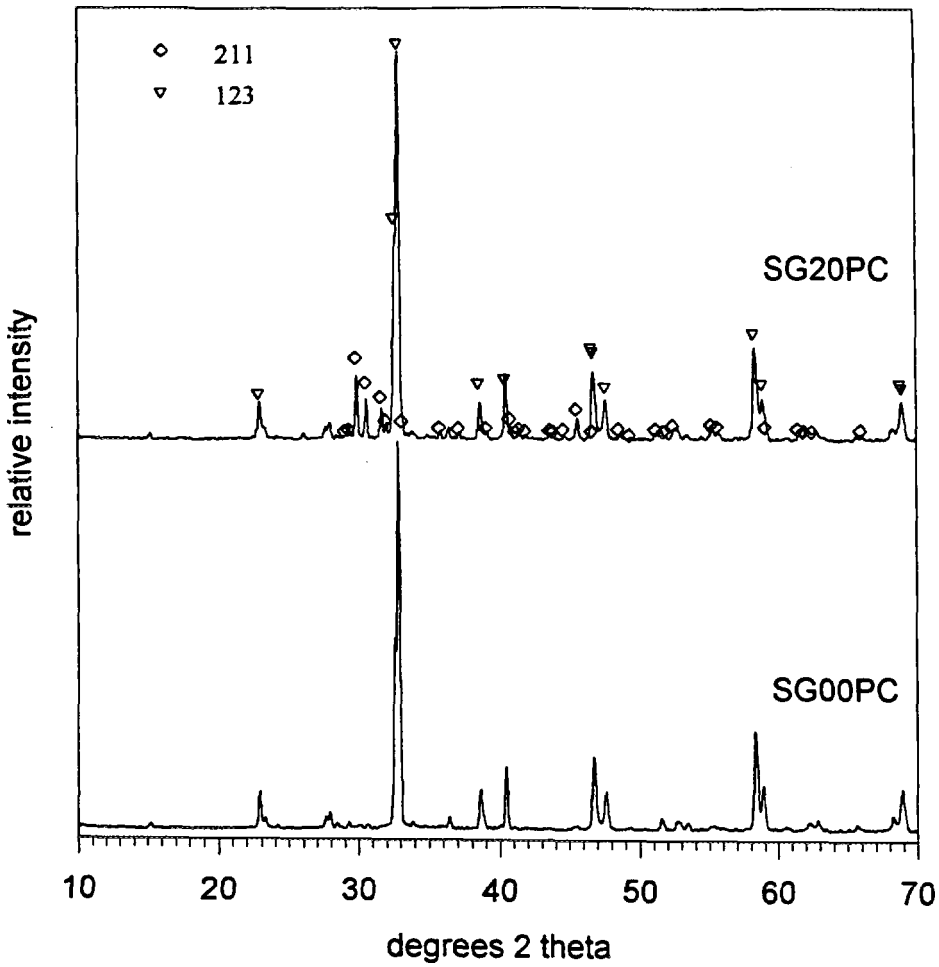


Figure 4-1: Diffraction des rayons X sur les poudres KUL. SG20PC: 123 + 20% 211, SG00PC: 123.

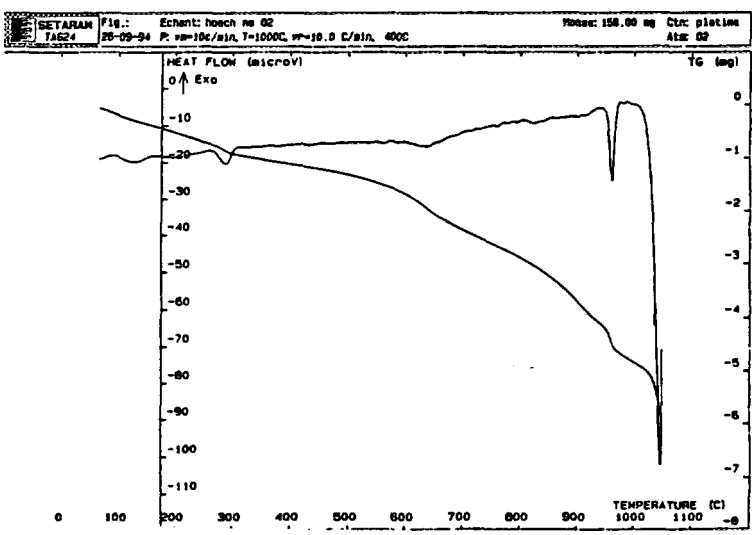


Figure 4-2: Analyse Thermo Différentielle et Gravimétrique pour la poudre D (HOECHST-123). Vitesse de montée en température 10°C / min, atmosphère: PO_2. = 1 atm. Creusets en platine.

La figure 4-1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour chacune des poudres KUL utilisées. Les pics sont en partie identifiés et on peut voir selon le dopage l'apparition ou le renforcement de certaines raies.

La figure 4-2 représente l'analyse thermodifférentielle et gravimétrique pour la poudre D sous air dans des creusets en alumine. Le pic de fusion péritectique est situé autour de 1015°C. La présence de pics endothermes à plus basse température est due à la présence de phases secondaires . Ici il s'agit de la réaction pseudo-péritectique p1 dont la température est de 962° sous pression partielle de 1 atmosphère de O_2 (voir tableau 2-2). On voit ici qu'avant la fusion péritectique un ensemble de réactions peuvent avoir lieu si la poudre n'est pas pure. Par contre la qualité de la poudre KUL est indéniable, aucune phase secondaire n'est détectée par ATD (voir publication N° 2 figure 1) ou DSC (voir figure 4-7).

Des analyses ICP révélent la présence de Sr, Al et Si dans des proportions inférieures à 0,01% en poids.

4-4-3 Taux de carbone

L'analyse du carbone a été réalisée grace à un "analyseur rapide de carbone" LECO IR 212 dont le principe repose sur la détection dans l'infrarouge des vibrations des liaisons chimiques avec le carbone (tableau 4.2).

Origine des poudres	ICI	KUL	(sol-gel)	HOESCHT
Stoechiométrie annoncée	1:2:3	1:2:3 + 20% pds 2:1:1: **à la réception**	1:2:3 + 20% pds 2:1:1 **aprés contact prolongé à l'air**	123
% en poids de carbone dans la poudre		0,10065	0,1948	0,3380
% en poids de carbone dans la poudre compactée		0,1959	0,3201	
% en poids de carbone dans la poudre compactée puis frittée	frittage répété air 0,08633		T=920°C 48h air 0,1721	

Tableau 4.2: Pourcentage en poids de carbone présent dans les poudres.

4-4-4 Eau d'humidité et de cristallisation

L'analyse de l'eau a été réalisée grace à un "analyseur rapide d'humidité" LECO RMC 100 dont le principe repose sur la détection dans l'infrarouge des vibrations de liaisons chimiques de molécules d'eau.

La présence d'eau sous forme d'humidité ou encore cristallisée est un facteur déterminant pour la décomposition du produit. En effet il a été observé que la présence d'eau pouvait catalyser la décomposition du produit et notamment par formation de carbonates.

Dans le tableau 4.3 sont reportés les pourcentages en poids d'eau d'humidité et d'eau de cristallisation pour les différents précurseurs. La présence d'eau de cristallisation indique l'existence de phases telles que $Cu(OH)_2$ et/ou $Ba(OH)_2$.

Origine des poudres	ICI	KUL (sol-gel)	
Composition	123	A 123	B 123+211
Echantillon	fil ICI compacté	poudre	poudre compactée
Eau d'humidité (% en pds)	0,00042	0,03038	0,18531
Température à laquelle l'eau de cristallisation commence à être observée	400°C	150°C	150°C
Eau de cristallisation (% en pds)	0,19495	0,07658	0,8803

Tableau 4-3: Analyse IR indiquant la présence d'eau dans les poudres

4-4-5 Granulométrie de la poudre

La granulométrie des poudres est un paramètre déterminant pour atteindre une forte densité après compactage. Nous verrons au chapitre 5 l'importance de partir de préformes très denses.

La granulométrie des poudres a été déterminée approximativement par observations MEB. Les poudres sol-gel présentent des grains plutôt sphériques. La poudre de composition 123 + 20% en poids de 211 est la plus fine.

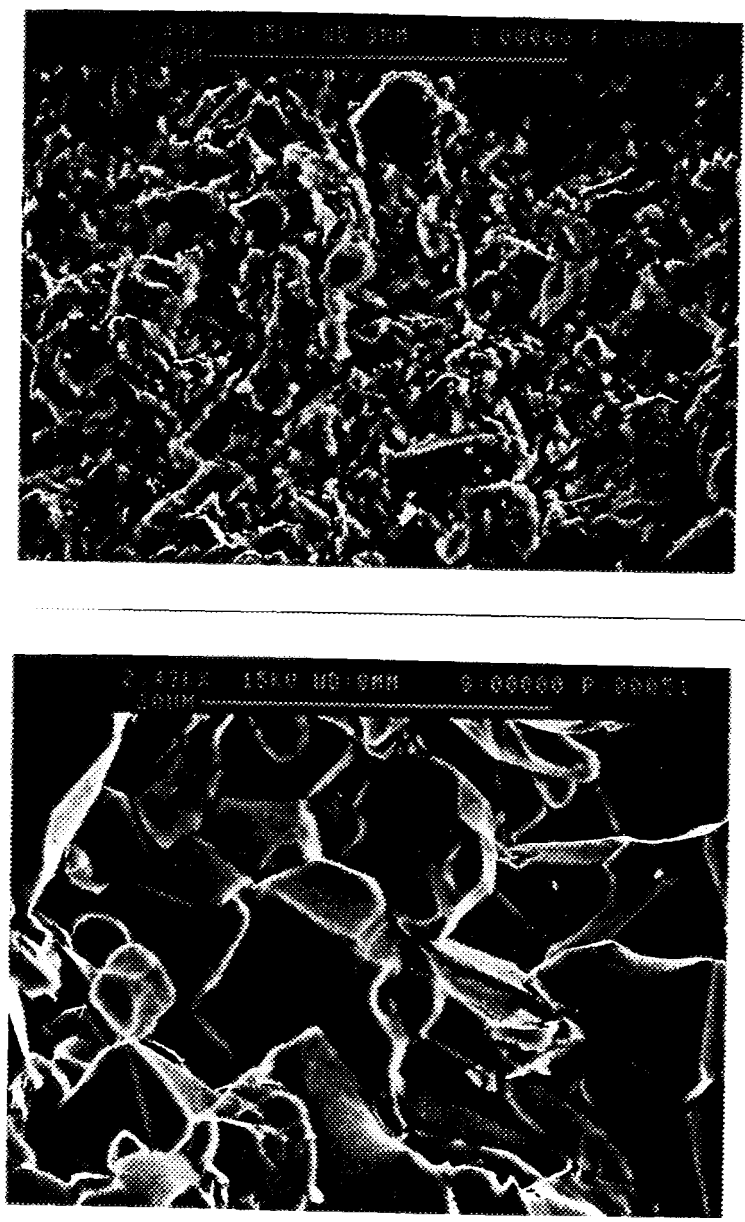


Figure 4-3: Observation de la taille et de la morphologie des grains dans deux préformes constituées de poudre HOESCHT fracturée. A: préforme préparée par méthode ISF, B: préforme préparée par méthode UF.

Dans le cas des fils ICI il est impossible d'évaluer la taille des grains de poudre initiale puisque les poudres ont été mélangées à un liant, extrudées puis frittées. En ce qui concerne la poudre HOESCHT, une granulométrie est annoncée par le fabriquant. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 4-4.

Origine des poudres	KUL		HOESCHT
Dénomination du lot	A	B	D
Stoechiométrie annoncée	1:2:3	1:2:3 + 20% poids 2:1:1	123
Taille moyenne des grains (µm)	3 - 4	0,5 - 1	3

Tableau 4-4: Granulomètrie des poudres

4-4-6 Préparation de la préforme

Nous définissons ici deux modes de préparation des préformes:

Compaction Uniaxiale puis Frittage (UF) :

Les poudres sont insérées dans un moule puis compactées par application d'une contrainte uniaxiale d'environ 100 MPa. Les pastilles de 2 cm de diamètre et 5mm d'épaisseur ainsi réalisées sont ensuite frittées à 930°C pendant une dizaine d'heures sous air. Ce mode de préparation implique donc la densification du matériau par frittage en phase liquide.

Compaction Isostatique Sans Frittage (ISF) :

Les poudres sont introduites dans des gaines en latex qui sont ensuite hermétiquement fermées. Après pompage - au moyen d'une pompe primaire - d'une partie de l'air emprisonné, la gaine contenant la poudre est placée dans une presse à filer et comprimée isostatiquement à 13000 bar. Cette pression isostatique exceptionnellement élevée permet la préparation de la préforme sans frittage. De plus au cours du compactage les grains sont broyés. La préforme ainsi préparée est donc constituée de grains de petites taille qui ne sont pas frittés entre eux.

La taille moyenne des grains a été observée au MEB sur des préformes fracturées, les valeurs sont reportées dans le tableau 4-5. Comme on peut le voir sur les figure 4-3 la

morphologie et la taille des grains sont trés différentes suivant la méthode de préparation de la préforme.

Mode de préparation	ISF	UF
Sol-Gel	0,5 µm	
HOESCHT	2 µm	11µm et plus

Tableau 4-5: Taille approximative des grains dans les préformes.

Procédure de fabrication des fils ICI:

La poudre est mélangée à une solution visqueuse polymère. La fraction solide du mélange est 0,52. Le mélange homogène est ensuite extrudé de manière à produire des cylindres de 1 à 34 mm de diamètre. Les fils sont placés sur un support d'alumine poreux et fritté, à l'intérieur d'un tube de quartz. Les températures de frittage ont été choisies de façon à atteindre 95% de la densité théorique.

L'observation d'un fil ICI fracturé montre des grains en batonnet d'environ 4 µm de long et 1 µm de large.

Géométrie et taille de la préforme

A part les fils ICI de forme cylindrique et de diamètre 2 mm, la géométrie des préformes utilisées est parallèlépipédique de section carrée. Des barreaux sont découpés dans les pastilles frittées ou les cylindres compactés isostatiquement. Deux tailles de section ont été utilisées, S1= 2x2 mm^2 et S2= 5x5 mm^2. Les échantillons ont une longueur d'environ 2 Cm.

4-4-7 Discussion

Les poudres sol-gel et notamment la poudre de composition 123 + 20% pds 211 sont de granulomètrie trés fine, et elles sont donc trés réactives. Cela explique les taux de carbone et d'eau mesurés aprés contact prolongé à l'air. Toutefois ces poudres sont stoechiométriques aprés synthèse comme en atteste le diagramme des rayons X de la figure 4-1, la DSC de la figure 4-7 ou l'ATD de la figure 1 de la publication N°2.

Comme on peut le voir sur les fils ICI le compactage des poudres et le frittage répété de la préforme préservent la poudre des contaminations atmosphèriques.

La poudre HOESCHT n'est pas stoechiométrique, la présences des phases secondaires CuO et $BaCuO_2$ accélère la croissance des grains au cours du frittage.

4-5 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Pour étudier l'effet du dopage sur la nucléation des précipités 211 péritectiques, des préformes ont été préparées par la méthode ISF à partir de la poudre KUL de stoechiométrie 123, 123 + 20%pds 211 et 123 + 0,5% pds de platine.

D'autre part, afin de mettre en évidence une corrélation entre distribution de taille des grains 123 constituant la préforme et distribution de taille des précipités péritectiques, deux préformes de granulométrie initiale différentes HOESCHT/ISF (2 µm) et HOESCHT /UF (11 µm) ont été utilisées.

Les échantillons sont placés sur des barrettes MgO monocristallines pour éviter toute réactions avec le support (voir chapitre 3). Pour limiter les modifications de la microstructure au cours de la chauffe, les échantillons sont placés à 800°C dans le gradient de température d'un four préchauffé, puis rapidement insérés dans la zone chaude à 1150°C sous air (la vitesse de chauffe est estimée à 10^4 °C/hr). Maintenus 5 minutes à cette température les échantillons sont trempés à l'air.

Après polissage à sec sur papier d'alumine, les échantillons sont observés à la microsonde électronique. Partant du principe que la teneur en yttrium du liquide est homogène et extrêmement faible, la mesure quantitative de la teneur en yttrium sur des surfaces de 30 mm x 30 mm est supposée être relative à la fraction volumique de 211. Ces analyses permettent de comparer entre eux chacun des précurseurs en terme de fraction volumique de 211 générée à la fusion. D'autre part des séries d'images X de l'yttrium servent à visualiser la morphologie et la distribution des précipités, une image représentative de l'échantillon est sélectionnée.

Figure 4-4: Image MEB, électrons rétrodiffusés. Variation de distribution de taille des particules 211 entre la surface et le coeur d'un échantillon ICI fondu à 10^4 °C/hr.

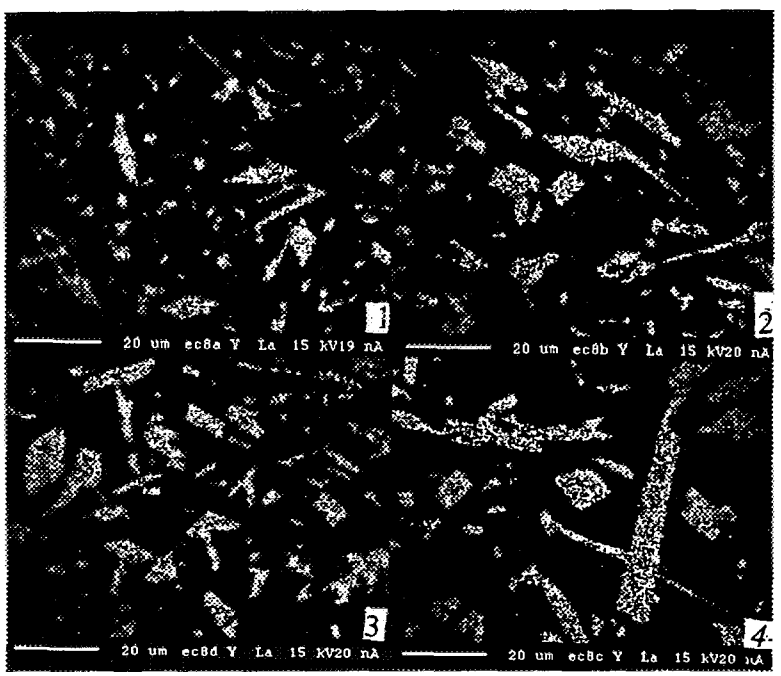


Figure 4-5: Images X de l'yttrium prisent de la surface vers le coeur (respectivement images 1 à 4) de l'échantillons HOESCHT - UF

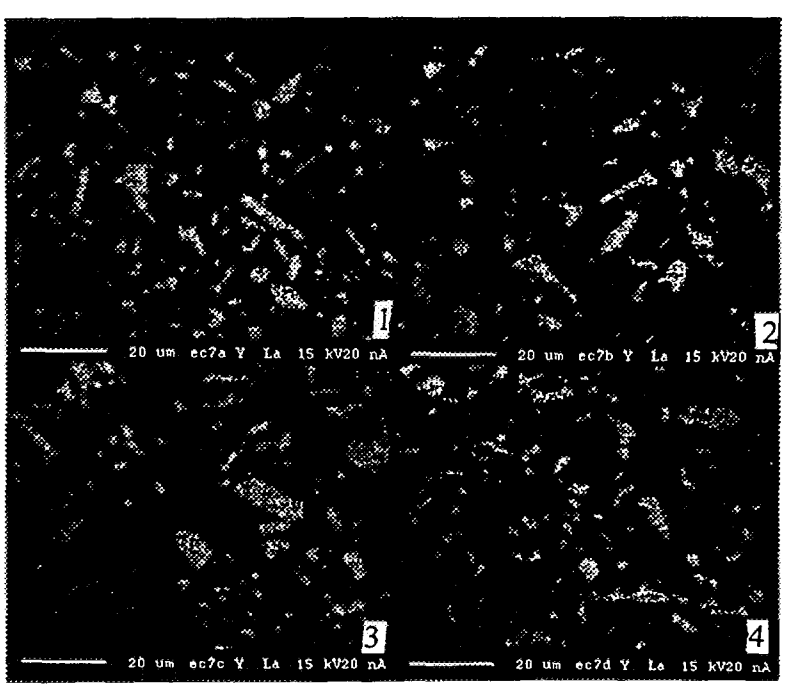


Figure 4-6: Images X de l'yttrium prisent de la surface vers le coeur (respectivement images 1 à 4) de l'échantillons HOESCHT - ISF

4-6 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4-6-1 Effet du à la vitesse de montée en température

On peut voir sur la figure 4-4 la variation de distribution de taille des particules 211 entre la surface et le coeur d'un échantillon ICI fondu à 10^4 °C/hr. A la surface les précipités sont sphériques et de trés petite taille alors qu'au coeur de l'échantillon ils sont aciculaires et beaucoup plus volumineux.

Sur la figure 4-5 nous avons reproduit quatre images X de l'yttrium prisent de la surface vers le coeur (respectivement images 1 à 4) de l'échantillons HOESCHT - UF. Le pourcentage surfacique occupé par les précipités à été mesuré par analyse d'image et est reporté dans le tableau 4-6

Image (à partir de la surface de l'échantillon)	Pourcentage surfacique de 211
1	22,6 %
2	25,8 %
3	26,9 %
4	29,3 %

Tableau 4-6: Pourcentage surfacique de 211 de la surface vers le coeur d'un échantillon HOESCHT - UF trempé aprés 5 minutes à 1150°C.

On peut remarquer la corrélation entre les images et le pourcentage d'yttrium mesuré. Sur la figure 4-6 nous avons reproduit quatre images X de l'yttrium prisent de la surface vers le coeur (respectivement images 1 à 4) de l'échantillons HOESCHT - ISF. On n'observe aucun gradient de taille des particules 211 et celles ci sont globalement plus petites et moins aciculaires que dans l'échantillon UF.

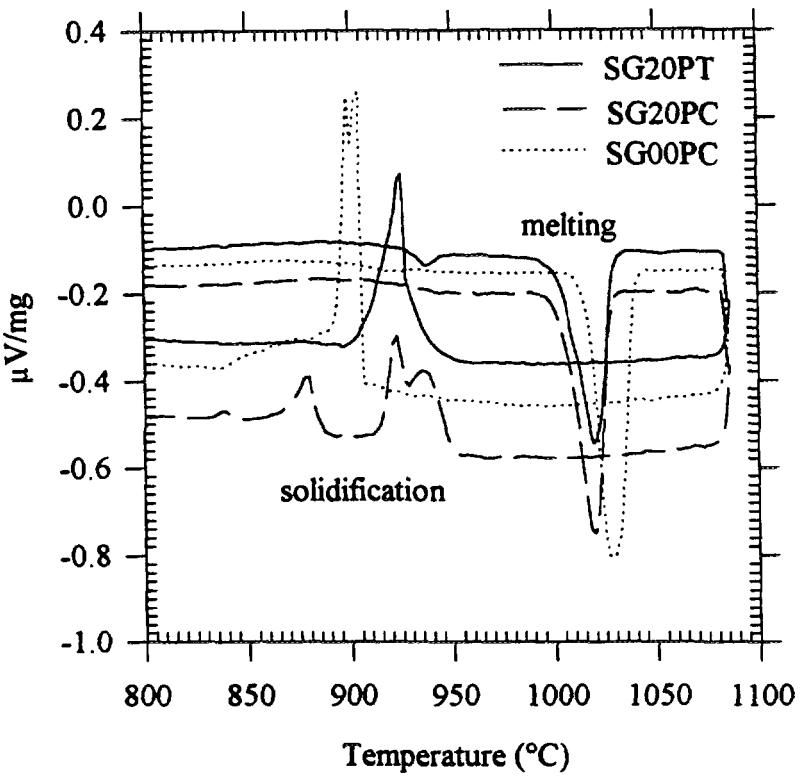


Figure 4-7 : DSC dans des creusets en alumine, vitesse de montée en température 10°C/min, atmosphère: air. SG00PC: poudre Sol-Gel de composition 123, SG20PC: poudre Sol-Gel de composition 123 + 20% pds 211, SG20PT: poudre Sol-Gel de composition 123 + 20% pds 211 + 0,5% pds Pt

4-6-2 Effets de l'ajout de particules 211 propéritectiques

Sur la figure 4-7 nous présentons la DSC pour les précurseurs 123, 123+20% pds 211 et 123 + 20% pds 211 + 0,5% Pt. Les mesures ont été réalisées dans des creusets d'alumine et sous air. La vitesse de montée en température est 10°C/min. Il est clair que l'ajout de 211 diminue la température de début de réaction péritectique.

Les figures 4-8 A, B, C et D représentent la distribution de taille des précipités aprés fusion pour chacun des précurseurs, respectivement 123, 123+ 20% pds 211, 123 + 0,5% Pt et 123+ 20% pds 211 + 0,5% pds Pt. En l'absence d'ajout la morphologie des précipités 211 issus de la poudre 123 pure est aciculaire, l'ajout de particules 211 propéritectiques (B) modifie la morphologie et la taille des précipités péritectiques. La distribution devient homogène et est constituée de petites particules sphériques de l'ordre de quelques µm de diamètre.

L'observation conjuguée d'une diminution de la température de réaction péritectique et de la modification de la distribution de taille des précipités péritectiques nous amène à conclure que les particules introduites servent de germe.

Varanasi et al. ont réalisés des expériences qui ne laissent aucun doute sur le rôle joué par les particules propéritectiques ajoutées. De manière à différentier les particules propéritectiques des précipités péritectiques, des particules d' Erbium Er-211 ont été mélangées à une poudre Y-123 dans la proportion molaire 1:4 (Y^{3+} = 0,89 A, Er^{3+} = 0,88A). Après fusion dans un four préchauffé, les échantillons sont trempés puis observés au MEB en électrons rétro diffusés. La différence des poids atomiques permet de facilement distinguer les phases de Er-211 et Y-211. Les observations montrent clairement des précipités constitués d'un coeur Er-211 et d'une enveloppe de Y-211.

Griffith et al. [4.21] observent aussi un changement de morphologie induit par l'addition de précipités extérieurs. De plus ils constatent que la géométrie des particules propéritectiques 211 introduites commande la morphologie des précipités péritectiques. Ainsi l'ajout de précipités équiaxes induit la formation de précipités péritectiques équiaxes, tandis que celui de particules aciculaires engendre des particules péritectiques aciculaires.

La réduction de la taille des précipités s'expliquerait donc par une nucléation hétérogéne simultanée sur la distribution homogène de particules introduites dans le précurseur 123.

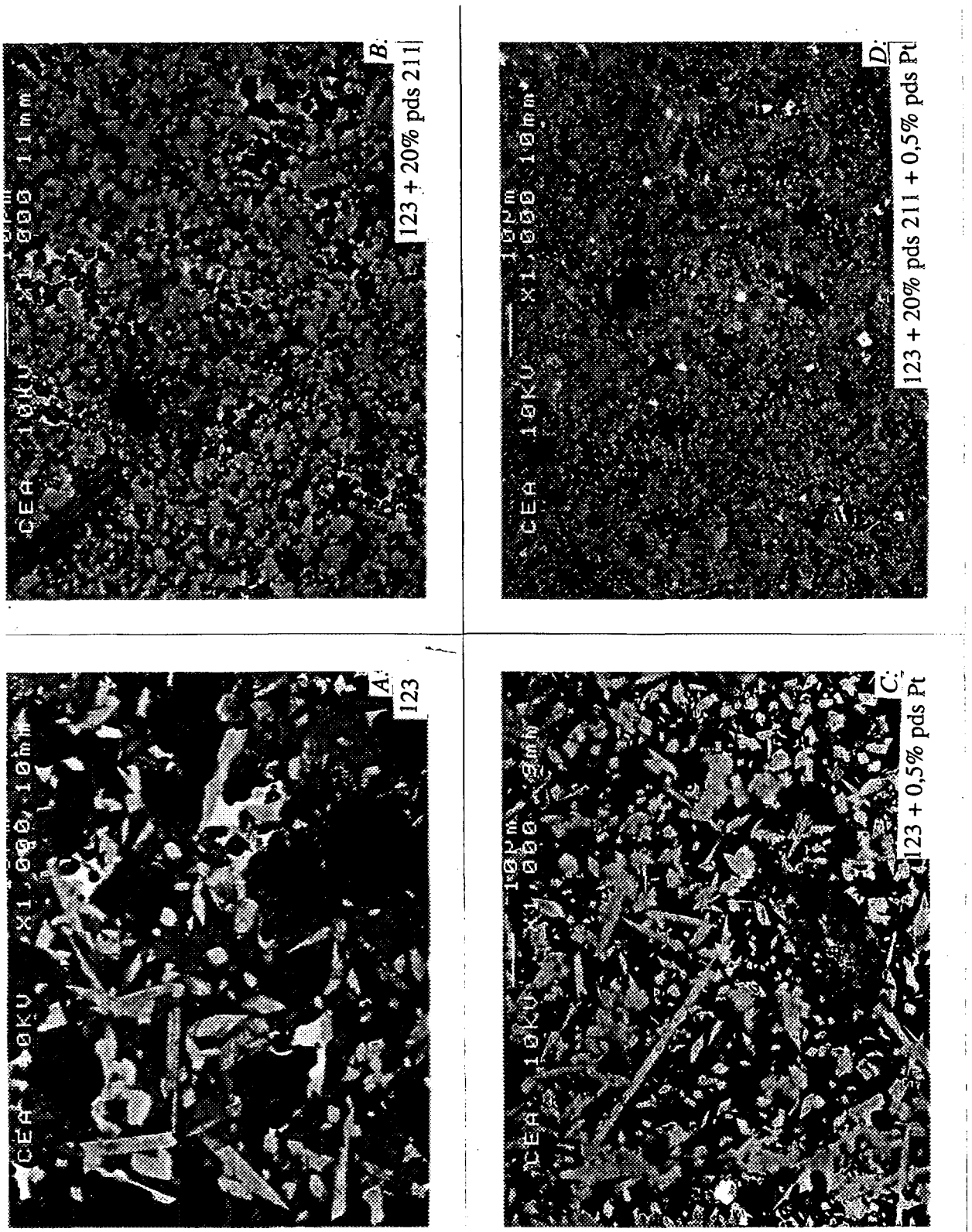


Figure 4-8: Image MEB, électrons rétrodiffusés. Distribution de taille des précipités 211 aprés fusion péritectique. A: 123, B: 123+ 20% pds 211, C: 123 + 0,5% Pt et D: 123+ 20% pds 211 + 0,5% pds Pt. Les taches plus lumineuses sur la figure D correspondent à des globules riches en platine.

4-6-3 Effets de l'ajout de platine

On n'observe pas sur les mesures en ATD de modification de la température de fusion péritectique lorsque 0,5% pds est ajouté à la poudre 123.

Les images en électrons rétro diffusés pour les précurseurs 123 + 0,5% pds Pt et 123 + 20% pds 211 + 0,5%pds Pt sont présentées sur la figure 4-8 C et D. On peut observer que lorsque du platine est ajouté à la poudre 123 pure les précipités présentent des morphologies extrémement anisotropes semblables à des aiguilles.

Par contre dans le cas de l'ajout de platine à une poudre déja dopée en 211 la distribution est homogène et constituée de petites particules sphériques de l'ordre du µm de diamètre.

De plus on peut remarquer sur la figure 4-8 une diminution de la taille des précipités et une augmentation de leur densité dans les échantillons C et D.

Dans le tableau 4-7 nous avons reporté le pourcentage en poids moyen de l'yttrium mesuré par microsonde électronique sur des surfaces de 100 x 100 μm^2 et une profondeur de 1 µm.

Composition chimique du précurseur	123	123 + 20% pds 211	123 + 0,5 % pds Pt	123 + 20% pds 211 + 0,5% pds Pt
% en poids d'yttrium (EMPA)	11	17,1	12,8	18

Tableau 4-7: pourcentage en poids moyen de l'yttrium mesuré par microsonde électronique sur des surfaces de 100 x 100 μm^2 et une profondeur de 1 µm.

On voit ici une légère augmentation de la teneur en yttrium lorsque 0,5% en poids de platine est ajouté. Cette augmentation pourrait être associée à l'introduction de sites de nucléation qui comme dans le cas d'une fusion hors équilibre modifie la fraction volumique de la phase 211.

Toutefois, il faut analyser ces chiffres avec circonspection car il s'agit d'une information volumique constituée par la surface analysée sur 1 micron de profondeur. Ainsi, la probabilité d'intégrer un signal 211 sous la surface est plus grande pour les distributions homogènes de fins précipités.

Les observations par microsonde électronique révèlent la présence de globules contenant du platine (voir aussi figure 4-8 D), leur taille moyenne ainsi que leur composition moyenne sont résumées dans le tableau 4-8 pour chacune des poudres.

Composition de la poudre	Taille moyenne des globules (µm)	Composition moyenne % atomique Pt : Cu : Ba : Y : O
123 + 0,5%pds Pt	5 - 20	6,77:3,82:22,07:8,66:58,68
123 + 20% pds 211 + 0,5%pds Pt	2 - 10	7,97:4,33:22,25:8,38:57,06

Tableau 4-8: Composition des globules riches en platine dans les échantillons dopés.

On peut remarquer que lorsque des précipités 211 propéritectiques sont ajoutés ces globules sont de plus petites taille et la teneur en Pt et Cu augmente.

Différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer le rôle joué par le platine sur la distribution de taille des précipités piégés dans la matrice aprés solidification.

Deux mécanismes sont envisageables et peuvent se conjuguer. Pour certaines équipes le platine jouerait directement ou indirectement le rôle de site de nucléation pour les particules péritectiques [4.21, 4.22]. Pour d'autres le principal effet du platine est l'inhibition de la croissance des précipités dans le liquide [4.23, 4.24].

Yoshida et al.[4.25] pensent que les précipités 211 nucléent sur un composé de Ba-Cu-Pt-O formé au cours de la chauffe et dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de la phase 211. Ils s'appuient sur les travaux de Saito et al.[4.26] qui constatent la forte réactivité du platine avec le système Y-B-C-O et observent la formation de trois phases principales, $Ba_4CuPt_2O_9$, $Y_2Ba_2CuPt_2O_8$ et $Y_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$. Parmi celles ci la première (0412) peut être synthétisée à 700°C alors que la phase 211 n'est pas formée. De plus ce composé est particulièrement adapté pour servir de site de nucléation à la phase 211 car il n'y a entre les deux structures cristallines qu'un désaccord de maille inférieur à 4%. J.H Park et al. [4.27] avancent aussi l'hypothèse d'une germination des précipités péritectiques sur le composé $Ba_4CuPt_2O_9$ formé au cours de la fusion.

Cette phase est généralement observée sous forme de petits bâtonnets dont la longueur moyenne est 20 µm [4.28, 4.29].

Pourtant dans nos observations ni la morphologie ni la composition de ces ségrégations ne confirme la formation de la phase $Ba_4CuPt_2O_9$. La présence d'yttrium laisserait plutôt présager de la formation des phases $Y_2Ba_2CuPt_2O_8$ et $Y_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$, mais les rapports cationiques mesurés sont trés loin de cette stoechiomètrie.

En fait une analyse systématique des phases au cours du procédé MPMG mène Izumi et al. [4.30] à conclure que les précipités 211 sont formés à partir de la phase 123 reconstituée au cours du chauffage du mélange Y_2O_3 + phase liquide. La phase 211 ne serait donc pas formée directement à partir du mélange Y_2O_3 + phase liquide par nucléation des précipités 211 sur les particules Y_2O_3 comme il a toujours été décrit par Murakami et al.[4.31-4.33] mais à partir de la phase 123 reformée extrêmement rapidement au cours de la chauffe à 1000°C/h.

Le platine - à l'image des précipités propéritectiques du paragraphe précédent - pourrait alors jouer le rôle de site de nucléation pour les précipités péritectiques 211 lors de la transformation de la phase 123. Ceci n'excluant pas la possibilité d'une nucléation sur un composé de type $Ba_4CuPt_2O_9$.

Une autre modification importante induite par la présence de platine dans le précurseur 123 est la modification de la morphologie des précipités 211 qui deviennent extrêmement anisotropes et prennent la forme d'aiguilles aprés germination.

Varanasi et al. [4.20] décrivent des précipités de 20 microns de long et quelques microns de large dans des échantillons de composition 123 + 0,5% pds Pt trempés après maintien 1hr à 1040°C. Cette morphologie typique est couramment rapportée dans les échantillons trempés aprés fusion [4.28, 4.34, 4.35].

L'augmentation du rapport des axes des particules est associée à une diminution de l'énergie de surface des particules 211 dans le liquide due à l'introduction de platine. Une telle diminution de l'énergie d'interface devrait favoriser la "croissance anisotrope" des particules en augmentant les surfaces présentant la plus faible énergie d'interface avec le liquide. La croissance anisotrope des précipités 211 a été observée par Varanasi et al. [4.20] la longueur des précipités croît cinq fois plus vite que la largeur au bout de dix heures de maintien dans le liquide à 1040°C.

Dans nos expériences, on observe bien cette morphologie extrémement aciculaire (aiguille) aprés fusion de précurseur 123 dopé par 0,5 % pds de platine. Par contre, nous avons vu que le platine ne modifie pas la morphologie des particules péritectiques si des précipités propéritectiques sont préalablement ajoutés. La nucléation des précipités dans les précurseurs de type D semble donc être gouvernée par les précipités 211 présents au moment de la fusion.

Le bloquage par le platine de la croissance des particules 211 dans le liquide a été observé par de nombreux auteurs [4.36-4.38]. La comparaison des distributions de taille aprés différents temps de maintien à haute température pour des échantillons dopés et non dopés confirme clairement cette hypothèse [4.39]. De plus l'effet est observé à partir de

0,5% en poids de poudre de platine ajoutée et au dela de cette quantité la distribution change trés peu [4.21, 4.27, 4.35].

Ce qui surprend dans la plupart de ces études, c'est la morphologie sphérique des particules 211 alors que les précurseurs sont dopés en platine. En fait ceci s'explique par l'ajout de précipités propéritectiques 211 ou d'un excés de Y_2O_3 à la composition initiale. Comme on vient de le voir ce sont ces particules qui vont déterminer la morphologie des précipités péritectiques.

Un autre sujet d'étonnement est la disparition des précipités 211 en aiguille dans les échantillons solidifiés de composition initiale 123 + 0,5 pds Pt. La morphologie sphérique ou légérement aciculaire des particules 211 s'explique par un découpage des particules aciculaires initiales en plusieurs particules au cours de leur dissolution devant le front de solidification. Nous rentrerons plus dans les détails sur ce phénomène au chapitre 5.

La comparaison des image 4-8 A et C montre que le platine agit sur la nucléation des particules 211 à la fusion et modifie ainsi la distribution de taille initiale. Dans le cas des échantillons B et D, si les 211 ajoutés gouvernent la nucléation des 211 péritectiques (comme le suggére la morphologie des particules), les distributions observées dans l'échantillon D s'expliquent par un ralentissement des vitesses de croissance des particules. Le platine agirait donc sur un processus de coalescence extrémement rapide dés les premiers instants de l'apparition des particules 211.

Les effets du platine sur la coalescence des particules dans le liquide péritectique seront plus largement discutés au chapitre 5.

4-6-4 Effets de la taille des grains 123 sur la nucléation des particules 211

Sur les figures 4-5 et 4-6 du paragraphe 4-7-1 sont présentées respectivement les images X de l'yttrium pour les préformes HOESCHT-UF et HOESCHT-ISF.

On peut voir de manière spectaculaire le changement d'aspect de la distribution de taille des particules péritectiques induit par la microstructure de la préforme. Lorsque la préforme est constituée de petits grains 123 (quelques microns), la distribution est beaucoup plus homogène et les précipités sont beaucoup plus petits (quelques microns). Il n'est pas aisé sur ces images de distinguer des tendances concernant la morphologie des précipités, mais les observations présentées au chapitre 5 dans des échantillons solidifiés à partir de ce type de préformes montrent que les particules sont beaucoup plus sphériques dans le cas d'une préforme à faible granulométrie.

Étant donnée la très grande sensibilité de la nucléation des 211 sur des sites hétérogènes, ces derniers résultats s'expliquent par l'augmentation de la surface de joint de grains par unité de volume dans le précurseur ISF.

En effet au cours de la fusion les joints de grains fournissent des surfaces de nucléation hétérogène favorisant la germination des précipités péritectiques. Ainsi comme dans le cas d'un dopage en précipités propéritectiques, la nucléation simultanée sur une distribution homogène de sites provoque la réduction de la taille des particules et homogénéise la distribution.

On l'a vu plus haut Izumi et al. [4.30] ont montré que en réalité la formation des particules 211 dans le cas des techniques QMG et MPMG ne se faisait pas directement à partir de Y_2O_3 + phase liquide mais que l'on repassait par la phase 123. Les très bons résultats obtenus par MPMG ne seraient donc pas seulement dus à la présence de platine, mais aussi à la préparation de la poudre de départ qui comprend une phase de broyage. Cette technique doit préparer des précurseur de granulométrie extrêmement fine favorisant la nucléation aux joints de grains. Pour preuve, un échantillons MPMG préparé dans un creuset en YSZ (yttria stabilized zirconia) pour éviter toute contamination par du platine présente des précipités de taille moyenne 4,61µm alors qu'un échantillon solidifié dans les mêmes conditions mais à partir d'une poudre 123 obtenue par réaction solide et de granulométrie environ 10µm présente des particules de taille moyenne 5,95µm. Les récent travaux de Kim et al. [4.40] confirment que l'augmentation de la surface des joints de grains associée à la diminution de la taille des grains 123 augmente le taux de nucléation des 211 au moment de la fusion incongruente.

Enfin, Griffith et al. [4.21] rapportent que la longueur moyenne des précipités 211 augmente de 30 µm à 93 µm lorsque la taille des grains 123 passe de 2,6 µm à 55 µm dans des échantillons trempés après fusion et maintenus pendant trois heures à 1040°C. La taille des particules observées est plus grande que le diamètre des grains 123 ce qui signifie qu'ils ne peuvent ni se former à partir d'un seul grain 123 ni apparaître en épitaxie directement au niveau des joints de grains. Des statistiques réalisées sur le nombre de grains 123 et le nombre de grains 211 formés après fusion montrent qu'il faut dans le cas d'une poudre 123 de granulométrie moyenne 2,6µm, 85 grains 123 pour 1 précipité 211 formé. Ceci prouve que les précipités ne nucléent pas à l'intérieur d'un grain 123 mais qu'il y a une corrélation directe entre le nombre de 211 formés et la surface de joints de grains 123. Griffith estime à $1,86 \times 10^5$ le taux de nucleus par unité de surface de joint de grain ce qui correspond à un espacement moyen de 23,2µm entre chaque nucleus 211. Considérant qu'il n'y a pas de croissance des précipités dans le liquide, il trouve que le volume des précipités 211 est égal à la racine cubique du volume des grains 123.

La distribution initiale des précipités 211 après fusion péritectique de YBCO est donc directement liée à la taille des grains 123 avant fusion.

4-7 CONCLUSION

La fusion péritectique d'un ensemble de grains 123 compactés peut être décrite par deux modèles. Lorsque la fusion a lieu à l'équilibre, les joints de grains et autres phases secondaires ségrégées fondent en premier puis la fusion se propage à l'intérieur du grain. Lorsque la vitesse imposée augmente, la fusion se déroule hors de l'équilibre et le degré d'instabilité à l'intérieur des grains augmente avec la vitesse de montée en température. La nucléation des précipités 211 a lieu à l'intérieur des grains et de façon homogène. Dans ce dernier cas la fraction volumique des particules est supérieure à la fraction volumique prédite par un diagramme d'équilibre et la distribution est beaucoup plus homogène et les précipités plus petits.

Le processus de nucléation des particules 211 est sensible à la densité de surface de joint de grains 123. En effet au cours de la fusion les joints de grains fournissent des surfaces de nucléation hétérogène favorisant la germination des précipités péritectiques. Plus les grains dans la préforme sont petits plus les précipités péritectiques 211 seront petits et nombreux aprés fusion.

La morphologie des précipités 211 aprés fusion péritectique d'un précurseur pur 123 est aciculaire. Lorsque l'on ajoute des particules propéritectiques 211, celles ci jouent le rôle de germe pour les précipités péritectiques. Ici la morphologie sphérique des particules propéritectiques introduites impose la formation de particules péritectiques sphériques. A la fusion, la germination simultanée sur les particules 211 propéritectiques entraine la diminution de la taille des particules et l'homogénéisation de la distribution dans la préforme fondue.

Le platine a un effet marqué sur la distribution de taille des précipités 211 même aprés 5 minutes de maintien à 1150°C. On observe de manière générale une augmentation de la densité des particules et une diminution de leur taille. Lorsqu'il est ajouté au précurseur 123 le platine modifie la morphologie des particules qui prennent une forme d'aiguille. Dans ce cas le platine modifie le processus de germination/croissance des particules. Lorsque le platine est ajouté au précurseur 123 + 211 la morphologie finale des précipités est imposée par la morphologie des précipités propéritectiques introduits.
Dans ce cas si les 211 ajoutés gouvernent la nucléation des précipités péritectiques, les distributions observées aprés 5 min à 1150°C dans les échantillons dopés pourraient s'expliquer par une action inhibitrice du platine sur un processus de coalescence extrémement rapide dés les premiers instants de l'apparition des particules 211.

Références bibliographiques du chapitre 4:

[4.1] T.L. Aselage, Physica C 233 (1994) 292.

[4.2] H. Fjellvag et al. Acta. Chem. Scand. A 42 (1988) 178.

[4.3] Y. Gao et al. J. Mater. Res. 5 (1990) 1363.

[4.4] G. Selvaduray et al. J. Mater. Res. 7 (1992) 283.

[4.5] L. D. Fitch et al. J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 2020.

[4.6] M. F. Yan et al. Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 532.

[4.7] F.J. Gotor, N. Pellerin, P. Odier et al., Physica C (1995) sous presse

[4.8] M. Gervais et al. Mater. Science Eng. B8 (1991) 287.

[4.9] R. S. Roth et al. Ceramic Superconductors II, ed. M.F. Yan (Amer. Cer. Soc., Westerville, 1988) p13.

[4.10] X. Deschanels, Rapport CEA-R-5616

[4.11] X. Yao, Thèse de l'Université de Liverpool (1993).

[4.12] J. Ringnalda, X. Yao, D.G. McCartney, C.J. KIELY et G.J. TATLOCK, Mater. Letters 13 (1992) 357.

[4.13] E. S. Kucherenko, traduction de Russ. Metal. 1 (1981) 164.

[4.14] E. S. Kucherenko et N. V. Kucherenko, traduction de Russ. Metal. 6 (1982) 139.

[4.15] J. V. Armstrong et al. Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 89.

[4.16] T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Nakamura, "Processing of the International Workshop on Superconductivity" Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1992) 280.

[4.17] M.J. Cima, M.C. Flemmings, A.M. Figuereto, N. Nakade, H. Ishii, H.D. Brody, J.S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72 (1992) 179.

[4.18] C. Wagner, Z. Electrochem 65 (1961) 581.

[4.19] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 35 (1961) 35.

[4.20] C. Varanasi et P. J. McGinn, J. of Electronic Mater. (1993)

[4.21] M.L. Griffith, R.T. Huffman et J.W. Halloran, J. Mater. Res., 9, 7 (1994) 1633.

[4.21] N. Ogawa et al. Physica C 177 (1991) 101.

[4.22] N. Ogawa et al. Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) S89.

[4.23] M. Morita et al. Japan. J. Appl. Phys. 30 (1991) L813.

[4.24] T. Izumi et al. J. Mater. Res. 7 (1992) 801.

[4.25] M. Yoshida et al. Physica C 185-189 (1991) 2409.

[4.26] Y. Saito et al., J. Crystal Growth 109 (1991) 426.

[4.27] J.H. Park, H.W. Kim et J.T. Song, J. of Mat. Sci. 4 (1993) 77

[4.28] C. Varanasi, P. J. Mc Ginn, V. Pavate et E.P. Kvam, Physica C 221 (1994) 46.

[4.29] J.H. Park et al. J. Mater. Sci. Mater. in Elect. 4 (1993) 1.

[4.30] T. Izumi et al., J. Mater. Res. 7 (1992) 801.

[4.31] M. Murakami, Modern Phys. Lett. B 4 (1990) 163.
[4.32] M. Murakami et al. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990) 1991.
[4.33] M. Murakami et al. Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 43.
[4.34] M. Cima présentation au Workshop: "Bulk processing on Bulk Processing and Critical Current Density of High-Tc Supercondutors" Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 9 Avril 1992.
[4.35] C. Varanasi et P. J. Mc Ginn, Physica C 207 (1993) 79.
[4.36] M. Murakami et al., Int. Workshop on Superconductivity, page 169 June 23-26 (1992) Honolulu.
[4.37] T. Izumi et al., J. Mater. Res. 7, 4 (1992) 801
[4.38] C. Varanasi, M. A. Black and P. J. McGinn, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 10.
[4.39] M. Morita et al. Proceeding of the international conf. on high température Superconductivity-July 1991-Kabazawa-Japan.
[4.40] C.J. Kim, K.B. Kim et G.W Hong, Physica C 243 (1995) 366.

Chapitre 5

SOLIDIFICATION DIRIGÉE DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

5-1 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

La quasi totalité des expériences sont réalisées sous une pression partielle d'oxygène de 1 atmosphère, dans les rares cas où ce n'est pas le cas nous le mentionnons dans le texte.

Nous distinguons deux étapes dans la procédure expérimentale, l'étape I qui consiste à faire fondre la préforme et l'étape II à la solidifier.

Étape I:

a) L'échantillon placé dans le gradient de température est rapidement introduit au milieu du four préchauffé à Tm = 1150°C. La totalité de l'échantillon passe ainsi d'une température d'environ 800°C à 1150°C en 30 secondes. La vitesse de montée en température est estimée à 10^4 °C/h. Après quelques minutes à cette température le four est refroidi à 200°C/h jusqu'à 1050°C. L'échantillon reste au milieu du four à cette température pendant 2 heures.

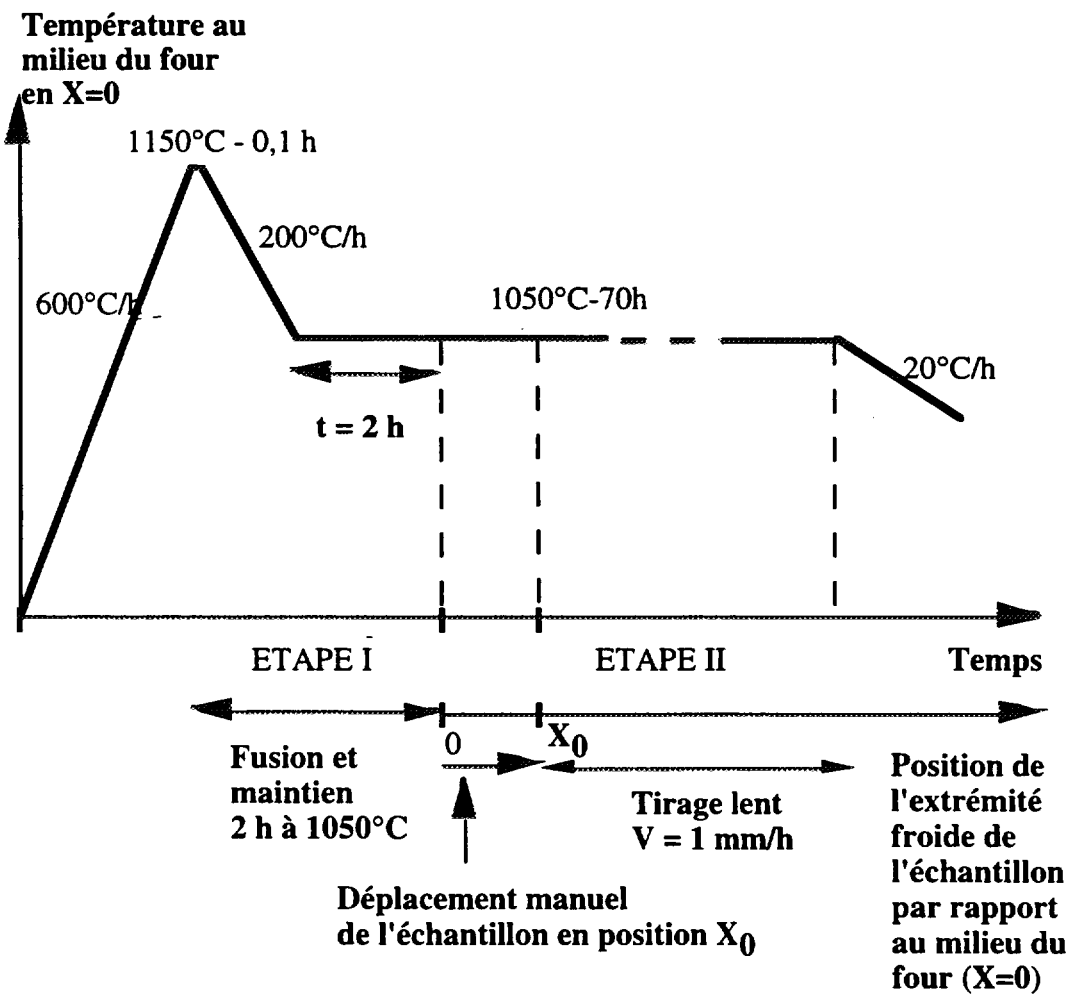


Figure 5-1: Procédure expérimentale et cycle thermiques.

Étape II:

Après 2 heures à 1050°C, l'échantillon est alors placé manuellement dans le gradient thermique. Sa position X_0 est repérée par rapport à son extrémité la plus froide (Figure 5-2).

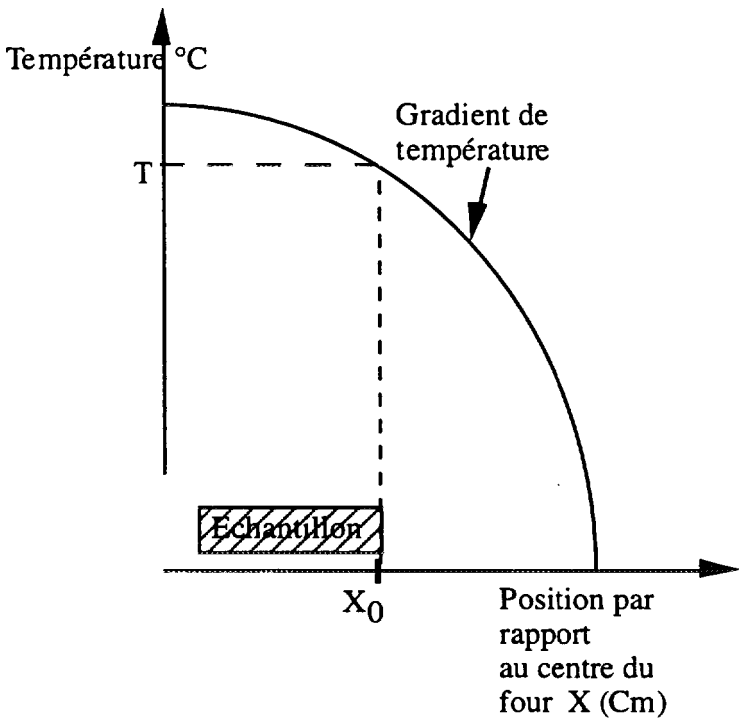


Figure 5-2: Étape II: l'échantillon est placé dans le gradient thermique, sa position X_0 est repérée par l'extrémité la plus froide.

A partir de cette position X_0, l'échantillon est "tiré" lentement à 1mm/h. Le déplacement manuel de l'échantillon dans le gradient thermique avant tirage lent présente divers avantages. Étant donnée la vitesse de tirage extrêmement lente imposée, cette opération limite le temps de maintien de la préforme dans l'état fondu avant solidification et réduit le temps extrêmement long nécessaire à la synthèse d'un échantillon (de l'ordre de 4 à 5 jours pour un échantillon de 2 cm de longueur).

La réduction du temps de maintien de la préforme dans l'état fondu est nécessaire pour deux raisons principales. Primo, malgré la grande viscosité du mélange liquide + 211, s'il reste trop longtemps dans l'état fondu l'échantillon va fluer entre les barrettes de MgO et perdre une proportion importante de liquide par mouillage au contact du support. Deusio, le processus de coalescence des particules 211 dans le liquide doit être limité si l'on veut conserver des particules de petites dimensions.

Inversement, si l'échantillon n'est pas maintenu suffisamment longtemps dans l'état fondu parcequ'il est placé en une position X_0 qui correspond à une température

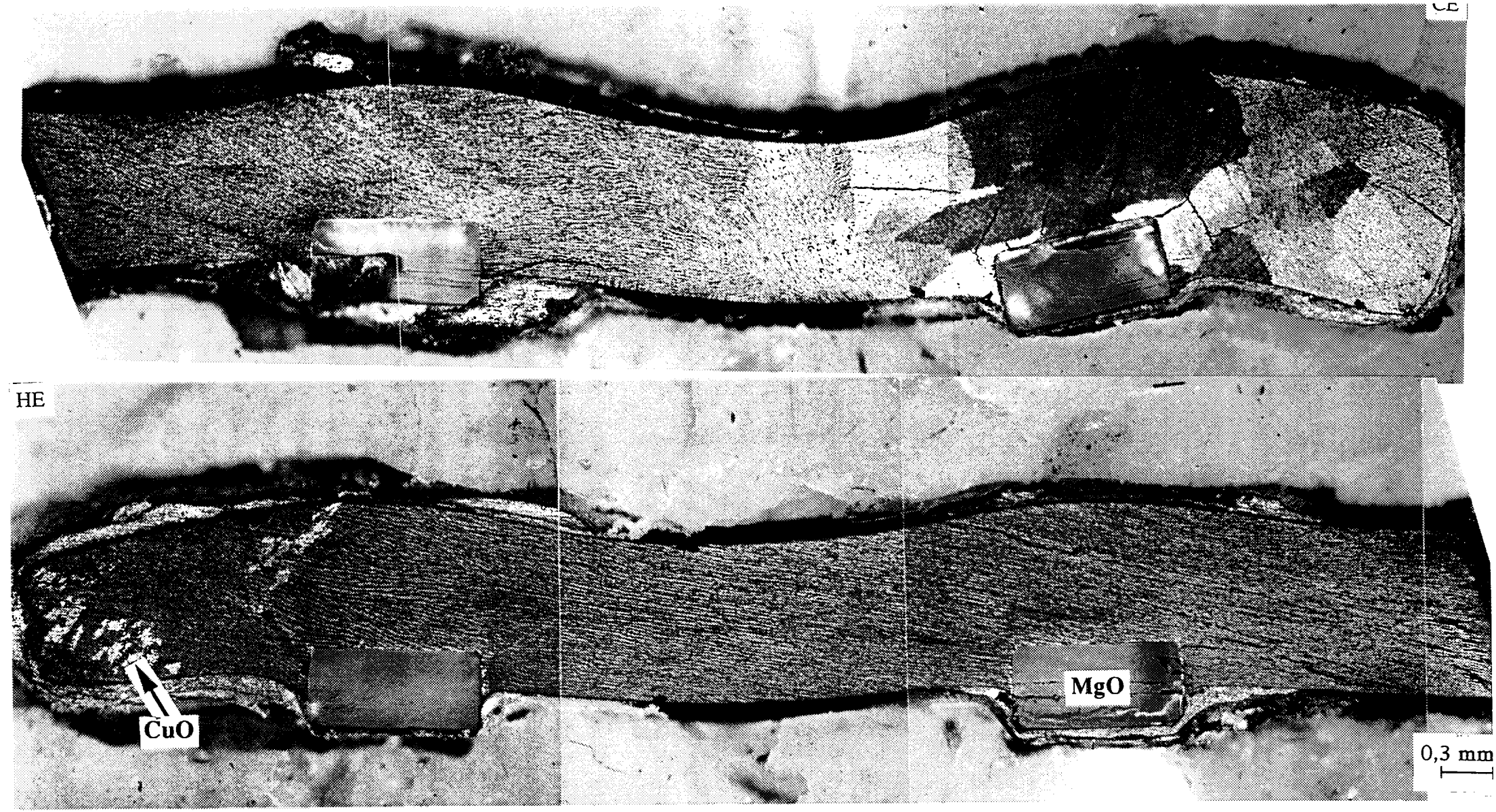


Figure 5-3: Coupe longitudinale d'une fibre ICI de 2 mm de diamètre et environ 2 cm de long de composition initiale 123. Observation en lumière polarisée.

proche de la température de germination, il y a multigermination au sein du bain fondu et la taille des monodomaines est limitée.

La détermination de la position X_0 optimale avant tirage lent dans le gradient thermique doit donc être effectuée par tâtonnements successifs de façon à combiner la formation de grains 123 de grandes dimensions et limiter la déformation de la préforme.

5-2 RÉSULTATS

5-2-1 Description de la microstructure

La figure 5-3 représente la micrographie d'un échantillon enrobé puis poli et observé au microscope optique en lumière polarisée. Chaque couleur définit un monodomaine YBCO et son orientation cristallographique par rapport au plan d'observation. L'échantillon présenté est un fils acheté chez ICI de composition initiale 123, de 2 mm de diamètre et environ 2 cm de longueur .

Généralement après solidification l'extrémité refroidie en premier qu'on appellera par la suite "Cold End" (CE) des échantillons a augmenté de volume alors que l'extrémité solidifiée en dernier nommée "Hot End" (HE) a diminué de volume.

L'extrémité CE contient plusieurs monodomaines dont la taille est de l'ordre de 0,5 mm à 1 mm orientés de manière aléatoire. Au cours de la solidification la taille des monodomaines augmente puis il y a sélection d'une direction de croissance cristalline jusqu'à la fin de l'échantillon. Ici le monodomaine observé est long d'environ 9 mm et les traces des strates de phase secondaire indiquent que les plans (a, b) sont exceptionnellement bien orientés, il font approximativement un angle de 10° par rapport au grand axe de l'échantillon. De manière générale, l'orientation cristallographique des monodomaines est relativement aléatoire et non reproductible, mais l'on observe fréquemment un angle de 45° entre les plans (a, b) et le grand axe de l'échantillon.

On peut remarquer que la présence du support ne perturbe pas la croissance cristalline. Par ailleurs l'analyse systématique en microsonde électronique confirme que le support n'est pas contaminent.

Dans l'extrémité HE on peut distinguer la présence d'une phase ségrégée (en blanc sur la micrographie) qui a été identifiée comme étant du CuO. Une micrographie à plus fort grandissement montre ces grains de CuO systématiquement observés dans l'extrémité solidifiée en dernier (figure 5-4).

La fracture d'un échantillon de 2 mm de diamètre permet de visualiser la structure en plaquettes d'un monodomaines (figure 5-5).

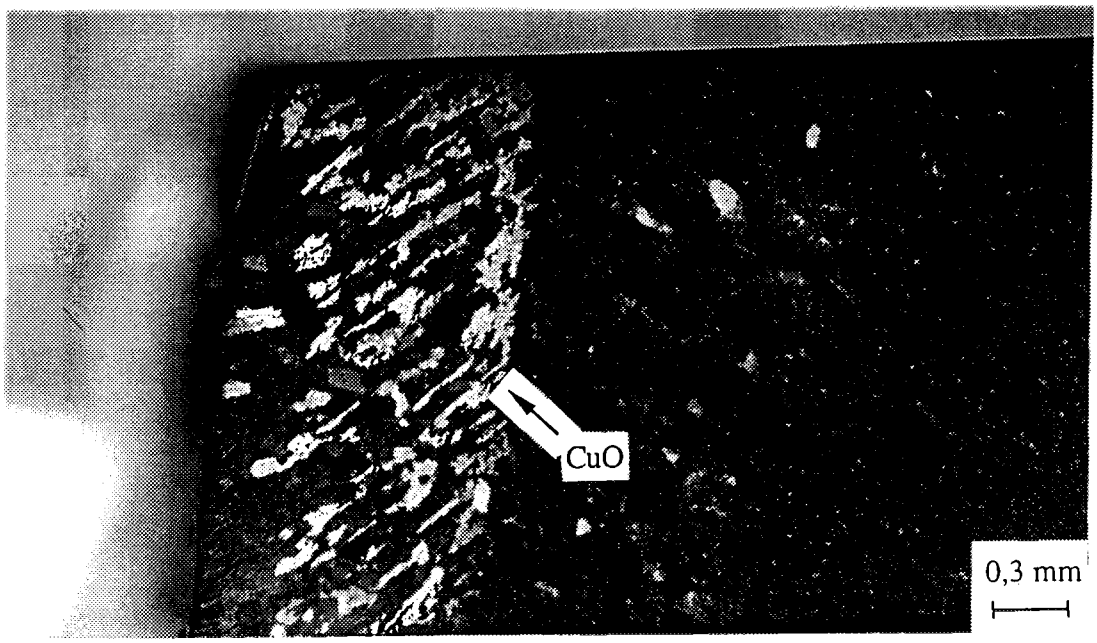


Figure 5-4: Phase CuO ségrégée dans l'extrémité HE de l'échantillon.

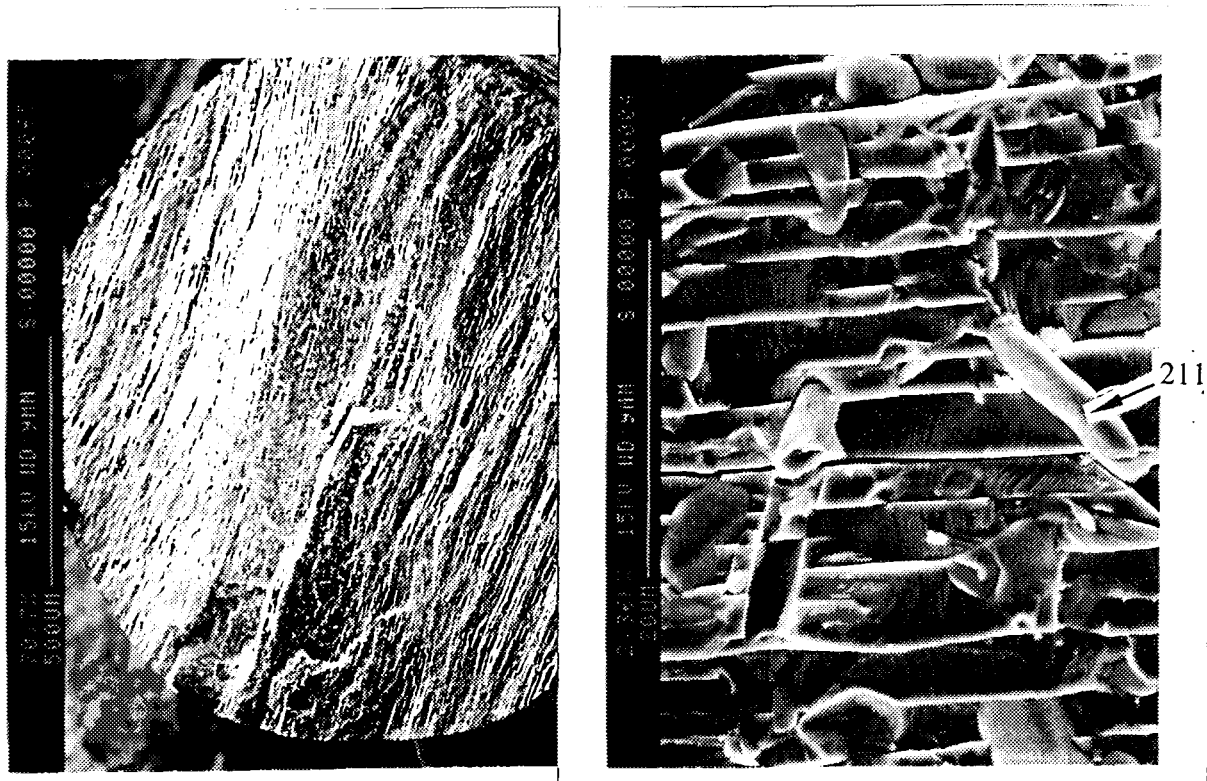


Figure 5-5: Surface d'un échantillon facturé de petite section, les monodomaines sont constitués de plaquettes.

Figure 5-6: Présence de fissures aléatoires dans les monodomaines.

Au cours du refroidissement des fissures aléatoires se propagent comme on peut le voir sur la figure 5-6.

Lors du traitement de réoxygénation, l'oxygène diffuse par les strates de phase secondaire inter-plaquettes et peut entraîner la déconnexion des plaquettes entre elles. Dans le cas d'échantillons de composition initiale 123 + 20% 211, les strates de phase secondaire sont invisibles après solidification. Elles apparaissent sur la surface polie après traitement de réoxygénation.

L'observation de la surface polie à un grossissement plus fort, permet de distinguer les précipités 211 piégés dans la matrice. Sur la figure 5-7 on peut remarquer que l'épaisseur des plaquettes 123 est proportionnelle à la densité locale de précipités 211.

L'examen de la distribution de taille des particules 211 d'une extrémité à l'autre de l'échantillon montre que les particules ne sont pas réparties de manière homogène dans l'échantillon.

Une étude détaillée sur la distribution de taille des particules 211 dans un échantillon de composition initiale 123 a été menée. La publication est reproduite en **annexe 1**. De ce travail il ressort que le nombre de précipités, la fraction volumique et le rayon moyen des précipités 211 piégés dans le solide augmentent de CE à HE le long de la direction de croissance.

5-2-2 Évolution de la microstructure en fonction des paramètres expérimentaux

Les expériences de solidification dirigée on été réalisées dans un gradient thermique de l'ordre de 30°C/cm et une vitesses de tirage de 1 mm/h. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 ces valeurs pour G et R imposent un front de solidification plan ou plan facetté et une croissance continue du cristal. Nous nous sommes intéressés ici à optimiser la taille des monodomaines 123.

La méthode a consisté à faire varier un paramètre en bloquant les autres. Étant donnée les temps très longs requis pour synthétiser un échantillon de 20 mm (environ 5 jours), et le grand nombre de paramètres à faire varier, le nombre d'expériences était limité. Les résultats présentés ici donnent des tendances de l'évolution de la microstructure en fonction des paramètres expérimentaux.

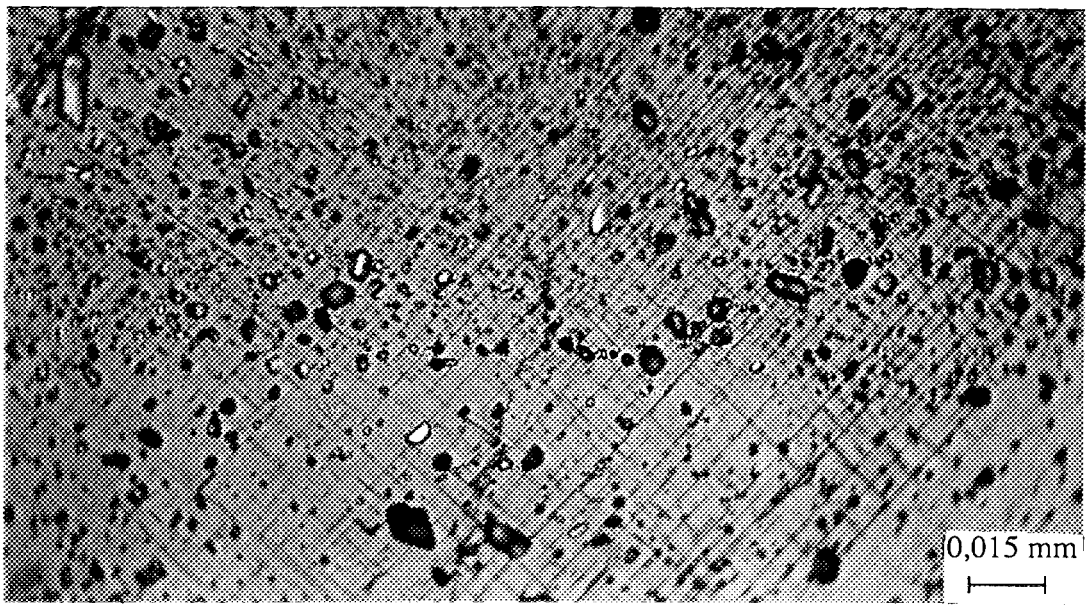
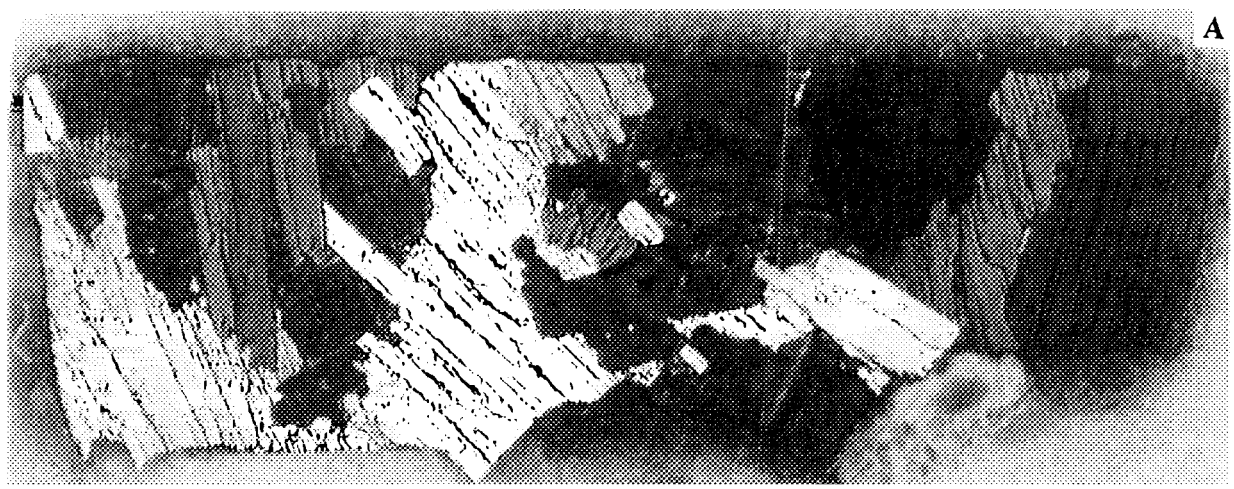


Figure 5-7: L'épaisseur des plaquettes supraconductrices est liée à la densité de précipités piégés localement.



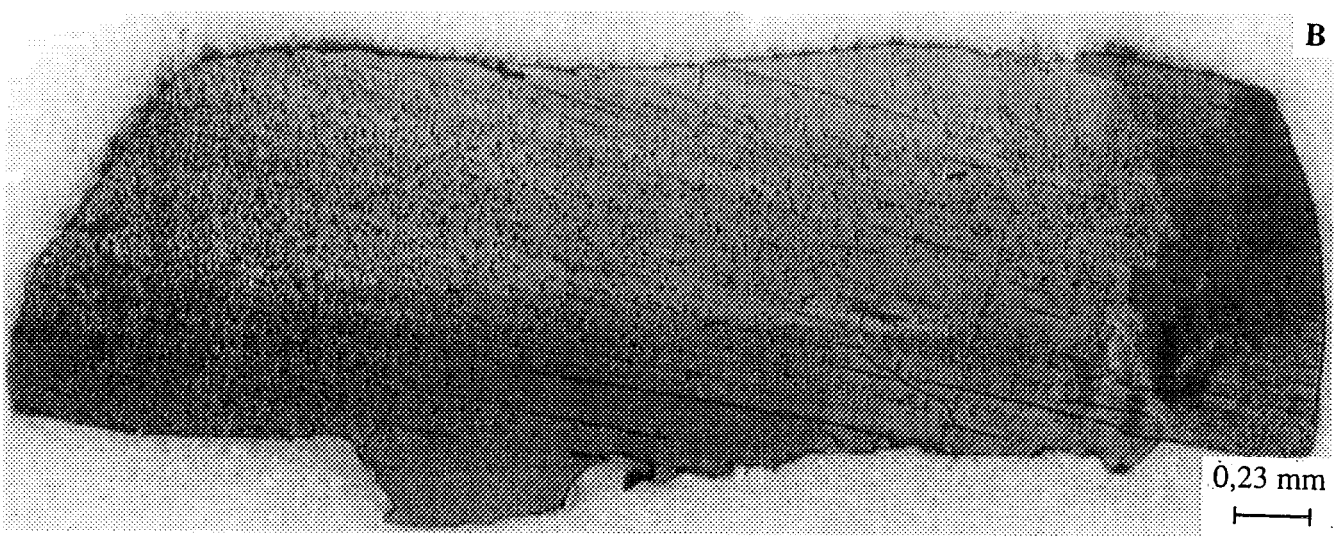


Figure 5-8 A et B Observation au microscope optique en lumière polarisée de la microstructure des échantillons A et B

5-2-2-1 Tenue de l'échantillon sur le support

La section S de l'échantillon, la température maximum Tm à laquelle l'échantillon est fondu, le temps de maintien dans l'état fondu (lié au paramètre X_0) et la nature de l'atmosphère sont déterminants pour éviter que les barreaux ne se déforment trop au cours de la synthèse entre les barrettes MgO. La viscosité du liquide augmente avec la pression partielle d'oxygène et pour un jeu donné de paramètres Tm, X_0 et S la tenue de l'échantillon sera très différente si l'on passe d'une pression partielle d'oxygène de 1 atm à une pression quasi nulle (sous flux d'argon par exemple). Dans ce dernier cas si l'on n'adapte pas les paramètres Tm et X_0 l'échantillon va fluer et enrober les barrettes de MgO.

Un autre facteur qui semble être déterminant est le mode de préparation de la préforme. Différentes séries d'échantillons de section carrée différente ont été préparés par méthode ISF et UF (voir paragraphe 4-5) à partir de la même poudre commerciale Hoechst. De manière systématique pour des conditions expérimentales identiques, quelle que soit leur section les préformes ISF se sont beaucoup plus déformées que les préformes UF qui n'ont pas changé de forme après fusion et solidification. Malgré les très fortes pressions appliquées lors du compactage isostatique des poudres, l'absence d'une étape frittage pour les préformes ISF limite leur densité.

L'ajout de platine à la poudre de départ modifie de manière spectaculaire la tenue de l'échantillons. Pour des conditions expérimentales identiques les échantillons préparés par méthode ISF et dopés en platine gardent strictement la géométrie de la préforme et n'enrobent pas les barrettes MgO qui sont alors récupérables.

5-2-2-2 Dimensions des monodomaines

Influence de X_0 et du temps de maintien dans l'état fondu

Comme nous l'expliquons au paragraphe 5-2, le paramètre X_0 est déterminant. Il est fixé par tâtonnements successifs de façon à combiner la formation de grains 123 de grandes dimensions et limiter la déformation de la préforme.

Pour montrer l'influence de ce paramètre relatif au temps de maintien de la préforme dans l'état fondu deux échantillons ICI de 5 mm de longueur chacun ont été placés après fusion en deux positions X_0 différentes au cours de la même expérience. L'échantillon B a été placé avant tirage à une température plus haute que le A et est resté environ 15 heures de plus dans l'état fondu. Sur les figure 5-8 A et B nous montrons les micrographies de chacun des échantillons solidifiés.

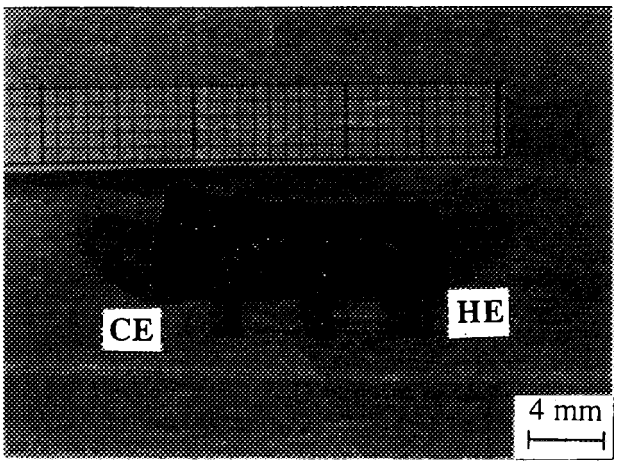


Figure 5-9: Migration du liquide par thermocapilarité dans la partie froide non fondue.

Figure 5-10: Multigermination sur l'extrémité non fondue de l'échantillon.

On remarque que A est polycristallin alors que B contient un seul monodomaine dont les strates de phase secondaire sont presque parallèles à l'axe de l'échantillon et qui contient des précipités 211 dont la taille et la densité augmentent de CE à HE. Dans cette dernière extrémité on observe la phase CuO ségrégée.

Inversement si l'échantillon est placé à une position X_0 telle que l'extrémité ne fonde pas, on observe une augmentation spectaculaire du volume de cette extrémité après solidification. Une partie du liquide de la partie fondue migre par thermocapilarité dans l'extrémité poreuse qui est plus froide (figure 5-9).

Les observations en microscopie optique et les analyses par microsonde électronique indiquent que l'extrémité qui a grossi est constituée de petits cristaux cubiques (20-30 µm de coté) de phase 123 enrobés dans une phase riche en baryum et en cuivre ($BaCuO_2$). On peut voir sur la figure 5-10 un effet de multigermination sur les petits monodomaines 123 de l'extrémité non fondue.

Cette expérience réalisée sur des préformes de composition 123 + 20% 211 préparées par méthode ISF et UF montre que le phénomène se produit dans les deux cas. Pour l'échantillon préparé par méthode ISF, on note la présence de grandes quantités de phase CuO tout le long de l'interface entre la zone non fondue et la zone fondue puis solidifiée. Dans la partie non fondue de la préforme UF on observe seulement des petites phases ultra fines de CuO en très petite quantité. Ceci suggère que la méthode de préparation de la préforme modifie le processus de migration du liquide par thermocapillarité. Enfin l'échantillon ISF est très polycristallin et présente des monodomaines beaucoup plus petits que l'échantillon UF.

Influence de la température Tm

Deux échantillons identiques de section carrée S = 4 x 4 mm^2 et de composition 123 + 20% en poids de 211 ont été fondus à 1050°C (A) et 1150°C (B) pendant 0,1h puis ils ont été solidifiés à partir de la même position de départ X_0 sous pression partielle de 1 atmosphère d'oxygène.

L'échantillon A est très polycristallin et contient des grains dont la taille moyenne est de l'ordre de 2 à 4 mm tandis que l'échantillon B contient principalement deux monodomaines de 5 mm et 12 mm.

Figure 5-11: Section d'un échantillon de 4 x 4 mm^2 de section et de composition initiale 123 + 20% pds 211-ISF observée en lumière polarisée.

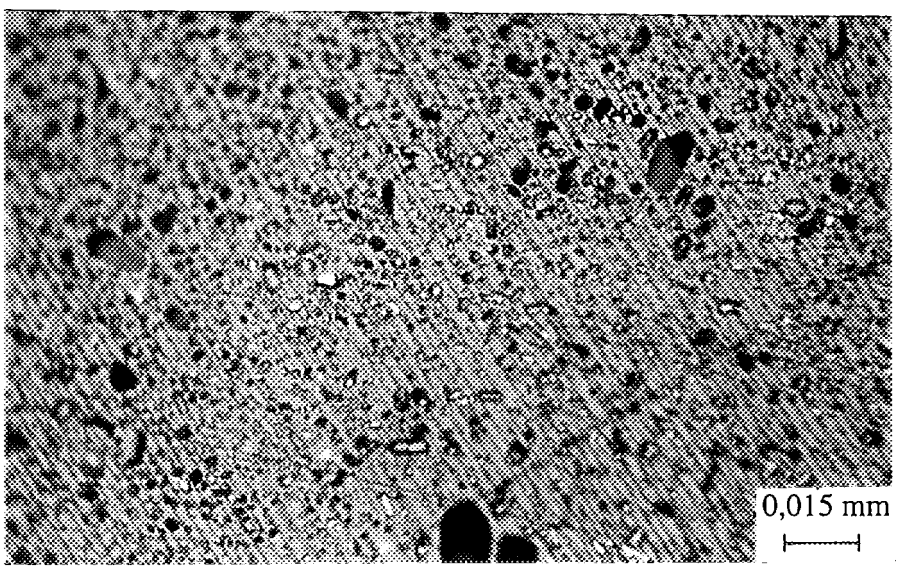


Figure 5-12 Épaisseur des plaquettes dans un échantillon solidifié de composition initiale 123 + 20% en poids de 211. Ici environ 1,5 µm.

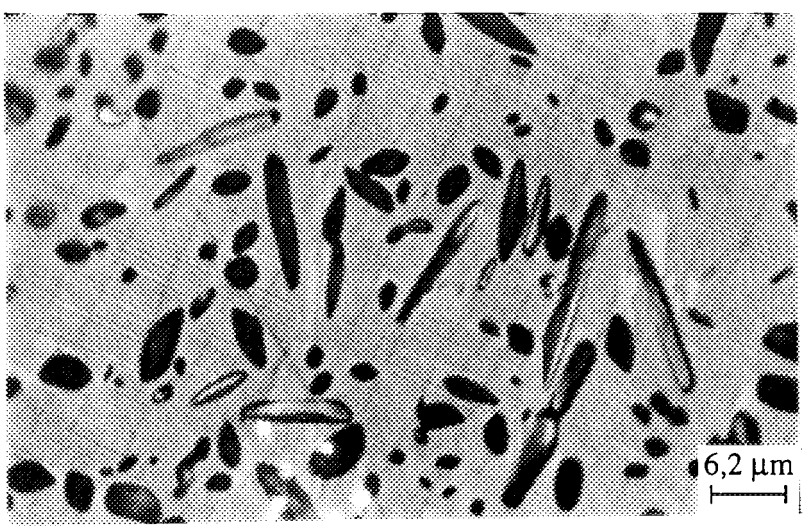


Figure 5-13: Épaisseur des plaquettes dans un échantillon solidifié de composition initiale 123. Ici environ 3,5 µm.

Influence de l'atmosphère

Deux échantillons identiques de section carrée S = 4 x 4 mm^2 et de composition 123 + 20% en poids de 211 ont été fondus à 1050°C et solidifiés à partir de la même position X_0 mais sous deux atmosphères différentes. L'échantillon synthétisé sous une pression partielle de 1 atmosphère est très polycristallin et la taille moyenne des monodomaines est de l'ordre de 2 à 4 mm. Lorsque l'atmosphère de synthèse est l'air, l'échantillon est beaucoup moins polycristallin et contient principalement deux monodomaines de 8 mm environ.

Une expérience de solidification dirigée sous pression partielle de 1 atmosphère d'argon montre que sans oxygène la phase 123 ne peut pas se former. L'échantillon ainsi synthétisé consiste en une phase liquide solidifiée riche en cuivre et en baryum et des précipités 211 extrêmement gros (environ 30 µm).

Plus la pression partielle d'oxygène augmente plus il faut augmenter la température maximum de synthèse pour obtenir des grains 123 de grandes dimensions.

Influence de la taille et de la géométrie de l'échantillon

Lorsque la section est suffisamment petite (2 mm de diamètre), les monodomaines occupent toute la section de l'échantillon. Par contre lorsque la section augmente il peut y avoir croissance simultanée de plusieurs grains d'orientation différentes dans le volume. Nous avons vu au paragraphe 5-3-1 la section fracturée d'un échantillon ICI de composition initiale 123 fritté et de 2 mm de diamètre. Sur la figure 5-11 nous présentons la section de 4 x 4 mm^2 d'un échantillon de composition initiale 123 + 20% pds 211-ISF.

Quand la section est grande, il peut y avoir croissance de grains de grandes dimensions parallèlement au grand axe de l'échantillon mais ils occupent rarement toute la section de l'échantillon.

Influence de la composition du précurseur, effets du dopage

L'influence du dopage d'un précurseur sol-gel de composition 123 par des particules propéritectiques 211 et par une poudre de platine sur la taille des monodomaines a fait l'objet d'une publication reproduite en **annexe 4**.

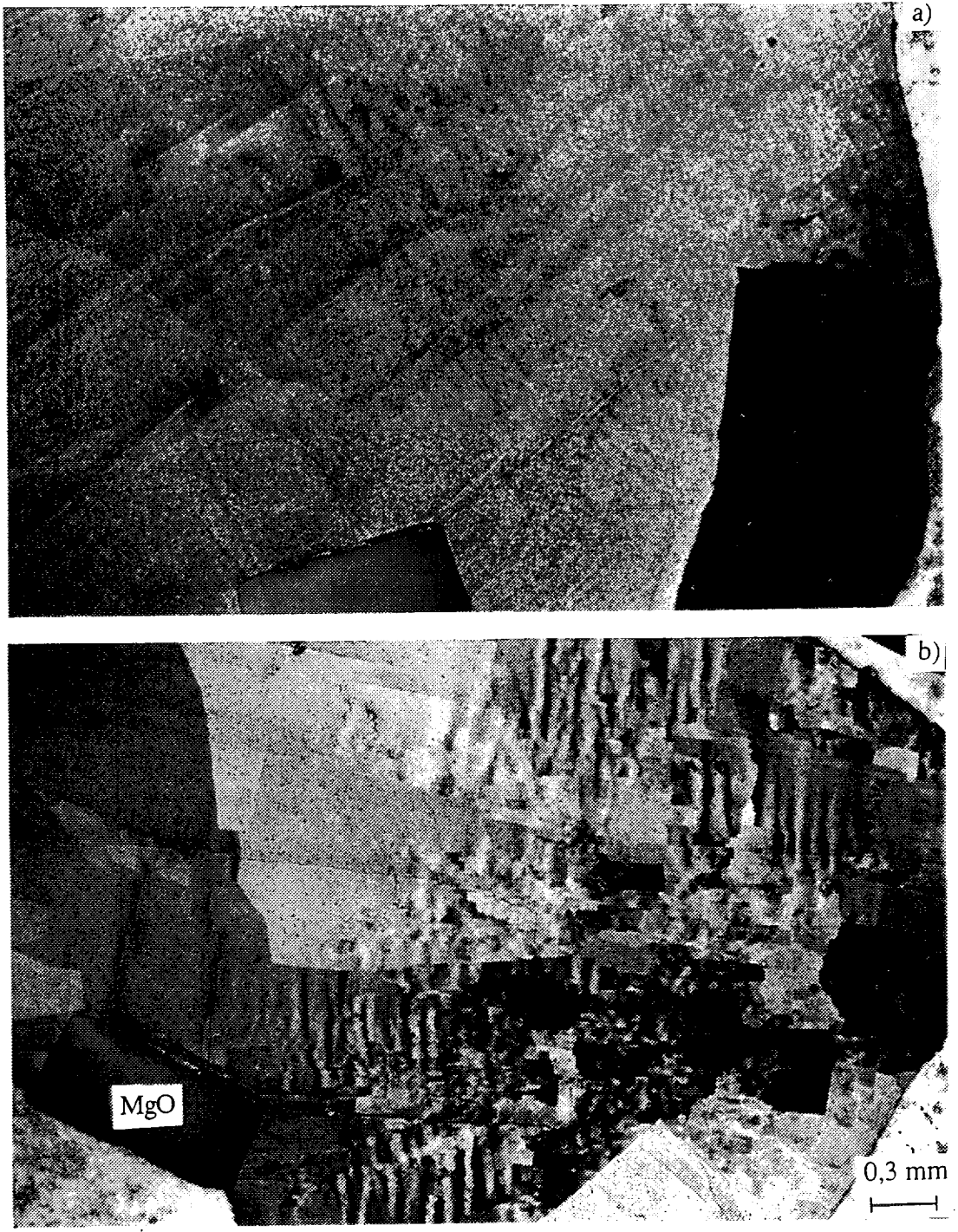


Figure 5-14: Observation en lumière polarisée. a) pour une orientation donnée de l'échantillon le monodomaine parait uniforme. b) après rotation de l'échantillon on voit apparaître une sous structure.

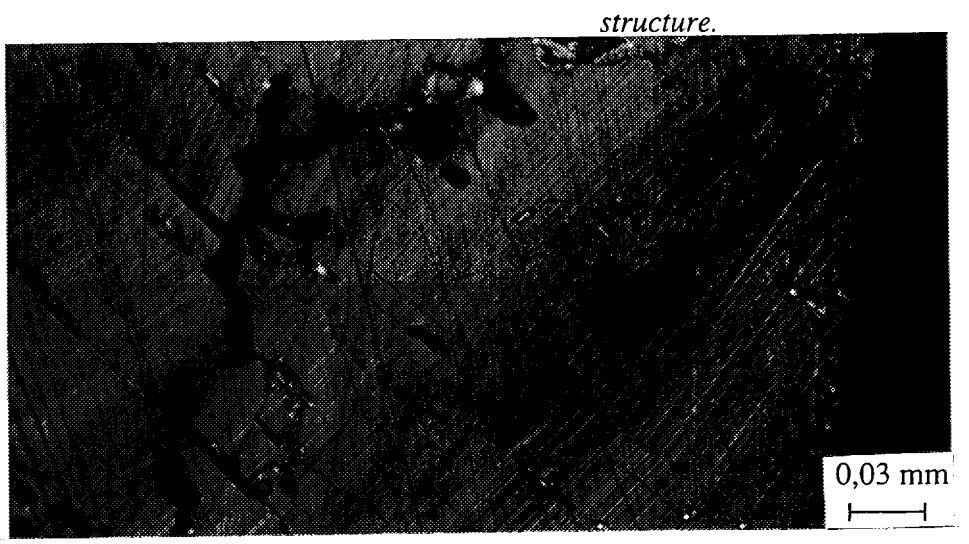


Figure 5-15: Figures géomètriques formées par les particules 211 repoussées puis piégées au cours de la croissance du cristal.

Dans les échantillons dopés par des précipités 211 propéritectiques les strates de phase secondaire ne sont pas apparentes après polissage des échantillons solidifiés. Il faut les révéler par attaque chimique ou réoxygéner l'échantillon pour les visualiser.

Sur la figure 5-12 prise sur un échantillon dopé à 20% en poids de 211 on peut évaluer l'épaisseur moyenne des feuillets: 1,5.µm. Dans les échantillons non dopés de composition initiale 123 l'épaisseur des plaquettes 123 peut atteindre 3 - 4.µm (figure 5-13).

"Marbrures" dans les monodomaines

Dans les échantillons dopés par des précipités 211 propéritectiques (composition 123 + 20% pds 211), on observe dans les monodomaines des marbrures qui laissent supposer l'existence de sous joints de grains. Sur la figure 5-14 on observe un monodomaine qui semble homogène. Après rotation de l'échantillon on distingue dans ce même monodomaine une sous structure qui peut être associée à des désorientations locales très faibles. La variation progressive de couleur à l'intérieur de ces zones désorientées suggère des variations physico chimiques.

5-2-2-3 Distribution finale de taille des précipités 211

Les précipités ne sont pas toujours distribués de manière homogène dans les échantillons et on peut parfois observer des figures géométriques formées par la disposition des précipités dans les monodomaines. Les images de la figure 5-15 indiquent que les précipités sont déplacés par le cristal au cours de sa croissance.

Effet de l'atmosphère

Nous n'avons pas identifié de différence notable sur la taille des particules 211 piégées dans des échantillons solidifiés sous air et sous pression partielle de 1 atmosphère d'oxygène. Par contre sous une pression partielle de 1 atmosphère d'argon (c'est à dire pression partielle réduite d'oxygène) les précipités 211 observés dans le liquide solidifié atteignent des diamètres records de l'ordre de 30 µm à 40 µm alors qu'il ne dépassent pas une dizaine de microns quand ils sont piégés dans les monodomaines solidifiés sous air ou sous oxygène. Sous pression d'argon, l'absence d'oxygène empêche la formation de la phase 123. La coalescence des précipités dans le liquide semble être activée et on peut observer l'agglomération des particules 211 dans le liquide solidifié (figure 5-16).

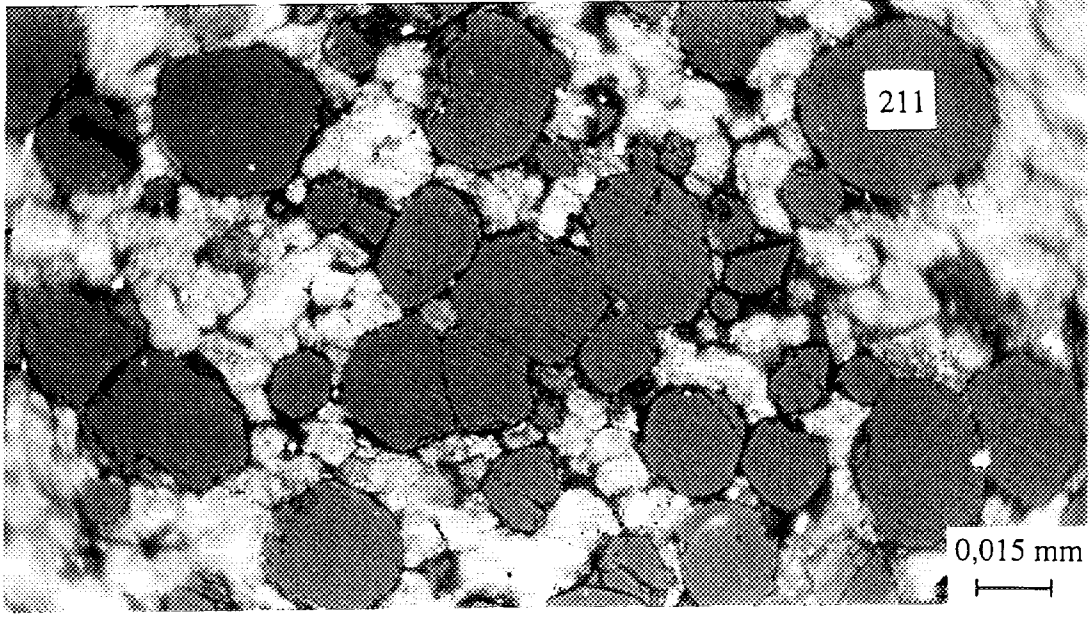


Figure 5-16: Précipités 211 dans un échantillon de composition initiale 123 + 20% en poids de 211 après solidification dirigée sous pression partielle de 1 atmosphère d'argon.

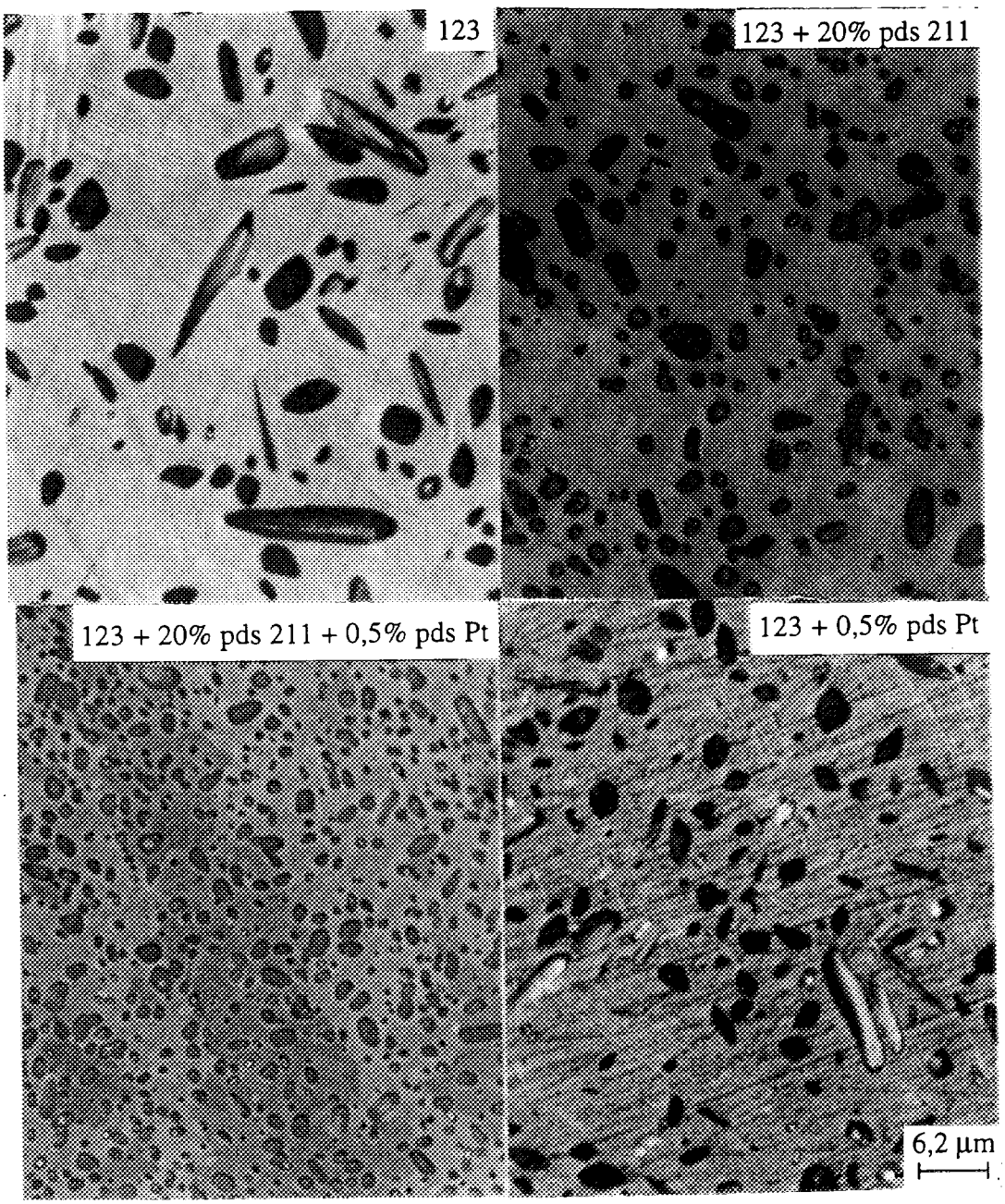


Figure 5-17: Morphologie des précipités 211 piégés dans la matrice après solidification dirigée pour des préformes de composition initiale différente. Poudre sol-gel / ISF.

Effet de la température Tm

Suivant la stoechiométrie initiale, l'augmentation de la température maximale Tm entraîne une augmentation de la fraction volumique et de la taille moyenne des précipités. Cet effet est notamment observé sur les précurseurs de composition initiale 123. Ceci s'explique essentiellement par une activation de la coalescence des particules dans le liquide péritectique et la perte de phase liquide au niveau du support.

Morphologie des précipités dans le solide

Sur la figure 5-17 on peut voir que la morphologie des précipités piégés dans la matrice est semblable à celle observée au chapitre 4 pour chaque composition initiale. Une seule exception, le précurseur 123 + 0,5% en poids de Pt pour lequel les précipités 211 une fois piégés dans le solide ne présentent plus cette forme particulière d'aiguille. Ici, ils sont très petits et de forme sphérique ou légèrement aciculaire et sont répartis dans l'échantillon en quelques zones très denses.

Influence de la composition du précurseur, effets du dopage

L'influence du dopage d'un précurseur sol-gel de composition 123 par des particules propéritectiques 211 et par une poudre de platine sur la distribution de tailles des particules 211 piégées dans l'échantillon au cours de la croissance a fait l'objet d'une publication reproduite en **annexe 4**.

Les images à faible grossissement présentées sur la figure 5-18 permettent de visualiser la densité et la répartition des particules dans l'espace pour chacune des stoechiométries de départ.

5-2-2-4 Orientation des monodomaines 123 dans l'échantillon

L'orientation des plans (a, b) des monodomaines dans les échantillons a été repérée par observation des strates de phase secondaire sur deux faces perpendiculaires (chapitre 3).

Des expériences répétées dans les mêmes conditions expérimentales montrent que l'orientation des monodomaines n'est pas reproductible et reste relativement aléatoire.

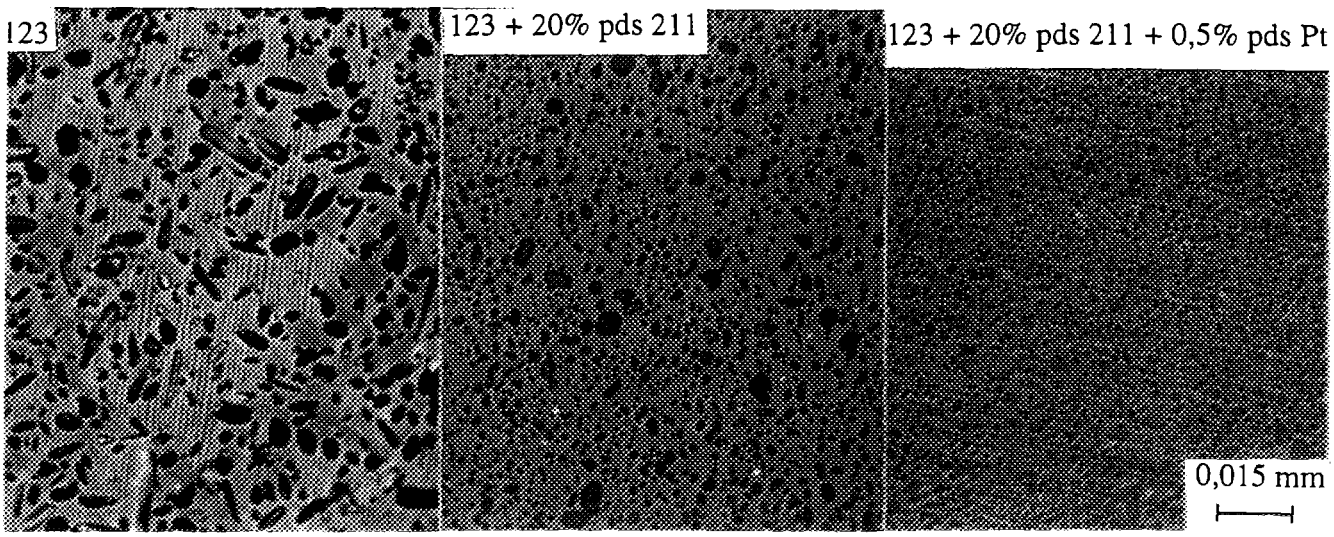


Figure 5-18: Distribution de taille des précipités 211 piégés dans la matrice après solidification dirigée de préformes de compositions initiales différentes.

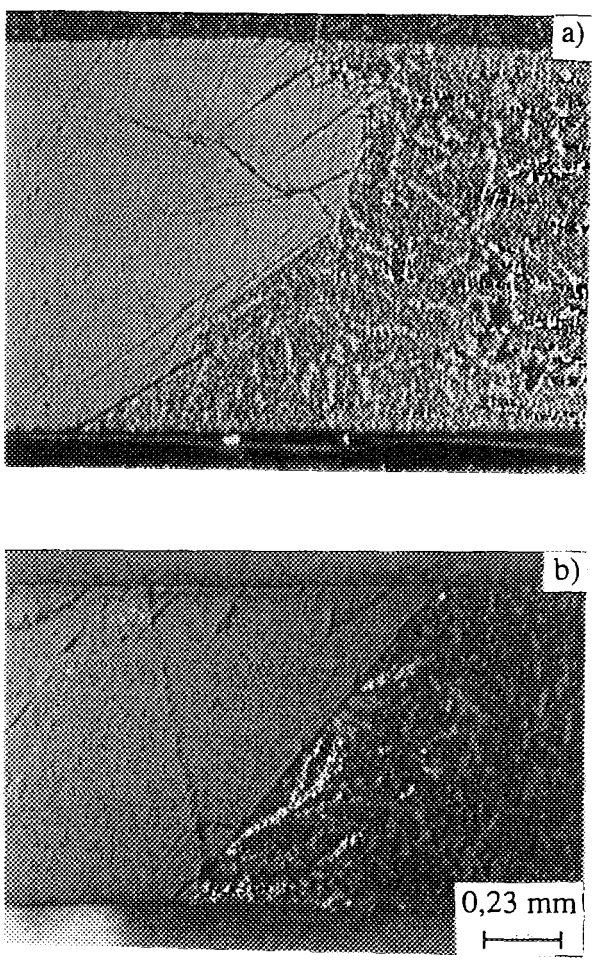


Figure 5-19 a) et b): Microstructure typique de l'interface d'un échantillon de petite section (2 mm de diamètre) et de composition initiale 123 observée sur deux vues perpendiculaires. Le solide est à gauche, le liquide trempé est à droite.

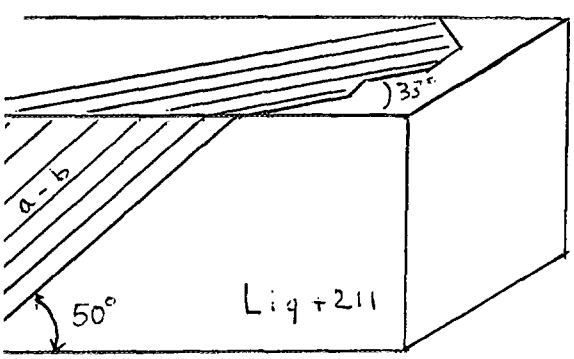


Figure 5-20: Schématisation en trois dimensions de l'aspect de l'interface solide/liquide .

Les meilleurs résultats pour l'orientation des plans (a, b) des monodomaines par rapport à l'axe de l'échantillon ont été obtenus pour les échantillons de forme cylindrique et de petite section (2 mm de diamètre) achetés chez ICI. Pour ces échantillons on observe schématiquement deux types d'orientations.

1 - une orientation des plans (a, b) à 45° par rapport au grand axe de l'échantillon comme on peut le voir sur la figure 5-19.

2 - une orientation des plans (a, b) d'un monodomaine à moins de 25° par rapport au grand axe de l'échantillon. Cette orientation des plans (a, b) est beaucoup plus rare, c'est le cas pour l'échantillon présenté sur la figure 5-3 du paragraphe 5-3-1.

Lorsque la section des échantillons augmente la probabilité de trouver un monodomaine dont les plans (a, b) sont à moins de 25° de l'axe de l'échantillon diminue.

5-2-2-5 Sous stoechiométrie en cuivre

Les échantillons préparés par solidification dirigée ont été systématiquement étudiés par microsonde électronique, ils présentent tous un léger déficit en cuivre. La détermination exacte de la stoechiométrie par microsonde électronique est rendue difficile par la présence de nombreuses particules 211 présentent dans le volume des échantillons. Il suffit que l'une d'entre elle soit présente sous la surface pour perturber la mesure. Toutefois les grandes précautions pour choisir les plages mesurées et le grand nombre de mesures réalisées sur un grand lot d'échantillons permettent d'affirmer que cette sous stoechiométrie en cuivre existe. Le rapport du pourcentage atomique de l'yttrium sur celui du cuivre peut varier de 2,84 à 2,93. On a pu remarquer sur quelques échantillons l'augmentation du rapport cationique Cu/Y après traitement d'oxygénation mais on n'atteint jamais la stoechiométrie 123. Ce rapports cationiques ne semble pas évoluer d'une extrémité à l'autre de l'échantillon et l'on peut supposer qu'il n'y a pas d'évolution de la composition du cristal au cour de la croissance.

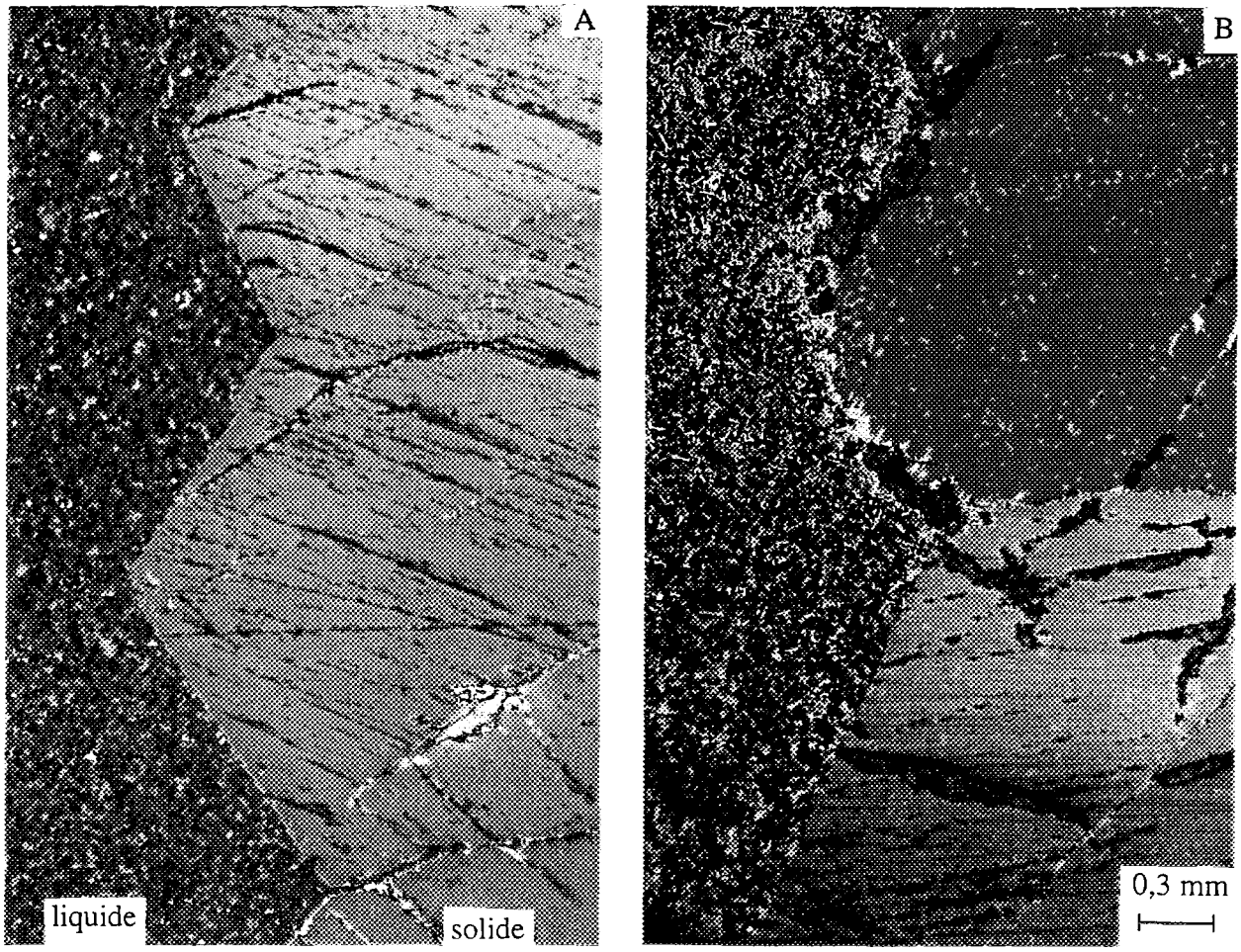


Figure 5-21 A et B: Interface d'un échantillon de section 5 x 5 mm^2 observée en lumière polarisée sur deux faces perpendiculaires d'un échantillon HOECHST-UF.

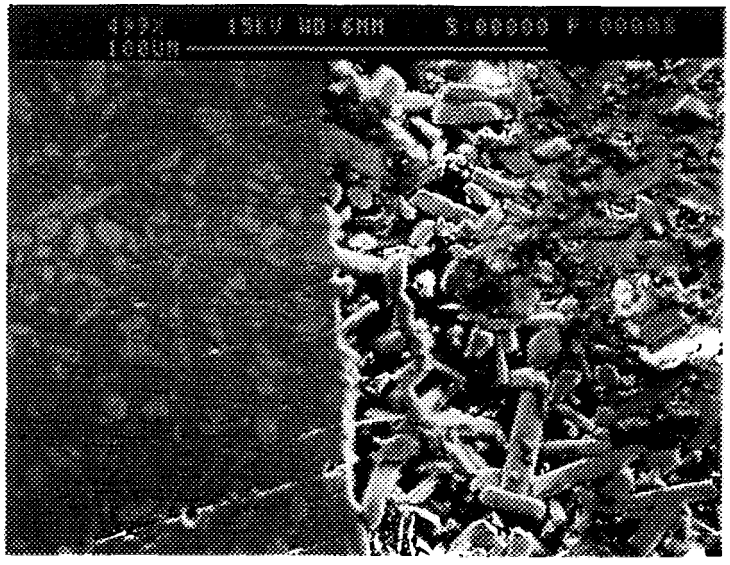


Figure 5-22: Image MEB de l'interface plane d'un échantillon ICI de composition initiale 123-fritté de 2 mm de diamètre. Le solide est à gauche, le liquide trempé à droite.

5-2-3 Interface solide / liquide

Afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance de YBCO nous avons effectué des trempes d'interface solide/liquide. Ces expériences de trempe ont été réalisées par déplacement extrêmement rapide de l'échantillon en cours de solidification vers la partie froide du four.

5-2-3-1 Microstructure générale et direction de croissance cristalline

Sur les figure 5-19 A et B nous présentons la microstructure typique de l'interface d'un échantillon de petite section (2 mm de diamètre) et de composition initiale 123-fritté observée sur deux vues perpendiculaires.

Sur la figure 5-19 A le front est plan incliné d'environ 50° par rapport à l'axe de l'échantillon et les strates de phase secondaire sont parallèles au front. Sur la figure 5-19 B le front est facetté et les strates de phase secondaire sont parallèles à certaines facettes et font un angle avec les autres.

Sur la figure 5-20, nous avons schématisé l'aspect de l'interface en trois dimensions et reporté les angles mesurés.

Une des caractéristiques de ces interfaces facettées est la présence de marches macroscopiques comme on peut le voir sur la figure 5-19. La présence de ces marches suggère la croissance latérale des plaquettes 123 parallèlement aux plans (a, b).

L'augmentation de la section de l'échantillon favorise la croissance simultanée de monodomaines d'orientation différente comme on peut le voir sur deux vues perpendiculaires d'un échantillon HOECHST-UF de 5 x 5 mm^2 de section présentées sur les figures 5-21 A et B.

5-2-3-2 Morphologie de l'interface et recombinaison péritectique

L'ensemble des expériences de trempe réalisées, nous mène à distinguer deux types de morphologies d' interface solide / liquide au niveau desquelles les mécanismes de recombinaison péritectique semblent différents.

<u>Interface de type I:</u>

Ces interfaces sont caractérisées par une morphologie plane. L'exemple le plus parfait est présenté sur la figure 5-22.

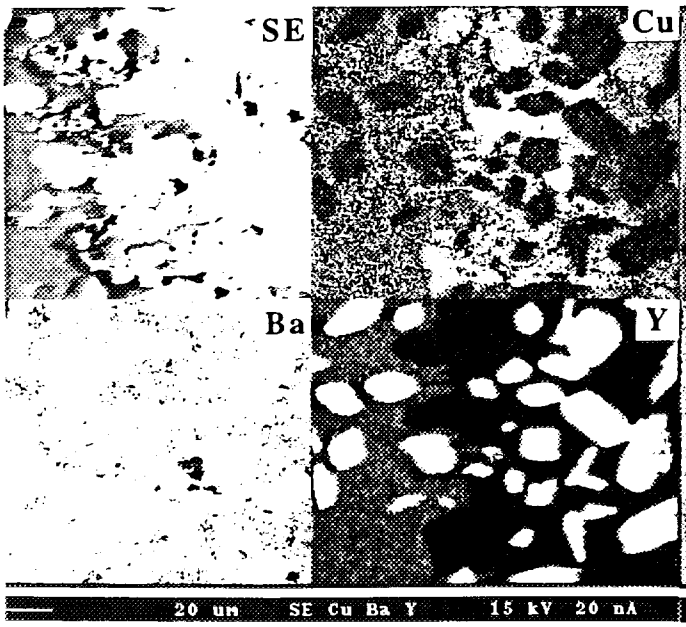


Figure 5-23: Image X de répartition. Le solide est à gauche, le liquide trempé à droite. La phase grise sur l'image de l'yttrium correspond à la phase 123. Les protubérances de l'interface correspondent à la présence de CuO dans le liquide devant le front.

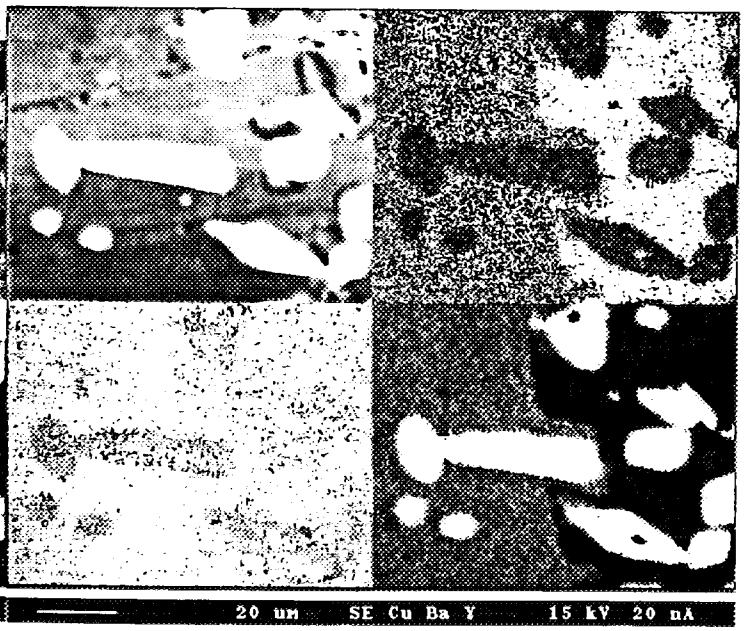


Figure 5-24: Image X de répartition. Le solide est à gauche, le liquide trempé à droite. La phase grise sur l'image de l'yttrium correspond à la phase 123. On distingue que cette phase enrobe un précipité 211 (blanc sur l'image de l'yttrium) à cheval sur l'interface.

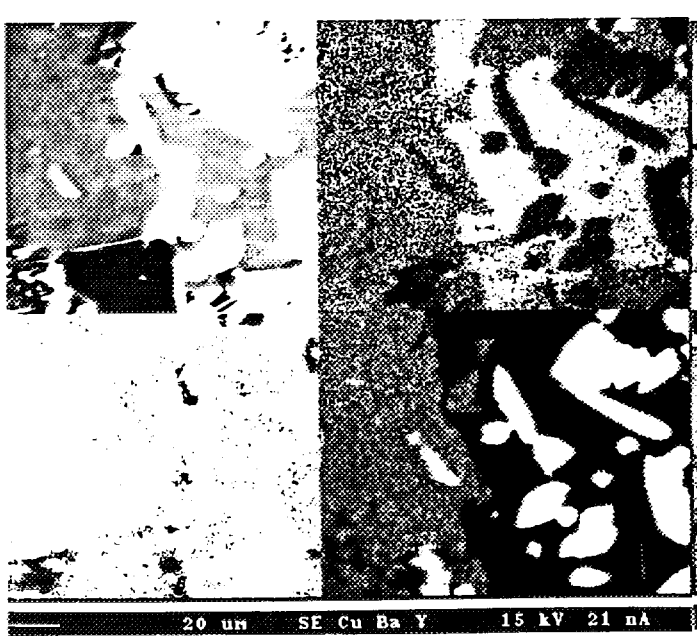


Figure 5-25: Image X de répartition. Le solide est à gauche, le liquide trempé à droite. La phase grise sur l'image de l'yttrium correspond à la phase 123. On distingue un îlot de cette phase 123 devant le front de solidification.

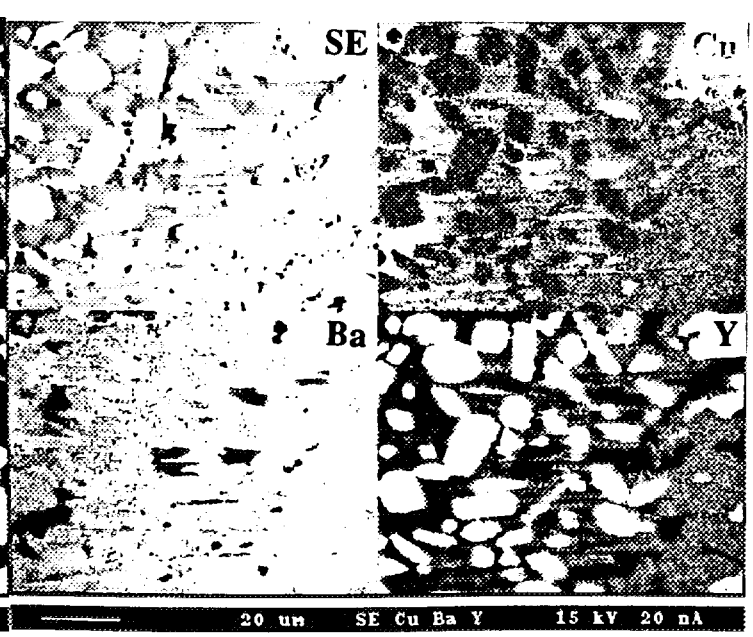


Figure 5.26: Image X de répartition. Le solide est à droite, le liquide trempé à gauche. La phase grise sur l'image de l'yttrium correspond à la phase 123. On distingue que l'interface n'est pas plane mais présente une morphologie en forme de peigne.

Ces interfaces peuvent présenter localement des protubérances dont le développement semble lié à:

- la présence de phase CuO dans le liquide devant le front de solidification (figure 5-23).

- la présence d'un précipité 211 allongé et orienté perpendiculairement à l'interface (figure 5-24).

Dans certains cas on peut observer la présence de phase 123 dans le liquide devant le front (figure 5-25). Ce type d'observation est assez rare et la visualisation de l'interface en deux dimensions ne permet pas d'affirmer que cette phase n'est pas connectée au front de solidification.).

Interface de type II:

Les interfaces de type II sont caractérisées par une interface instable en forme de "peigne" (figure 5.26). Les images X de répartition indiquent que les dents de ce "peigne" correspondent à la phase 123. Entre les dents on observe une phase CuO et les précipités 211 sont localement dissous au contact de cette phase. On peut remarquer la dissolution d'une particule 211 en plusieurs morceaux sur la figure 5-27.

Sur les figures 5-28 et 5-29, une série d'images X de l'yttrium de part et d'autre de du front de solidification montre la morphologie de l'interface ainsi que l'évolution de la distribution de taille des précipités 211 entre le liquide et le solide. Ces images correspondent respectivement à l'interface d'échantillons HOECHST de composition initiale 123 préparés par le méthode UF et ISF.

Comme nous l'avons montré au chapitre 4, la distribution de taille des particules 211 générées à la fusion est directement liée à la méthode de préparation de la préforme.

La densité de précipités est beaucoup plus grande dans le liquide que dans le solide. L'échantillon qui présente la plus grande densité de particules 211 présente une interface de type II et les précipités de grandes dimensions sont "découpés" en plusieurs particules par dissolution au contact avec la phase présente entre les dents du peigne.

Le même type d'image est présenté sur les figures 5-30 et 5-31 respectivement pour un échantillon de composition initiale 123 + 20% en poids de 211 préparé par méthode ISF et pour un échantillon ICI de composition initiale 123-fritté.

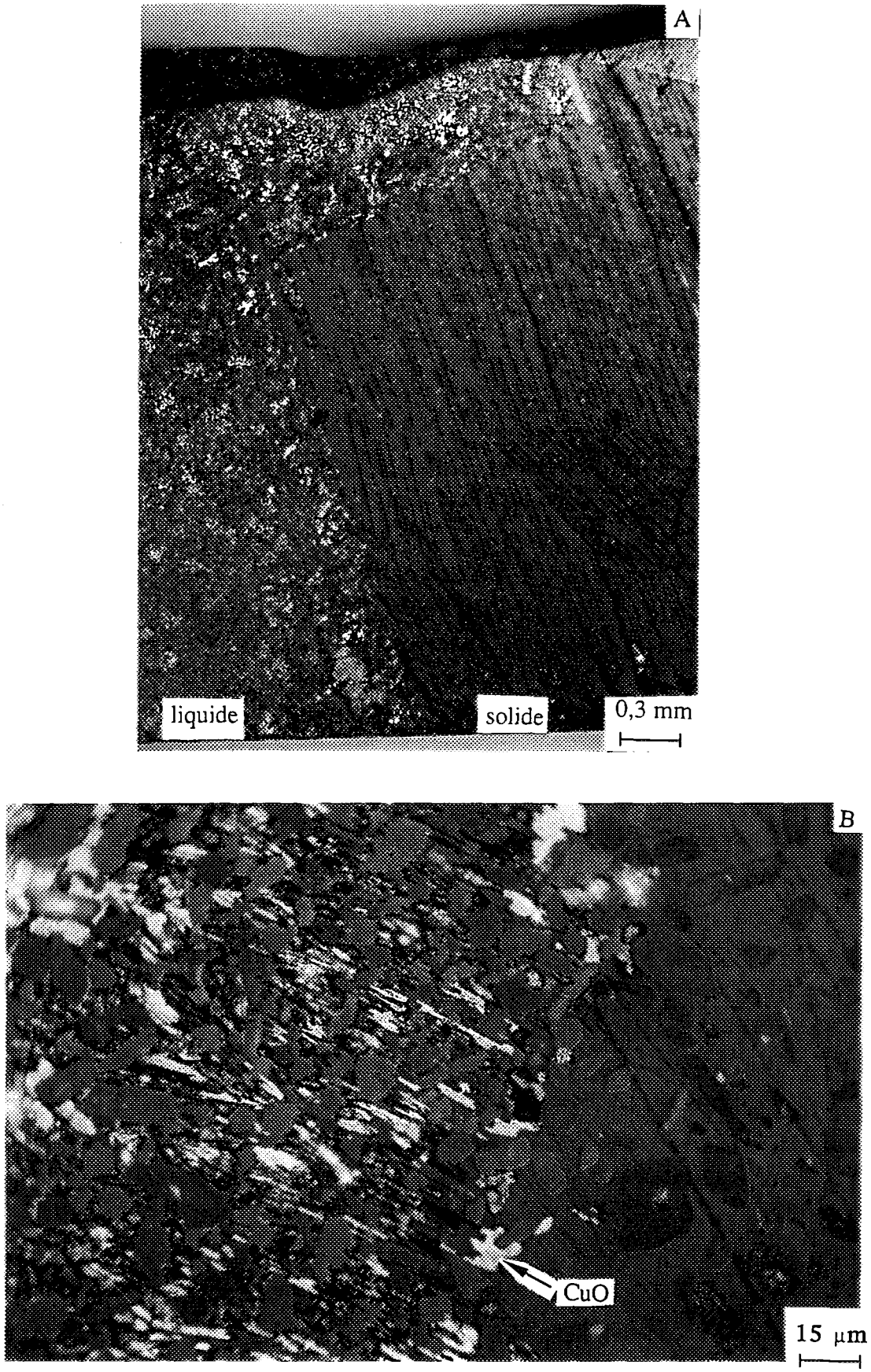


Figure 5.27: Lumière polarisée. A: microstructure de l'interface. B: dissolution d'une particule 211 en plusieurs morceaux au niveau de l'interface.

On peut remarquer la morphologie sphérique et la très petite taille des particules 211 dans le cas d'un précurseur sol-gel dopé par des particules 211 propéritectiques. Pour cet échantillon, l'interface semble présenter une structure en peigne mais celle ci est très peu visible sur l'image de l'yttrium étant donnée la forte densité de particules 211. Après attaque chimique de l'interface on peut distinguer cette morphologie en forme de peigne de l'interface solide-liquide (figure 5-32).

Au vu de l'ensemble de ces observations, on pourrait penser que l'instabilité de l'interface est liée à la présence d'une grande densité de particules 211 devant le front de solidification. Pourtant l'échantillon ICI de composition initiale 123 préparé par frittage présente une densité de particules qui n'est pas très différente de celle de l'échantillon HOECHST de même composition initiale préparé par méthode ISF. La morphologie plane de l'interface dans ce premier échantillon indique que la distribution de taille des précipités dans le liquide ne suffit pas à expliquer l'instabilité de l'interface. En outre, une autre caractéristique de ces interfaces de type II est la présence systématique de phase CuO devant le front de solidification.

Sur le tableau 5-1 nous résumons les informations concernant ces interfaces et les différentes caractéristiques de chaque préforme. On peut remarquer que les interfaces de type II sont observées lorsque la préforme est préparée par méthode ISF. La présence massive de CuO devant le front de solidification est liée à la méthode de synthèse.

5-2-3-3 Température de surfusion de l'interface

La température de l'interface solide/liquide est mesurée en repérant sa position dans le gradient thermique. Au moment de la trempe, on note la position de l'extrémité CE de l'échantillon. La mesure de la longueur du cristal solidifié permet de remonter à la température du front de solidification connaissant le gradient thermique du four.

Figure 5-32: Image MEB de l'interface trempé puis chimiquement attaquée d'un échantillon de composition initiale 123 + 20% en poids de 211.

Echantillon	Composition	Méthode de préparation	Densité de particules 211 dans le liquide	Morphologie et taille des précipités 211	Présence massive de CuO devant le front de solidification	Type d'interface
ICI	123	frittage répété	moyenne	gros aciculaires + petits équiaxes	non	I
HOECHST	123	UF	faible	gros aciculaires	non	I
HOECHST	123	ISF	moyenne	gros aciculaires + petits équiaxes	oui	II
Sol-gel	123 + 20% 211	ISF	forte	très petits sphériques	oui	II

Tableau 5-1: Caractéristiques des diverses interfaces trempées

La température de l'interface (Ti) pour des échantillons de composition 123 et 123 + 20% en poids de 211 a été mesurée pour différentes longueurs solidifiées (tableau 5-2).

Échantillon	Composition chimique	Mode de préparation	Section de l'échantillon	Ti (°C)	Dimension de la partie solidifiée (mm)
D4 (sol-gel)	123+20%211	ISF	2 x 2 mm^2	1022	6
D2 (sol-gel)	123+20%211	ISF	2 x 2 mm^2	1016	15
oxinv4 (ICI)	123	extrudé-fritté	diamètre 2 mm s = 12,56 mm^2	1000	10
ICI3 (ICI)	123	extrudé-fritté	diamètre 2 mm s = 12,56 mm^2	980	17

Tableau 5-2: Température de surfusion de l'interface (Ti) pour différents types de précurseurs. (Po_2 = 1 atm.)

Il ressort de ces mesures une tendance générale qui est l'augmentation de la surfusion de l'interface avec la longueur solidifiée. Il faut rappeler ici que nous observons une augmentation de la fraction volumique de précipités 211 le long de la direction de croissance.

On remarque par ailleurs que les surfusions sont plus petites lorsque le précurseur de départ est dopé en précipités 211.

Pour étudier les effets de la méthode de préparation de la préforme sur la surfusion de l'interface, nous avons trempé l'interface d'échantillons HOECHST de composition 123 préparés par méthode ISF et UF. Toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sous air. Les résultats sont résumés sur la tableau 5-3.

Échantillon	Méthode de préparation de la préforme	Section des échantillons (mm x mm)	Ti (°C)	Longueur solidifiée (mm)
BPS1	ISF	2 x 2	920	9
BPS3	ISF	5 x 5	920	7
BPS2	UF	2 x 2	935	16
BPS4	UF	5 x 5	945	20

Tableau 5-3 Température de surfusion de l'interface (Ti) pour des échantillons HOECHST de composition 123 préparés par méthode ISF et UF. (Atmosphère: air)

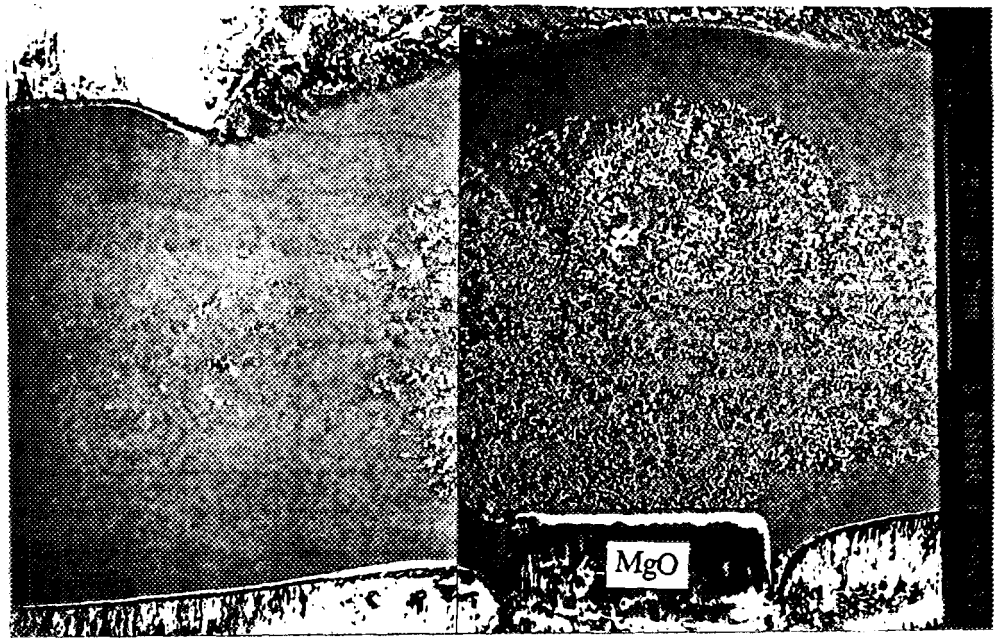


Figure 5-33: Image MEB en électrons secondaires à très faible grandissement de la surface polie de l'échantillon A.

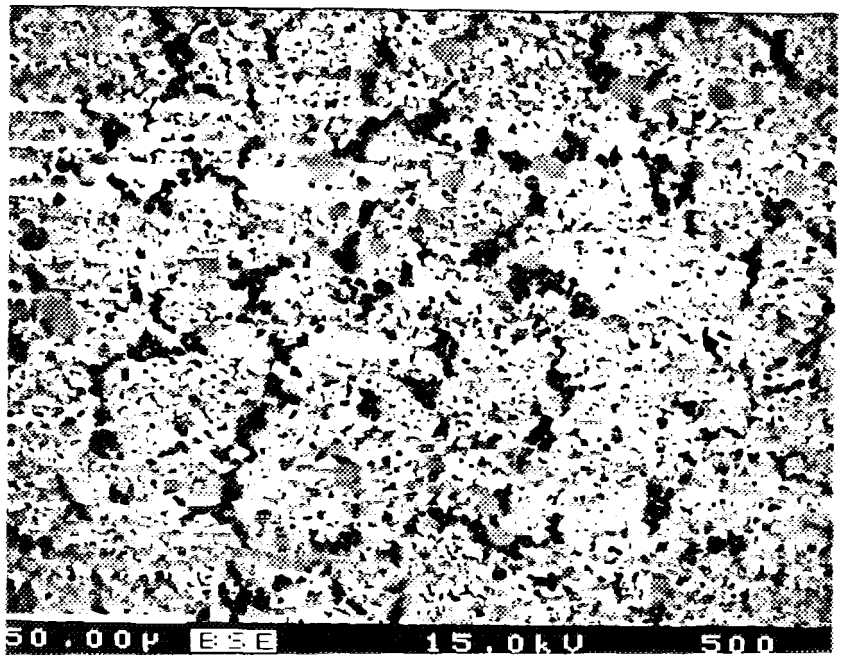


Figure 5-34: Image MEB en électrons rétro diffusés de la zone dense sur l'échantillon A. En noires : CuO, en gris: précipités 211 et en blanc: $BaCuO_2$.

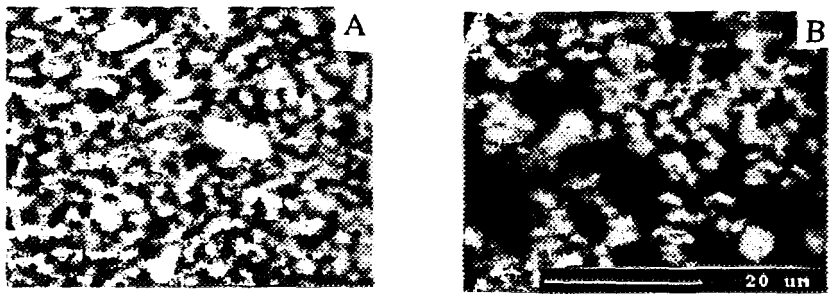


Figure 5-35: Images X de l'yttrium. A: surface de l'échantillon, B: coeur de l'échantillon.

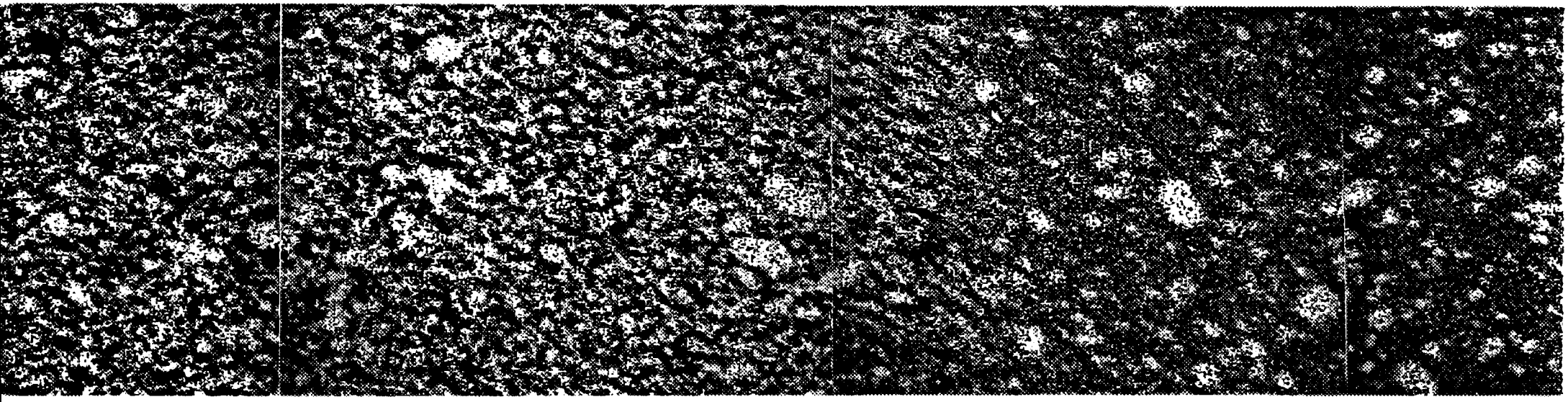


Figure 5-30: Image X de l'yttrium de part et d'autre de l'interface d'un échantillon de composition initiale 123 + 20% pas 211 (sol-gel) préparé par méthode ISF. Le solide est à droite, le liquide trempé à gauche.

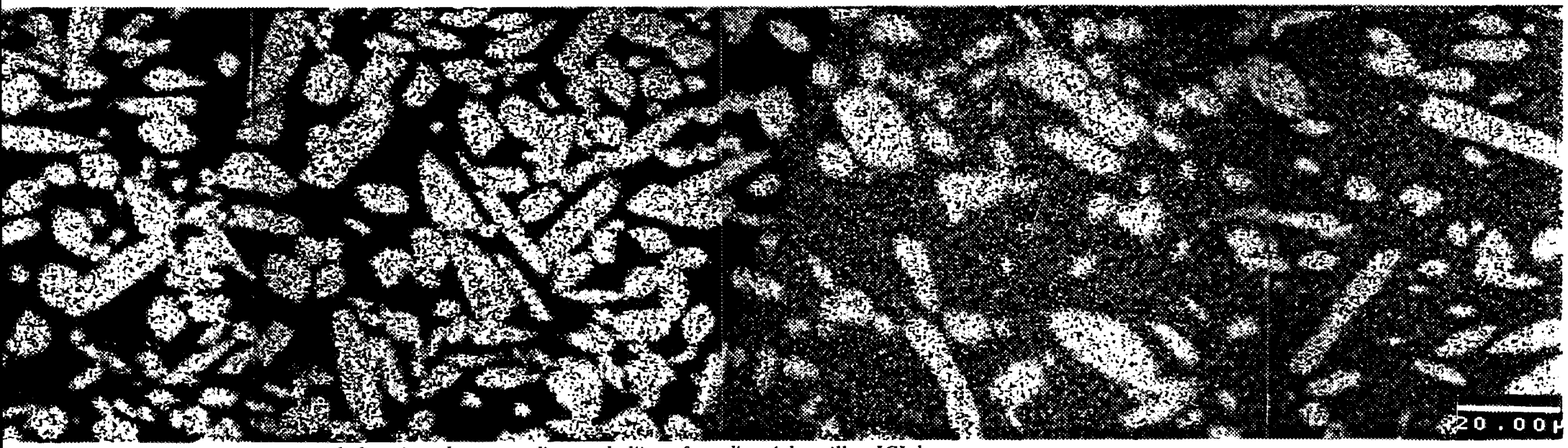


Figure 5-31: Image X de l'yttrium de part et d'autre de l'interface d'un échantillon ICI de composition initiale 123 fritté. Le solide est à droite, le liquide trempé à gauche.

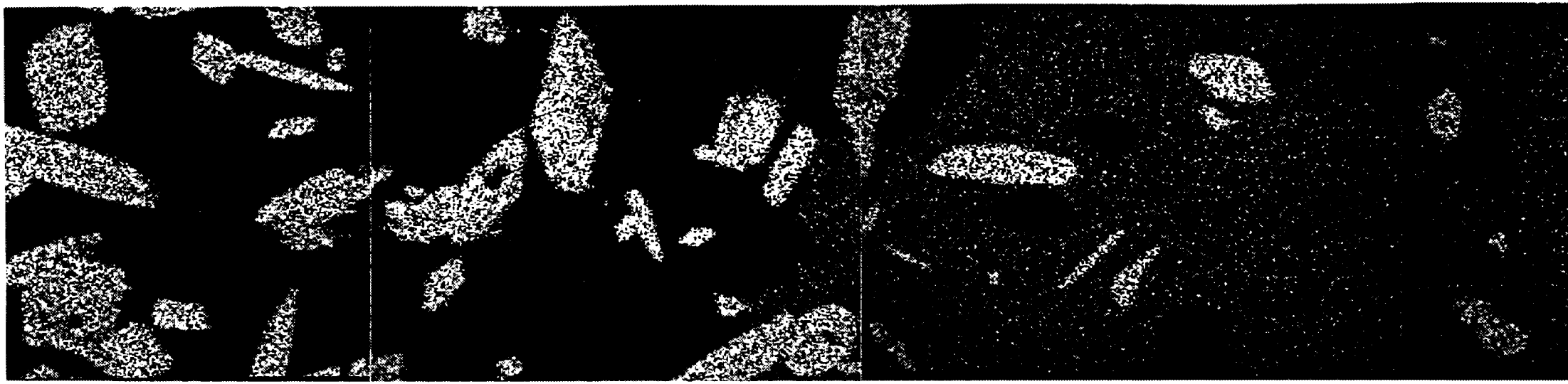


Figure 5-28: Image X de l'yttrium de part et d'autre de l'interface d'un échantillon HOECHST de composition initiale 123 préparé par le méthode UF. Le solide est à droite, le liquide trempé à gauche.

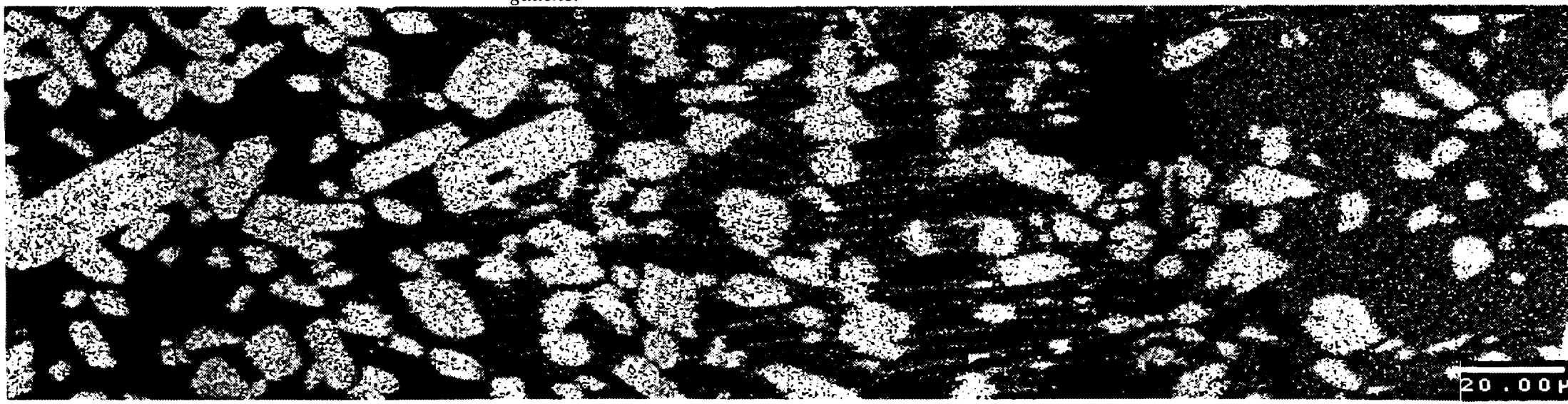


Figure 5-29: Image X de l'yttrium de part et d'autre de l'interface d'un échantillon HOECHST de composition initiale 123 préparé par le méthode ISF. Le solide est à droite, le liquide trempé à gauche.

Il n'y a pas d'effet notable de la variation de section des échantillons sur la température de surfusion de l'interface. Par contre la surfusion est systématiquement plus importante lorsque la préforme est préparée par méthode ISF.

5-2-4 Évolution de la composition du liquide au cours de la solidification

Une série d'expériences a été réalisée sur des échantillons de composition 123 + 20% en poids de 211 préparés par méthode ISF et de section 2x2 mm^2. Après introduction au milieu du four préchauffé à 1150°C pendant quelques minutes les échantillons sont rapidement refroidis à 1050°C puis après 2h de maintien à cette température ils sont tous déplacés à la même position de tirage X_0. L'échantillon A est trempé après les deux heures de maintien à 1050°C, le B après solidification de quelques millimètres, le C après solidification de 1,5 cm et enfin le D est totalement solidifié.

Sur la figure 5-33 nous présentons l'image MEB en électrons secondaires d'une partie de la surface polie de l'échantillon A. On peut remarquer au niveau du support MgO au coeur de l'échantillon une zone constituée de petites taches claires légèrement en relief, on appellera cette zone la zone poreuse. Sur les bords de l'échantillon, on observe une couche beaucoup plus dense.

Les différentes phases observées en électrons rétro diffusés dans la zone dense (figure 5-34) on été identifiées à la microsonde. Au coeur de l'échantillon, la zone située au niveau du support MgO est poreuse et les petites tâches en relief s'expliquent par la réaction d'une phase riche en baryum avec l'atmosphère.

Des images X de l'yttrium de la figure 5-35 ont été prises au bord et au milieu de l'échantillon. Elles montrent clairement que la densité de précipités 211 est plus grande à la surface que au coeur de l'échantillon.

L'analyse de la composition globale (surfaces de 50 x 50 μm^2) le long de l'échantillon sur le bord et au milieu de l'échantillon confirme que la croûte à la surface de l'échantillon est beaucoup plus dense et beaucoup plus riche en yttrium que le coeur. Au coeur de l'échantillon lorsque la sonde passe sur une zone plus dense située (entre les barrettes MgO) on enregistre une augmentation de la composition globale en yttrium et une diminution importante du pourcentage atomique d'oxygène.

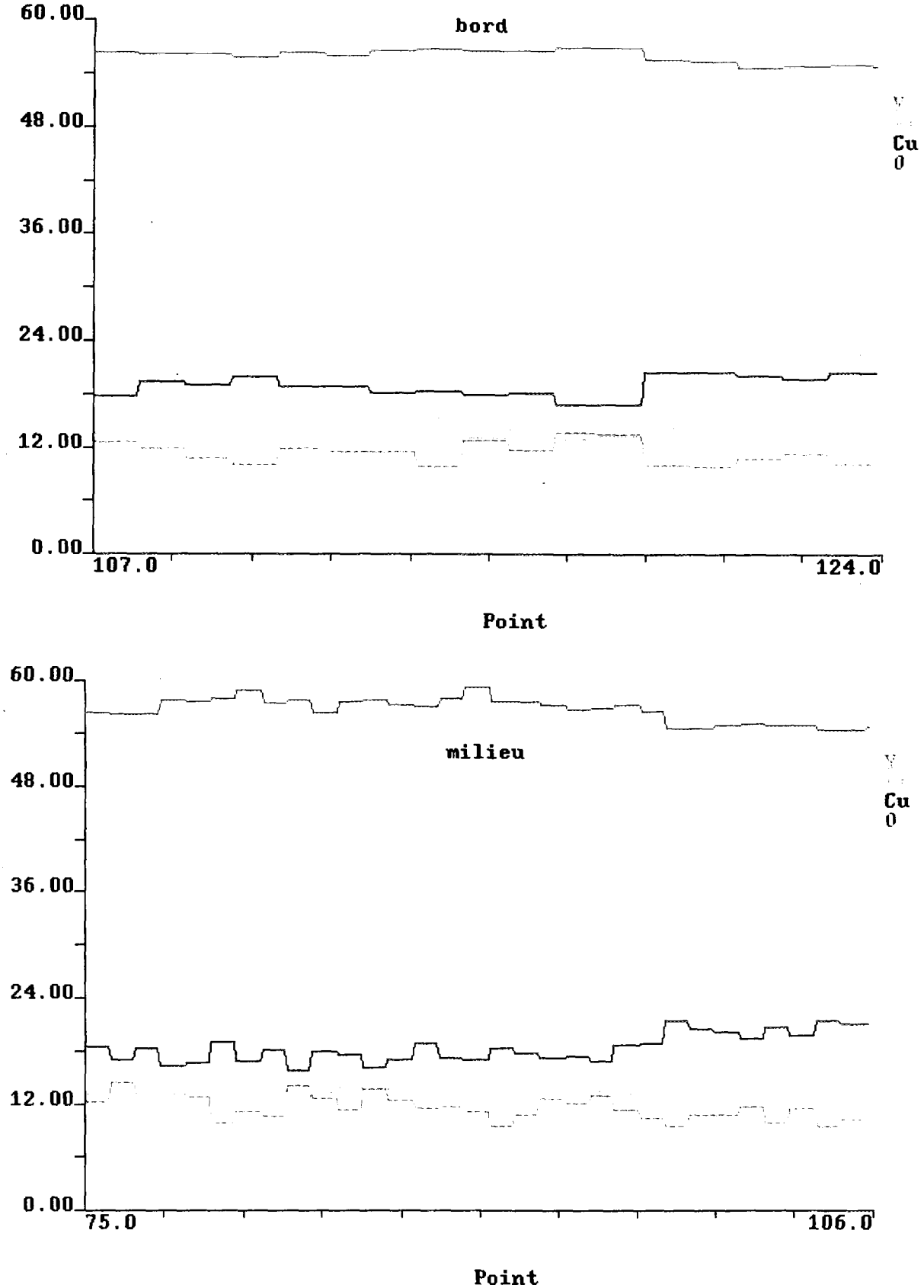


Figure 5-36: Évolution de la concentration globale le long de l'échantillon B (pourcentage atomique sur des surfaces de 50x50 μm^2). a) à la surface de l'échantillon dans la couche dense ; b) au coeur de l'échantillon.

On voit donc que le liquide n'est pas homogène et que la distribution des précipités ne l'est pas non plus à l'échelle de l'échantillon avant solidification.

La même étude a été réalisée sur l'échantillon B, l'aspect de la phase liquide observée au MEB en électrons rétro diffusés est globalement le même que pour l'échantillon A. Nous présentons sur la figure 5-36 l'évolution de la composition globale le long de l'échantillon de part et d'autre de l'interface.

La phase liquide semble s'être homogénéisée entre le coeur et la surface par rapport à l'échantillon A. La composition globale atteint celle observée au bord de l'échantillon A. Le passage de la partie solide à la partie liquide est marqué par une nette augmentation de l'oxygène et une diminution du baryum et du cuivre dont les proportions restent relativement constantes dans le liquide. On remarque surtout l'augmentation de la teneur en yttrium dans le liquide devant le front de solidification qui décroît légèrement lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Ceci confirme l'accumulation de précipités repoussés par le front de solidification en mouvement. L'aspect de l'interface de cet échantillon est montré sur la figure 5-37.

On peut remarquer dans la partie liquide trempé la croûte dense à la surface de l'échantillon et la zone poreuse au coeur. La porosité de la phase liquide trempée au coeur de l'échantillon est certainement accentuée par la réaction d'une phase riche en baryum avec l'atmosphère.

Un analyse en microsonde électronique a été effectuée pour caractériser la microstructure du liquide trempé des échantillons HOECHST-ISF et HOECHST-UF. Ce travail révèle la présence de petits précipités de CuO et de phase $BaCu_3O_4$ de grandes dimensions (environ 0,2 x 0,06 mm^2) dans toute la partie liquide trempé de l'échantillon HOESCHT-ISF. Devant le front de solidification on voit que ces phases se mélangent pour former la phase 123. Pour l'autre échantillon, le liquide trempé est beaucoup plus homogène et l'on n'observe pas de séparation de phases aussi marquée

5-3 DISCUSSION

5-3-1 Microstructure de la préforme fondue avant solidification

Le liquide trempé des échantillons préparés par méthode ISF présente systématiquement des grains de phase CuO de grandes dimensions qui ne sont pas observés lorsque la préforme est frittée avant fusion. Dans le cas d'une préforme de

Figure 5-37: Interface solide liquide de l'échantillon B observée au microscope optique en lumière polarisée.

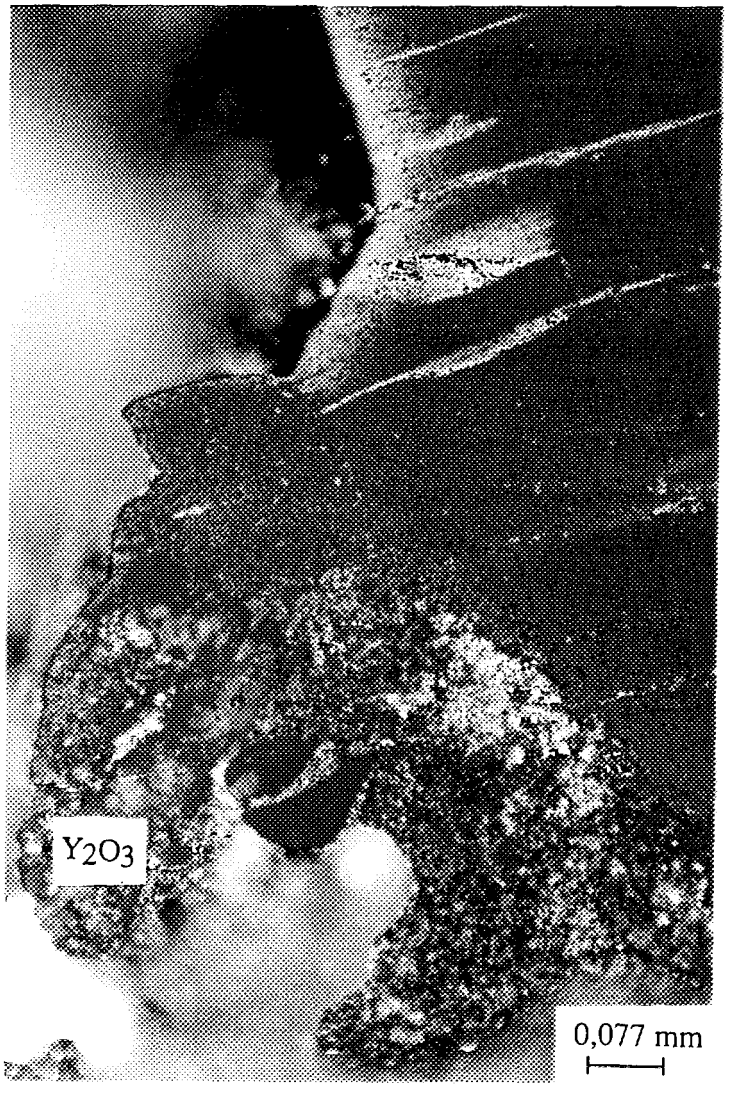


Figure 5-38: Texture initiée par l'introduction d'un morceau de Y2O3 dans l'extrémité CE de l'échantillon

composition 123 + 20% 211, le liquide trempé sous oxygène contient les phases CuO et $BaCuO_2$. Pour une préforme HOESCHT-123 on observe après trempe sous air les phases CuO et $BaCu_3O_4$. Cette hétérogénéité du liquide semble être à l'origine de l'instabilité des interfaces de type II.

Les phénomènes de thermocapilarité sont importants dans ce type de matériaux comme on a pu le constater par l'augmentation du volume de l'extrémité non fondue des échantillons [5.1, 5.2]. Ce processus est gouverné par la combinaison d'un gradient thermique et de la porosité qui favorise la migration du liquide. Pour un même gradient thermique, ce processus sera activé ou non par la nature de la porosité de la préforme.

La comparaison des microstructures des extrémités non fondues des échantillons UF et ISF montre que la porosité de la préforme n'est pas la même suivant la technique de préparation utilisée.

Récemment, Wai Lo et al. [5.3] ont étudié le comportement au cours de la fusion de préformes préparées par différentes méthodes. Nous avons résumé sur le tableau 5-4 différentes méthodes employées. On peut voir que les techniques de préparation 2 et 3 sont comparables aux méthodes ISF et UF et que la densité des échantillons UF (3 pour Wai Lo et al.) est beaucoup plus grande que la densité des préformes préparées par méthode ISF (2 pour Wai Lo et al.).

Le fait que la densité des préformes de type 3 est plus grande que celles de type 4 s'explique selon les auteurs par la formation au cours de la compression isostatique à froid d'agrégats durs.

Type de préforme	Technique de préparation	Densité de la préforme (g/cm^3)
1	Pression uni axiale (50 Mpa)	3,5 (55% de la densité théorique)
2	Pression isostatique des échantillons 1 (500 Mpa)	4,5 (71% de la densité théorique)
3	Frittage des préformes 1	5,9
4	Frittage des préformes 2	5,3

Tableau 5-4: Différentes méthodes de préparation de préformes d'après Wai Lo et al. [5.3]

Au cours de la fusion la préforme subit successivement une phase d'expansion et une phase de densification. La première s'explique par la désorption de l'oxygène qui entraîne la formation de pores au coeur de la préforme. La taille et la densité de ces pores augmente avec la vitesse de montée en température. Sur les préforme de type ISF

(échantillons de type 2 pour Wai Lo et al.) la taille de ces pores passe de 50 µm à 2 mm lorsque la vitesse passe de 10°C/h à 30°C/h. La présence de ces pores se traduit par la déformation de la préforme qui perd sa forme géométrique initiale.

Lorsque la préforme est totalement fondue, la vitesse de désorption de l'oxygène est minimale et la phase de densification commence. A haute température, la tension de surface associée à cet état fondu et la vitesse réduite de désorption de l'oxygène favorise la densification de l'échantillon.

Dans notre cas la vitesse de montée en température est bien plus grande que celles utilisées par Wai Lo et al. et le fait que les préformes HOECHST-UF gardent leur forme initiale après solidification contrairement aux préformes HOECHST-ISF indique la formation de pores au cours de la fusion dans ces dernières. On a vu qu'une porosité subsiste au coeur d'un échantillon 123 + 20% 211 ISF trempé après fusion à 1150°C et maintien pendant deux heures à 1050°C. De plus, après solidification, le découpage en tranches de certains de nos échantillons laisse apparaître en leur coeur des pores de grandes dimensions (de l'ordre du mm).

Lorsqu'une extrémité n'est pas fondue le liquide de la partie fondue migre dans l'extrémité qui se trouve à une température inférieure à la température péritectique. Lorsque l'échantillon est fondu dans sa totalité au cours du refroidissement à raison de 200°C/h de 1150°C à 1050°C le liquide migre migre par thermocapilarité du coeur vers la surface de l'échantillon (où la chaleur est plus rapidement évacuée), ce qui explique la formation d'une croûte dense à la surface de la préforme trempée.

La présence de grains CuO de grande dimension dans le liquide trempé est systématiquement corrélée à une préparation des poudres par méthode ISF. L'ensemble de ces observations suggère que c'est la porosité de la préforme qui favorise la formation de ces phase CuO.

On peut tenter de trouver une explication à ce phénomène en raisonnant sur le diagramme de phase binaire du système CuO-BaO et en négligeant la présence d'yttrium dans le liquide péritectique.

Si l'on considère le diagramme de phase BaO-CuO sous oxygène, on constate le présence d'un eutectique à 950°C pour 66,7% de CuO (ou 926°C et 72% CuO suivant les auteurs [5.4]). Sous air l'eutectique est situé à 820°C et à 82% de CuO. Ces diagrammes de phases permettent d'envisager la présence concomitante de CuO ou $BaCuO_2$ solide et d'une phase liquide au dessus de 950°C (ou 926°C) sous oxygène et 820°C sous air.

En supposant que localement la composition du liquide fondu est telle qu'il contient plus de 66,7% (ou 72%) de CuO, après fusion à 1150°C, lorsque la

température est abaissée, des particules de CuO solide ultra fines peuvent se forment dans le liquide. La migration du liquide par thermocapilarité entraîne les particules de CuO qui peuvent être filtrées par les pores et s'agglomérer en amas.

Si une extrémité n'est pas fondue les particules de CuO s'accumulent à l'interface entre la zone non fondue et la zone fondue. Le liquide peut migrer dans la partie non fondue mais les particules CuO sont arrêtées avant.

Lorsque la totalité de la préforme est fondue, le liquide migre au cours du refroidissement du coeur vers la surface de l'échantillon qui est plus froide. La désorption facile de l'oxygène à la surface évite la formation de pores macroscopiques sur une certaine épaisseur. Le liquide transportant ces particules de CuO va migrer en tout point de la surface de l'échantillon et va répartir le CuO. Au cours de la trempe, lorsque la température est brutalement abaissée, le liquide se transforme en $BaCuO_2$ et on obtient un mélange de $BaCuO_2$ + CuO contenant les particules 211.

Dans cette hypothèse le liquide péritectique assimilé à un mélange de Ba et Cu contiendrait plus de 66,7% molaire de CuO. Théoriquement à T = Tp la fraction molaire de CuO dans le liquide est approximativement de 60%. Ces particules solides CuO pourraient être formées localement dans un liquide chimiquement hétérogène.

Griffith et al. [5.5] mentionnent l'existence de deux liquides au dessus de la température péritectique, il est possible que les phénomènes de thermocapilarité induisent la démixtion de ces deux liquides.

5-3-2 Processus de germination de la phase 123

Comme nous l'avons montré au paragraphe 2-4, et comme le prouve un certain nombre d'expériences présentées dans la littérature, la phase 123 germe dans le liquide péritectique à distance des précipités 211 qui ne sont donc pas des sites de nucléation pour YBCO [5.6, 5.8].

Le taux de nucléation de la phase 123 est faible et est associé à une forte barrière énergétique [5.10, 5.12]. Par contre comme dans la plupart des systèmes à entropie de fusion élevée, la vitesse de croissance de la phase 123 est élevée [5.13].

D'après les travaux de Chen et al. [5.7], la germination de YBCO à partir du mélange 211 + liquide maintenu à 1100°-30 mn puis refroidi à 10°C/mn jusqu'à 940°C est un événement de faible probabilité qui se produit à distance des particules 211.
Au cours du maintien à 940°C la germination de la phase 123 procède en trois étapes successives:

1-Etant donnée la surfusion, les particules 211 se dissolvent au sein du mélange constitué de 211 + $BaCuO_2$ + liquide, et libèrent des ions d'yttrium dans le liquide de façon à permettre la germination de la phase 123. Au cours de cette étape la proportion de phase 211 diminue légèrement et la concentration de $BaCuO_2$ augmente.

2-Durant la seconde étape, ils observent une rapide augmentation de la proportion de phase 123 et une décroissance correspondante des phases 211 et $BaCuO_2$.

3-Cette dernière étape, au cours de laquelle les phases secondaires réagissent aux joints de grains pour former 123 a lieux dans l'état solide.

Les vitesses rapides de refroidissement imposées dans ces expériences (10°C/mn pour Chen et al. [5.7], 50°C/mn pour Rodrigez et al.[5.8]) vont favoriser la germination au détriment de la croissance. La microstructure est alors caractérisée par un grand nombre de petits grains orientés de manière aléatoire.

Pour des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10°C/mn, Golden et al. [5.6] observent que la surfusion nécessaire pour la formation de la phase 123 est supérieure à 100°C sous air.

Rodriguez et al. [5.8] montrent que c'est la vitesse de dissolution lente de la phase 211 dans le liquide pauvre en yttrium qui contrôle la croissance des germes 123 et une distribution homogène de petits précipités 211 favorise l'apparition d'un plus grand nombre de germes 123.

Rôle de l'atmosphère

La dissolution des particules 211 et la diffusion de l'yttrium dans le liquide sont liées à la pression partielle d'oxygène. Récemment Krabbes et al. [5.14] ont montré l'importance de la pression partielle d'oxygène sur le processus de cristallisation de la phase 123. L'abaissement de la pression partielle d'oxygène favorise la diffusion de l'yttrium dans le liquide mais la phase 123 ne peut se former sans apport d'oxygène. Les auteurs définissent une fenêtre comprise entre 21 KPa O_2 et 1 KPa O_2 à l'intérieur de laquelle la réaction péritectique a lieu dans les meilleures conditions. Au dessus de 21 KPa la réaction m1 est limitée par le transport de l'yttrium, en dessous de 1 KPa c'est le transport de l'oxygène qui limite la réaction.

J.K.R. Weber et al. [5.15] ont montré que la solubilité de l'yttrium dans le mélange Y_2O_3 + liquide obtenu par fusion de la phase 211 augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Le liquide est en équilibre d'une part avec l'atmosphère et d'autre part avec les particules Y_2O_3. Étant donnée la dissolution de l'oxyde d'yttrium suivant la réaction Y_2O_3 (s) = $2Y^{3+} + 3\ O^{2-}$ la teneur en oxygène du liquide peut être utilisée pour contrôler la solubilité de l'yttrium dans le liquide. Si l'on transpose ce mécanisme aux précipités 211 dans le liquide péritectique, la faible teneur en oxygène du liquide imposée par l'atmosphère va favoriser la dissolution des particules 211 par la réaction Y_2BaCuO_5 (s) = $2Y^{3+} + BaCuO_2 + 3\ O^{2-}$.

L'abaissement de la pression partielle en favorisant la dissolution des précipités 211 devrait donc favoriser la germination et la croissance de la phase 123.

Lieux d'apparition des premièrs germes

Nous avons vu qu'il existe un gradient chimique entre la surface et le coeur de l'échantillon fondu. La surface contient une plus grande densité de précipités 211 qui sont plus petits qu'au coeur de la préforme (effet de surface). Lors du refroidissement l'évacuation de la chaleur latente de solidification par convection va favoriser la germination sur les surfaces de l'échantillon.

Les surfaces sont donc des lieux privilégiés pour la germination de la phase 123. De plus, les germes se développent à partir de la surface de manière à minimiser leur énergie de Gibbs de surface. C. Magro [5.16] a montré dans sa thèse que les surfaces libres d'échantillons solidifiés en absence de gradient thermique présentent toutes une orientation cristallographique préférentielle. L'axe [331] de la maille orthorhombique est quasiment normal à toutes les surfaces libres de l'échantillon. Le calcul de l'excès d'énergie libre de l'interface plan (hkl)-vide pour les plans les plus denses de la phase YBCO, montre que les plans (226), (206) et (222) ont l'énergie de Gibbs de surface la plus faible.

Ces résultats ne sont pas en désaccord avec les orientations observées par figures de pôles et on peut conclure que la direction de croissance des grains en l'absence de gradient thermique est imposée par la minimisation de l'énergie de Gibbs du système.

Pour limiter cet effet de germination latérale qui conduit à la formation de grains mals orientés à la surface des échantillons au cours de la solidification dirigée, F. Frangi et al. [5.17] ont essayé de modifier l'état de surface des préformes. Leurs expériences sont réalisées sur des préforme de 20 x 25 x 45 mm^3 de précurseur MPMG. Lorsque la surface est rugueuse, cela favorise la germination de petits grains qui ne se développent pas à l'intérieur de l'échantillon. Tandis que lorsque la surface est polie quelques grains de grandes dimensions se développent dans le volume de l'échantillon en conservant

l'orientation induite par la surface. Lorsque les surfaces ne sont pas préparées ils n'observent aucun phénomène reproductible.

La géométrie parallélépipédique de la préforme va donc favoriser la germination de la phase 123 suivant des directions cristallographiques particulières perpendiculairement à chacune des surfaces. On peut imaginer qu'une géométrie cylindrique limite cet effet.

YBCO est très sensible à la présence de sites de germination hétérogène (surfaces ou impuretés).

Nous avons réalisé une expérience de solidification dirigée sur un support MgO de la même surface que l'échantillon. Après solidification celui ci présente deux grains parallèles à la longueur de l'échantillon et dont les plans (a, b) sont perpendiculaires au support. Un grain semble s'être développé à partir du support et l'autre à partir de la surface libre opposée. Au milieu et tout le long de l'échantillon on trouve une grande densité de précipités 211 repoussés lors de l'expansion des deux grains. Malgré un gradient longitudinal imposé la phase 123 s'est développée à partir du support sur toute la longueur de l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par la modification des gradients thermiques autours de l'échantillon ou par la nucléation sur le support.

L'introduction dans l'extrémité CE d'un échantillon d'un morceau de Y_2O_3 polycristallin a montré que la formation de la phase 123 est initiée par la présence de l'oxyde d'yttrium. La microstructure montre qu'un grain s'est développé à partir du morceau de Y_2O_3 introduit. Dans ce grain dont les plans (a, b) sont pratiquement parallèles à l'axe de l'échantillon, on observe une grande densité de très petites particules 211 (figure 5-38).

Il a été montré que certains matériaux tels que des poudres de Y_2O_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3, Al_2O_3 et des monocristaux de MgO initient la nucléation de la phase 123 [5.44]. Dans le cas de Al_2O_3 Chen et al.[5.9] observent la formation de la phase $Ba_6Y_2Al_4O_{15}$ sur laquelle germe la phase 123.

Un support constitué de 211 fritté initie la formation de la phase 123. M. Lepropre [5.18] montre dans sa thèse que le cristal 123 se développe perpendiculairement au support 211. La présence d'une forte densité de 211 au niveau du support crée un gradient chimique qui augmente la probabilité de germination. A ce gradient chimique s'ajoute le gradient thermique induit par le support. L'utilisation de Y_2O_3 provoque le même type de phénomène, le liquide péritectique réagit avec le support pour former la phase 211. Au cour du refroidissement la germination démarre au niveau de cette zone riche en yttrium [5.19].

Dans le cas de l'ajout de platine les globules formées par réaction du liquide avec le platine sont des germes potentiels pour YBCO. L'aspect polycristallin des échantillons dopés s'explique par une germination hétérogène sur ces globules au cours du déplacement de l'échantillon en position X_0.

5-3-3 Mécanisme de croissance de la phase 123 et compétition de croissance

5-3-3-1 Mécanisme de croissance de la phase 123

La croissance des matériaux non-métalliques s'effectue généralement par un mécanisme contrôlée par la structure de l'interface contrairement aux matériaux métalliques pour lesquels la croissance est contrôlée par la diffusion [5.20].

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le facteur α de Jackson permet de déterminer la morphologie de l'interface au niveau atomique. Lorsque $\alpha < 2$ l'interface est rugueuse et la croissance est dite "non facettée", lorsque $\alpha > 2$ l'interface est lisse et la croissance est dite "facettée". Les matériaux non-métalliques ont un entropie de fusion élevé et beaucoup plus grand que l'entropie de fusion des matériaux non métalliques, ils présentent donc généralement des interfaces lisses.

La croissance des matériaux non métalliques est donc caractérisée par une croissance facettée contrôlée par une interface de morphologie lisse.

Plus précisément, les travaux de Sun et al. [5.21] indiquent la morphologie théorique de l'interface pour différentes directions de croissance cristalline. En appliquant la théorie PBC (Periodic Bond Chain) au monocristal $YBa_2Cu_3O_6$ ils rapportent que les faces {001}, {011}, {013}, {112} et {114} sont des faces lisses et que les faces {100} sont des faces rugueuses [5.22]. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 les surfaces rugueuses se déplacent plus rapidement que les surfaces lisses. Ces dernières progressent par différent mécanismes tels que déplacement latéral de marches, dislocation vis ou nucléation à deux dimensions.

Dans le cas d'un monocristal $YBa_2Cu_3O_6$ la théorie PBC prévoie que la vitesse de croissance des faces {100} est de 5,4 à 7,3 fois plus grande que la vitesse de croissance de la face {001}. Les résultats expérimentaux obtenus par croissance en flux donne un facteur 5 [5.23].

Les travaux de Nakamura et al. [5.23] montrent que le mode de croissance imposé par la méthode de la zone fondue peut amener à la réduction du rapport des vitesses de croissance dans les directions <100> et <001>. Selon l'analyse de la morphologie du front de solidification ils trouvent que la vitesse de croissance des faces {100} est seulement 1,5 fois plus grande que la vitesse de croissance de la face {001}.

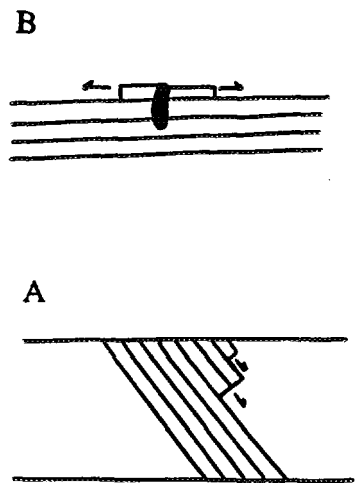


Figure 5-39: Apparition de nouveaux germes sur les faces {001} par germination à deux dimensions. A: croissance latérale à la surface de l'échantillon, B: croissance latérale initiée par un précipité 211.

L'augmentation de la vitesse de croissance perpendiculairement aux faces {001} s'explique par la nucléation à deux dimensions sur ces faces. Étant donnée la sursaturation importante dans le liquide devant ces faces la nucléation à deux dimensions se développe. Ce mécanisme de nucléation sur les faces {001} peut être amorcé par la présence des précipités 211 à l'interface ou par des fluctuations thermiques à la surface de l'échantillon (figure 5-39). La croissance par germination à deux dimensions explique sans doute la mosaïcité du cristal formé.

Selon Yao [5.24] l'augmentation de la fraction volumique de précipités 211 entraîne l'augmentation du nombre de marches macroscopiques au niveau de ces interfaces facettées. Le développement de la microstructure par germination 2D sur les faces {001} va donc réduire l'anisotropie de croissance des pseudo-monodomaines.

5-3-3-2 Compétition de croissance et orientation des monodomaines

La multigermination (favorisée par le déplacement manuel de l'échantillon dans le gradient thermique) dans l'extrémité CE de l'échantillon va induire la formation de nombreux grains orientés de manière aléatoire. Au cours de la solidification le grain qui a l'orientation la plus favorable, va se développer au détriment des autres. Les conditions expérimentales peuvent favoriser la croissance de ce monodomaine ou au contraire favoriser l'apparition de nouveaux germes critiques.

Orientation des monodomaines dans l'échantillon

Il faut considérer deux facteurs pour expliquer les directions de croissance cristallines:

1- Direction des gradients thermiques et direction d'évacuation de la chaleur latente de solidification
2- Orientation de l'interface pour laquelle la force motrice est la plus grande

Selon Meng et al.[5.25], l'angle formé par la direction des plans (a, b) des monodomaines et l'axe de l'échantillon s'explique principalement par la présence de gradients thermiques latéraux. L'augmentation du rapport gradient longitudinal sur gradient latéral favorise la nucléation-croissance de grains dont les plans (a, b) sont orientés parallèlement au gradient longitudinal. Ce rapport peut être modifié par la taille de l'échantillon et le contact avec le support. Lorsque la section de l'échantillon est grande un gradient de température latéral existe à l'intérieure de la préforme. Il faut

alors un gradient longitudinal plus grand pour orienter les plans (a, b) parallèlement à l'axe de l'échantillon.

Selvamanickam et al. [5.26] montrent que la présence de ces gradients thermiques latéraux vont à l'encontre d'une évacuation de la chaleur latente de fusion favorable à l'orientation des plans (a, b) parallèle à l'axe de l'échantillon. L'extraction de la chaleur latente n'est généralement pas uniforme car la dissipation par convection sur les cotés de l'échantillon est bien plus importante que par conduction le long l'axe de l'échantillon. Dans les échantillons de grande section, le gradient latéral est très fort et les grains 123 vont germer et croître à partir de la surface malgré le gradient thermique longitudinal imposé.

Pour minimiser les problèmes dus à l'évacuation de la chaleur latente à la surface de l'échantillon, Selvamanickam et al. [5.26] ont développé un dispositif permettant le contrôle du rapport gradient longitudinal sur gradient latéral. L'échantillon passe dans une résistance chauffante circulaire placée à la position du gradient thermique qui correspond à la température de nucléation. Cette résistance impose un gradient thermique latéral négatif qui favorise la nucléation au niveau de l'axe de l'échantillon plutôt que sur la surface.

Ce dispositif permet la synthèse d'échantillons de 3 x 3 mm^2 de section et 55 mm de long dont les plans (a, b) des grains sont quasiment parallèles à l'axe de l'échantillon. Dés que la section des échantillons est augmentée les effets néfastes du gradient thermique latéral ressurgissent.

Yao [5.24] considère l'anisotropie de conductivité thermique de YBCO qui est dix fois plus importante le long des plans (a, b) que le long de l'axe c [5.27].

L'extrémité CE est constituée de grains orientés de manière aléatoire. Elle ne va donc pas favoriser l'évacuation de la chaleur latente de solidification parallèlement à l'axe et le grain qui présente l'orientation la plus avantageuse va se développer au détriment des autres, il y a compétition de croissance.

Si l'on considère que la croissance latérale le long des plans (a, b) est le mécanisme qui contrôle le déplacement de l'interface, on peut supposer que le cristal va s'orienter de telle manière à éviter le plus possible la formation d'un nouveau germe 2D. Pour se faire il faut que la marche puisse balayer une surface d'interface la plus grande possible.

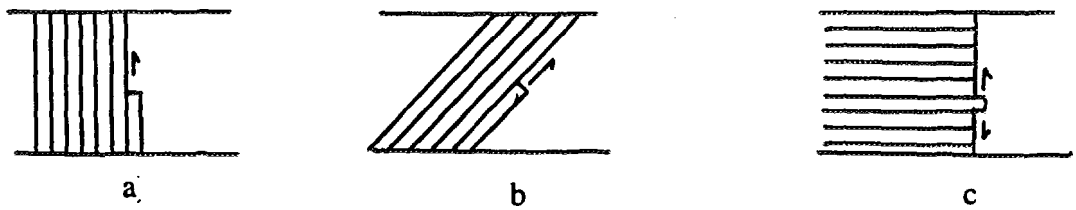


Figure 5-40: Trois orientations possibles de l'interface.

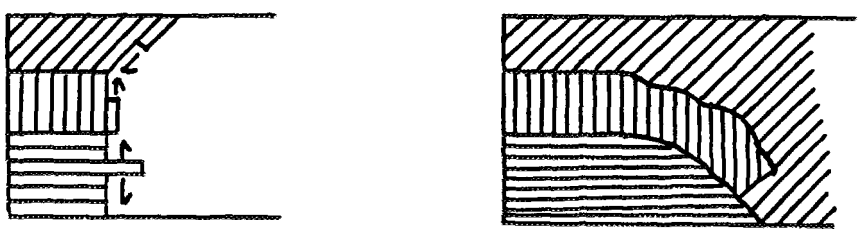


Figure 5-41: L'orientation b l'emporte sur les autres orientations moins favorables.

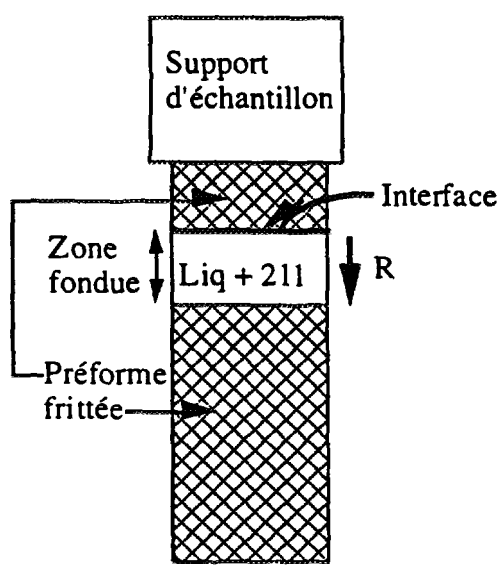


Figure 5-42 Développement de la microstructure à partir d'un solide polycristallin constitué de grains orientés de manière aléatoire dans le cas de la méthode de la zone fondue.

Sur la figure 5-40 nous présentons trois cas extrêmes:

a-Les plans (a, b) sont perpendiculaires à l'axe de l'échantillon, la surface balayée par une marche correspond à la section de l'échantillon.

b-Les plans (a, b) font un angle de 45° avec l'axe de l'échantillon, la surface balayée par une marche est alors racine de 2 fois plus grande que la section de l'échantillon.

c-Les plans (a, b) sont parallèles à l'axe, lorsqu'une marche se forme les atomes vont se déposer suivant la direction c. Il ne s'agit plus d'une croissance latérale et cela demande une grande force motrice pour la croissance.

Si l'on considère la présence de chacune des orientations a, b, et c, l'orientation b va l'emporter (figure 5-41).

Une orientation des plans (a, b) des grains à 45° par rapport à l'axe de l'échantillon est cohérente avec l'observation de Cima et al. [5.28] qui trouvent que les plans {103} sont perpendiculaires à la direction de croissance. Or leurs expériences sont réalisées par méthode de zone fondue où la microstructure se développe à partir d'un solide polycristallin constitué de grains orientés de manière aléatoire (figure 5-42). Dans ce cas aussi la microstructure se développe par compétition de croissance comme on peut le voir de façon spectaculaire sur la figure 5-10.

L'orientation des grains dans nos échantillons est relativement aléatoire et comme nous venons de le voir un grand nombre de paramètres peuvent influencer l'état final de la microstructure. Sur les échantillons de grande section nous n'observons jamais de grains dont les plans (a, b) sont parallèles à l'axe de l'échantillon. Par contre pour les échantillons de géométrie cylindrique de diamètre 2 mm et de composition 123 achetés chez ICI il arrive que des monodomaines de plus d'un centimètre de long soient favorablement orientés. Il semble que la géométrie cylindrique, la petite section et le frittage de ces préformes augmente la probabilité de croissance de ce type de monodomaines.

5-3-3-3 Paramètres déterminants pour la croissance de monodomaines de grandes dimensions

Effet du temps de maintien à haute température

D'après nos expérience, il est clair que l'étape de maintien du bain fondu à haute température va conditionner la microstructure finale. D'une part les grains synthétisés après fusion à 1150°C sont plus gros que lorsque la préforme n'est fondue qu'à 1050°C. D'autre part plus le temps de maintien dans l'état fondu imposé par la position de l'échantillon X_0 est grand plus la taille des monodomaines est grande. De nombreux auteurs ont montré l'intérêt de maintenir la préforme dans l'état fondu un certain temps avant solidification [5.10, 5.11, 5.29 - 5.31]. Cette étape semble nécessaire pour assurer la densification et l'homogénéisation du mélange fondu avant solidification.

Effet de l'atmosphère

Une pression partielle de 21 KPa permet d'augmenter la taille des monodomaines. Comme nous l'avons vu plus haut, une pression partielle d'oxygène trop élevée diminue la solubilité de l'yttrium dans le liquide. D'autre part la température de fusion péritectique augmente lorsque la pression partielle d'oxygène augmente et la densification du bain fondu doit être plus lente.

Enfin le flux d'oxygène peut sans doute favoriser la formation de germes à la surface de l'échantillon.

Effets de la méthode de préparation de la préforme

Pour les mêmes conditions expérimentales, les échantillons préalablement frittés avant fusion puis solidification présentent des monodomaines de plus grandes dimensions. Nous avons vu au paragraphe précédent que l'absence de frittage favorise la formation d'un liquide hétérogène. La porosité du bain fondu et la formation d'agrégats de CuO explique sans doute la diminution de la taille des monodomaines.

Les expériences de F. Frangi et al. [5.32] montrent l'importance de la phase de frittage de la préforme avant fusion sur la taille des monodomaines synthétisés. L'étape de frittage avant fusion contribue à diminuer le nombre et augmenter la taille des monodomaines 123 dans les pastilles solidifiées lentement. Selon les auteurs ceci s'explique par une meilleure homogénéité de composition du mélange 211+liquide mais aussi et surtout par une accélération de la cinétique de croissance de la phase 123.

Rôle de la composition du précurseur

Une distribution homogène de petits précipités va favoriser la croissance de monodomaines de grandes dimensions [5.33]. Dans notre cas les précurseurs dopés en 211 ne sont pas frittés et sont de section carrée importante. L'absence de frittage et la possibilité de multigermination sur les surfaces libres des échantillons de forme parallélépipédique semble limiter le bénéfice de l'introduction de particules 211. D'autre part l'addition d'impuretés comme le platine peut induire la nucléation hétérogène de la phase 123. Notamment dans le cas particulier de notre dispositif où l'échantillon est déplacé manuellement en une position X_0 du gradient thermique avant solidification. Pour éviter la multigermination, il est nécessaire de modifier la position X_0. Nous avons ainsi synthétisé un monodomaine occupant tout l'échantillon ($S = 2 \times 2$ mm^2, $L = 1{,}8$ cm) à partir d'un précurseur 123+211+Pt.

L'utilisation de précurseur 211 + liq (sol-gel) est prometteur, l'absence de fusion péritectique évite les gradients chimiques entre la surface et le coeur de la préforme fondue. La solidification sous air d'un barreau de 2×2 mm^2 de section et 2 cm de long nous a permis de synthétiser un seul monodomaine.

5-3-4 Évolution de la microstructure de la partie fondue

5-3-4-1 Évolution de la composition du liquide

Étant donnée la recombinaison péritectique incomplète, le piégeage des précipités 211 au cours de la croissance de la phase 123 entraîne un enrichissement en Ba et en Cu du liquide. Utilisant le diagramme de phases pseudo-binaire présenté au chapitre 2, Yao [5.24] a estimé l'évolution des proportions molaires des espèces chimiques $YO_{1,5}$, BaO et CuO présentes dans le liquide au fur et à mesure de la croissance du composé 123.

Le principe du calcul consiste à considérer que la phase 123 ne se forme que à partir du liquide, que les précipités 211 ne se dissolvent pas au cours de la solidification et que la fraction volumique de liquide est constante. La réaction pourrait se résumer à:

$$L \rightarrow 123 + L'$$

où L' est la nouvelle composition du liquide.

Pour une température donnée, on calcule le pourcentage molaire de chacune des espèces chimiques contenues dans le liquide. Si l'on considère que la formation d'une mole 123 consomme une mole de $YO_{1,5}$, deux moles de BaO et trois moles de CuO

l'évolution de la composition du liquide peut être calculée. Sur le tableau 5-5 nous reportons l'évolution de la composition du liquide L' lorsque le pourcentage de $YO_{1,5}$ consommé augmente .

Pourcentage molaire de $YO_{1,5}$ consommé	Composition en	du pourcentage	liquide molaire	Calcul du rapport CuO/BaO
	$YO_{1,5}$	BaO	CuO	
0 (composition de départ)	9,0	35,0	56,0	1,60
2	8,0	35,2	56,8	1,61
4	6,6	35,5	57,9	1,63
6	4,7	35,9	59,4	1,65
8	1,92	36,54	61,54	1,68

Tableau 5-5: Variation de la composition du liquide au cours de la croissance de la phase 123 à partir du liquide péritectique.

On voit que le liquide s'enrichit en BaO et CuO et que la quantité de CuO dans le liquide augmente plus rapidement que celle de BaO.

5-3-4-2 Distribution de taille des particules 211 piégées dans le solide et coalescence des particules 211 dans le liquide

La variation de la distribution de taille des particules observée dans le solide d'une extrémité à l'autre des échantillons s'explique par la coalescence des particules dans le liquide péritectique et l'interaction avec le front de solidification en mouvement. Les effets de l'ajout de particules 211 propéritectiques et de platine sur la distribution de taille des particules piégées dans le solide sont discutés dans la publication reproduite en annexe 4.

La diminution du rayon moyen et l'homogénéisation de la distribution de taille lorsque des précipités 211 propéritectiques sont ajoutés au précurseur de composition 123 s'explique par la modification de la distribution de taille initiale des particules générées après fusion péritectique.

L'ajout de 0,5% en poids de platine au précurseur 123 + 20% pds 211 diminue la taille moyenne initiale des particules et inhibe le processus de coalescence. L'inhibition du processus de coalescence par le platine pourrait s'expliquer par la présence d'une couche superficielle de platine à la surface des précipités. Des expériences SIMS sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

Les résultats que nous présentons ne permettent pas de déterminer si la coalescence des particules est contrôlée par une réaction à l'interface ou par la diffusion.

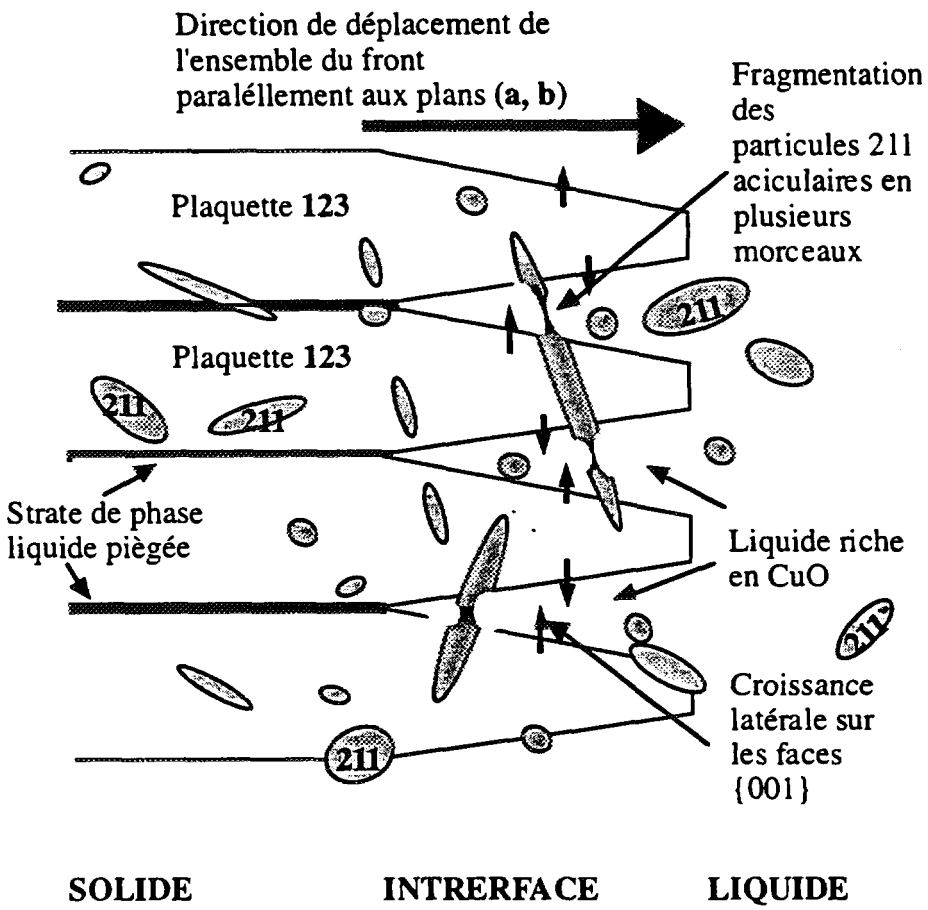


Figure 5-43: Représentation schématique du déplacement d'une interface de type II. Une fois isole de la phase liquide, les précipités 211 ne réagissent plus .

5-3-5 Interface solide/liquide

5-3-5-1 Morphologie de l'interface et réaction à l'interface

Réaction à l'interface

Des interfaces dont la morphologie est en forme de peigne sont observées par Kim et al. [5.34]. Si l'on étudie attentivement les micrographies qu'ils présentent, on peut remarquer que ces interfaces sont caractérisées par la présence massive de CuO. Dans notre cas, nous avons vu que les interfaces sont de type II lorsque les échantillons sont préparées par méthode ISF. Nous expliquons cela par la formation de grains CuO de grandes dimensions dans le liquide péritectique. La formation de ces grains serait induite par la porosité de la préforme elle même induite par la méthode de préparation des poudres.

Dans les échantillons UF comme les fils ICI, après solidification de 2 cm d'échantillon, le CuO accumulé devant le front provoque la surfusion constitutionnelle de l'interface.

Un des phénomènes les plus étonnants est la dissolution des particules aciculaires en plusieurs morceaux lorsque l'interface est de type II. Cette observation explique que les particules 211 en forme d'aiguille, générées à la fusion de précurseurs de composition 123 + 0,5% pds Pt, disparaissent après solidification.

Il semble que les particules soit dissoutes au contact de la phase CuO qui remplit l'espace libre entre les dents du peigne. Le déplacement de l'interface et la jonction des feuillets 123 entre eux impliquent une croissance latérale sur les faces {001}.
Au niveau de ces interfaces de type II la croissance des feuillets aurait lieu à la fois parallèlement à la direction des plans (a, b) et suivant la direction de l'axe c entre les feuillets. Sur la figure 5-43 nous proposons une représentation schématique de la croissance d'un monodomaine à l'interface.

Cette phase CuO emplissant l'espace entre les feuillets est repoussée jusqu'à la dernière extrémité solidifiée, ceci explique l'orientation du CuO observée dans l'extrémité HE parallèlement aux plans (a, b).

Des images X devant l'interface de type II étudiée ici montrent que la phase 123 peut apparaître dans le liquide devant le front de solidification. Ces grains 123 en forme

de bâtonnets semblent être sans relation d'orientation avec l'interface et apparaissent au contact des phases CuO et $BaCu_3O_4$.

Dans le cas des interfaces de type I nous avons vu que la phase 123 peut être observée dans le liquide devant le front, si ces germes ne sont pas connectés à l'interface, on imagine qu'ils vont être rattrapés par le front de solidification.

L'inhomogénéité chimique du liquide peut donc modifier le mode de croissance de l'interface et favoriser localement la formation de germes devant le front.

Température de surfusion de l'interface

L'augmentation de la surfusion avec la longueur solidifiée peut s'expliquer par l'augmentation de la taille moyenne des particules 211 devant le front de solidification. Plus les particules sont grosses plus il faut fournir une grande force motrice pour les dissoudre dans le liquide devant l'interface. Les surfusions plus grandes dans le cas des échantillons ICI comparées à celles enregistrées pour les échantillons de composition 123 + 20% pds 211 confirment cette hypothèse. Les précipités 211 sont beaucoup plus petits pour ces derniers.

Dans le cas des échantillons HOECHST ISF et UF on remarque que la tendance s'inverse, la taille moyenne des 211 est plus petite pour une préforme HOECHST-ISF et pourtant la surfusion est plus grande. Cette tendance est d'autant plus surprenante que les échantillons UF ont été solidifiés sur des longueurs bien plus grandes que les échantillons ISF. Nous pensons que ceci est du à l'accumulation de CuO devant le front de solidification qui modifie la réaction d'interface.

Nous n'avons pas fait varier la vitesse de tirage dans nos expériences, Yao [5.24], trouve que la surfusion de l'interface augmente avec l'augmentation de la vitesse de tirage pour une trempe effectuée après la même longueur d'échantillon solidifié. La température de l'interface passe de 940°C pour 1 mm/h à 900°C à 10 mm/h. Il faut une surfusion plus grande pour forcer la dissolution des particules 211 et alimenter le front de solidification.

Épaisseur des feuillets 123

Comme nous l'avons vu sur la figure 5-7 l'épaisseur des feuillets est proportionnelle à la densité de particules 211. C'est l'espace moyen entre les particules qui contrôle l'épaisseur des plaquettes 123.

Magro dans sa thèse [5.16] a étudié l'influence de la composition de la poudre initiale sur la taille des précipités 211 dans des échantillons texturés par solidification

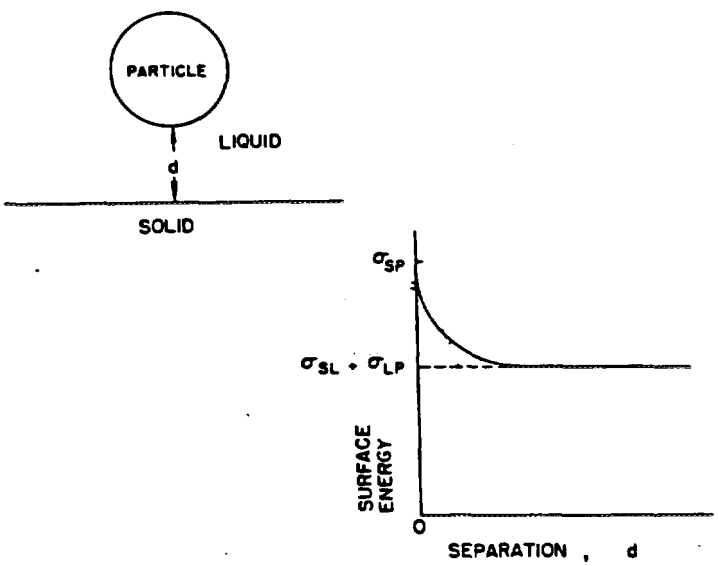


Figure 5-44 Précipité repoussé dans le liquide par l'interface en mouvement. σ_{SL}: énergies de surfaces solide-liquide, σ_{LP}: énergie de surface liquide-particule et σ_{SP} énergie de surface solide-particule.

isotherme. Des préformes sont préparées en ajoutant une fraction molaire de 5% et 10% de CuO-BaCuO2 au précurseur 123. Malgré la diminution de la taille moyenne des particules 211, il observe une augmentation de l'épaisseur moyenne des plaquettes lorsque la fraction volumique de liquide augmente.

5-3-5-2 Interaction entre le front de solidification et les particules 211

Des signes d'interaction entre la phase 123 en cours de solidification et les précipités 211 dans le liquide ont été mentionnés dans la littérature. C. Varanasi et al. observent que les particules 211 forment un X dans des échantillons dopés en platine [5.35]. Dans notre cas les diverses images de front de solidification montrent sans ambiguïté que les particules sont partiellement repoussées dans la partie fondue.

Comme le relatent A. Azouni et al. [5.36], le problème du comportement de particules en suspension dans un liquide en train de se solidifier reste mal compris. Suivant la nature des milieux une particule pourra être rattrapée ou repoussée par l'interface solide-liquide en mouvement. La densité des trois phases, la taille des particules, le gradient thermique imposé, la conductivité thermique des trois milieux, la distance entre le front de solidification et la particule, les indices de réfraction et constante diélectrique des trois phases ainsi que l'état de surface des particules sont des facteurs qui entrent en jeu dans ce phénomène.

Les travaux de Uhlmann et al. [5.37] ont été réalisé dans différents matériaux organiques où les particules sont insolubles dans le liquide en cours de solidification. Ils montrent qu'il existe une vitesse critique au dessous de laquelle les particules sont repoussées par le front de solidification alors qu'au dessus elles sont piégées. Cette vitesse critique est liée à la taille des particules. Le mécanisme invoqué peut être qualitativement décrit en considérant les énergies d'interfaces du système. Lorsque le front de solidification approche la particule, la somme des énergies de surfaces $\sigma_{solide-liquide} + \sigma_{liquide-particule}$ augmente continûment et atteint l'énergie $\sigma_{solide-particule}$ lorsque la distance d séparant la particule du front est nulle (Figure 5-44).

L'augmentation de l'énergie de surface lorsque la distance d diminue est une force motrice qui tend à garder une certaine distance entre le front et la particule. Pour se faire, du liquide s'interpose par diffusion ou convection entre la particule et le front de solidification.

A. R. Kennedy dans sa thèse [5.38] montre que le modèle proposé par Uhlmann et al. néglige un grand nombre de forces liées entre autre au rayon de courbure des particules, à leur état de surface et au rapport des conductivités thermiques du liquide et

de la particule. Considérant ces différentes subtilités d'autres modèles ont vu le jour et décrivent des comportement plus complexes.

Dans notre cas il est quasiment impossible d'appliquer ces modèles étant données les différentes morphologies des particules 211 et leur dissolution dans le liquide au cours du processus de solidification.

5-3-6 Stoechiométrie en Cu des monodomaines

Une sous stoechiométrie en cuivre de YBCO a déjà été mentionnée par quelques équipes, pourtant la littérature sur le sujet n'est pas abondante. Collin et al. [5.39] ont observé par diffraction de rayons X sur des monocristaux synthétisés par réaction en phase solide et croissance en flux un défaut systématique sur le site Cu(1) de l'ordre de 4-8%. Les auteurs font référence aux travaux de Nakai et al. [5.40] qui révèlent aussi un taux de lacunes de cuivre (1) de 8%. Plus récemment Gotor et al. [5.41, 5.42] ont présenté des résultats qui suggèrent un lien direct entre ce déficit en cuivre et la présence d'une phase liquide pendant le traitement thermique de synthèse.

Dans notre cas, cette sous stoechiométrie en cuivre est sans doute liée à la difficulté de décomposer les amas de CuO présents dans le liquide devant le front de solidification.

Nous avons solidifié un échantillon sans gradient thermique à une vitesse de 60°C/h après fusion à 1150°C et un refroidissement rapide (200°C/h) jusqu'à 1050°C. Cet échantillon est très polycristallin et entre les grains on peut observer de rares grains de CuO extrêmement petits. L'analyse microsonde de cet échantillon donne un rapport cationique Cu/Y égale à 2,93. Il semble donc que la sous stoechiométrie de nos échantillons soit liée à la méthode de synthèse.

L'ensemble de ces observations contraste avec les travaux de M. Lepropre [5.18] et Sandiumenge et al. [5.43] qui constatent l'existence de défauts d'empilement consistant en un doublement des plans CuO dans les zones du cristal qui ne contiennent pas de précipités 211. La structure 124 observée localement serait due selon les auteurs à l'incorporation d'un excès de Cu au niveau de l'interface solide-liquide au cours de la solidification. La densité de ces défauts d'empilement est estimée à 10^{14} fautes/cm^3 de longueur moyenne 6.10^{-5} cm [5.43].

Les échantillons sont fabriqués par méthode de Bridgman vertical à partir de cylindres frittés de 3 mm de diamètre. On peut imaginer que les différences entre nos deux dispositifs expérimentaux explique l'incohérence de nos résultats. Des observations MET sur nos échantillons pourraient permettre de conclure.

5-4 CONCLUSION

Les dimensions des monodomaines 123 et leur orientation dans les échantillons synthétisés par solidification dirigée sont le résultat d'une compétition entre processus de germination et processus de croissance.

Dans un premier temps considérons le cas idéal de la croissance d'un seul monodomaine parallèlement aux plans (a, b) et au grand axe de l'échantillon à partir d'une préforme fondue chimiquement homogène. Les gradients latéraux sont négligeables et un gradient thermique longitudinal de 30°C/cm et une vitesse de tirage de 1 mm/h imposent un front plan de solidification.

Dans ce cas la croissance du cristal est contrôlée par la dissolution des particules 211 dans le liquide surfondu devant l'interface. L'alimentation en yttrium du front de solidification sera favorisée par une distribution homogène de précipités 211 ultra fins. Des petites particules vont se dissoudre beaucoup plus rapidement que des grosses et augmenter la limite de solubilité de l'yttrium dans le liquide (effet Gibbs-Thomson pour les très petites tailles). Une distribution homogène de ces sources d'yttrium va permettre l'alimentation homogène de toute l'interface. La pression partielle d'oxygène joue un rôle déterminant sur la dissolution des particules dans le liquide. L'équilibre liquide-gaz, en imposant la teneur en oxygène du liquide va imposer un équilibre liquide-particules. L'abaissement de la pression partielle d'oxygène va favoriser la réaction de dissolution des particules dans le liquide. Toutefois cette pression partielle d'oxygène doit permettre l'alimentation en oxygène du front de solidification sans lequel la phase $YBa_2Cu_3O_6$ ne peut se former. Une pression partielle de 0,21 KPa de O_2 purifié (sans carbone) est certainement le meilleur compromis.

Les particules 211 coalescent dans le liquide péritectique. Au niveau du front de solidification certaines d'entre elles sont absorbées par le solide tandis que les autres sont repoussées dans le liquide. Après solidification de la totalité de l'échantillon, la distribution finale de taille des particules 211 est caractérisée par une augmentation de la taille et du nombre des particules le long de la direction de croissance.

L'introduction de particules 211 propéritectiques en modifiant le processus de fusion péritectique permet de diminuer la taille moyenne des particules. L'action inhibitrice du platine sur la coalescence des particules dans le liquide réduit encore la taille moyenne des particules. En jouant sur la granulométrie des poudres 123, la vitesse de montée en température et en dopant le précurseur avec des particules 211 propéritectiques et du platine les dimensions des particules sont réduites. A partir d'un précurseur sol-gel de composition 123 + 20% pds 211 + 0,5% pds Pt non fritté le diamètre moyen des particules piégées dans le solide est de l'ordre du µm.

L'utilisation d'un précurseur 211 + Liq (Ba, Cu) de même composition permet d'éviter la surchauffe à 1150°C, dans ce cas le nombre des particules est beaucoup plus grand et leur diamètre moyen est de l'ordre de 0,5 µm de diamètre.

Considérons maintenant la formation de la phase 123 par recombinaison incomplète du liquide avec les précipités 211. La formation de la phase 123 et le piégeage des précipités entraîne l'enrichissement en cuivre de la partie fondue. Ce cuivre va ségréger dans le liquide sous forme de particules de CuO. L'accumulation de grandes quantités de CuO devant le front de solidification va provoquer la surfusion constitutionnelle de l'interface et favoriser le développement de protubérances. L'instabilité de l'interface se traduit par la formation d'un "peigne". Par ailleurs, la surfusion constitutionnelle peut favoriser la formation de germes sans relation d'orientation avec l'interface dans le liquide, devant le front de solidification.

L'hétérogénéité du liquide peut apparaître au moment de la fusion de la préforme lorsque celle ci est n'est pas préalablement frittée. Les effets de thermocapilarité, induits par la porosité des préformes préparées par pression isostatique à froid, favorise la séparation des phases dans le liquide qui se traduit par la formation d'amas de CuO après fusion. L'alimentation du front de solidification en espèces chimiques nécessaires à la croissance de la phase 123 est rendue difficile par la nécessité de dissoudre ces amas de CuO solides et par suite le cristal s'accommode de lacunes de Cu.

On voit ici que la croissance continue de l'interface n'est pas contrôlée uniquement par la dissolution des particules 211 devant le front de solidification mais aussi par la nature chimique du liquide.

Dans le cas réel la multigermination de la phase 123 vient perturber notre modèle idéal. L'existence d'un gradient chimique entre la surface et le coeur de la préforme, les surfaces libres (surfaces planes des préformes parallélépipédiques) et les gradients latéraux (section de la préforme) vont favoriser la multigermination de la phase 123 dès le début de la solidification. Cela se traduit par une extrémité polycristalline constituée de grains orientés de manière aléatoire.

Le monodomaine le plus favorablement orienté va se développer au détriment des autres. La croissance latérale parallèlement aux plans (a, b) étant l'une des configurations les plus avantageuses d'un point énergétique pour le déplacement de l'interface, si cette configuration est compatible avec le rapport gradient longitudinal sur gradient latéral le monodomaine dont les plans (a, b) sont orientés à 45° par rapport à l'axe de l'échantillon va l'emporter. Le monodomaine sélectionné va croître jusqu'à la fin de l'échantillon si la germination de nouveaux grains n'intervient pas à la surface ou devant le front de solidification à cause de la surfusion constitutionnelle.

Pour favoriser la croissance de monodomaines de grandes dimensions il faut donc limiter au maximum la germination de nouveaux grains, sur les surfaces libres devant le front de solidification et au sein du liquide. Pour éviter la présence de gradients latéraux et la germination sur les surfaces libres il est indispensable d'utiliser des fibres de petit diamètre.

Dans le cas d'un précurseur à base de poudre de composition 123 la préforme doit être frittée pour éviter la formation d'un liquide hétérogène. Toutefois le gradient chimique entre la surface et le coeur de la préforme induit par la fusion péritectique suggère l'utilisation de précurseurs de type 211 + Liq(Ba, Cu).

La fabrication de fibres de 2 mm de diamètre de précurseur 211 + Liq(Ba, Cu) de composition 123 + 20% pds 211 + 0,5% pds Pt compacté par pression isostatique à froid devrait permettre de s'affranchir d'une grande partie des problèmes de multigermination au cours de la solidification.

La méthode de solidification dirigée n'apparaît pas être la meilleure méthode de synthèse pour la fabrication de domaines de grandes dimensions aux propriétés supraconductrices optimales. En effet, les temps de maintien très longs dans l'état fondu favorisent la coalescence des particules 211 et la séparation des phases dans le liquide. Les monodomaines synthétisés par cette méthode présentent une sous stoechiométrie en cuivre et ils contiennent des distributions de particules 211 variables d'une extrémité à l'autre de l'échantillon. La zone fondue paraît être beaucoup mieux adaptée à la synthèse de matériaux massifs texturés de grande longueur.

La solidification dans un gradient thermique ne suffit pas à orienter les plans (a, b) des monodomaines parallèlement au grand axe de l'échantillon. La conjugaison du gradient thermique horizontal et d'un champ magnétique vertical devrait favoriser la croissance des monodomaines parallèlement aux plans (a, b).

Références bibliographiques du chapitre 5:

[5.1] D. Dubé, B. Arsenault, C. Gélinas and P. Lambert, Mater. Letters 15 (1992) 1.

[5.2] M.N. Rahaman, L.C. de Jonghe and M.Y. Chu, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) 237.

[5.3] Wai LO et al. J. of Mater. Sci. 30 (1995) 3995.

[5.4] J. D. Withler et R. S. Roth, Phase diagrams for High Tc Superconductors, The American Ceramic Society (1991).

[5.5] M.L. Griffith, R.T. Huffman et J.W. Halloran, J. Mater. Res., 9, 7 (1994) 1633.

[5.6] S.J. Golden et al. Physica C 221 (1994) 85.

[5.7] B.J. Chen et al. Physica C 217 (1993) 367.

[5.8] M.A. Rodriguez et al. Physica C 195 (1992) 185.

[5.9] Y.L. Chen et al. J. Mater. Res. 8 (1993) 2128.

[5.10] N. Pellerin et al. Physica C 222 (1994) 133.

[5.11] I. Monot et al. J. Mater. Res. 7 (1992) 279.

[5.12] A. Goyal et al. Physica C 210 (1993) 197.

[5.13] W.D. Kingery et al. Introduction to Ceramics, 2nd ed. (Wiley-interscience, 1976) 344.

[5.14] G. Krabbes et al. M2S-HTSC IV- Fourth International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, Grenoble, France 5-9 July (1994) P. Wyder éditeur.

[5.15] J.K.R. Weber et al. J. Mater. Res. 9 (1994) 1657.

[5.16] C. Magro, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).

[5.17] F. Frangi, I. Monot et M. Murakami, Mat. Res. (1995) sous presse

[5.18] M. Lepropre, Thèse de l'université de Caen 1994.

[5.19] N. Pellerin et al. Physica C 222 (1994) 133.

[5.20] I. Minkoff, Solidification and Cast Structure, John Wiley & Sons Ltd, UK (1986) 39.

[5.21] B. N. Sun et al. J. Cryst. Growth 100 (1990) 605.

[5.22] P. Hartman, in Modern PBC Théory: Morphology of crystals Parts A, edité par I. Sunagawa (Terra, Tokyo and Reidel, Dordrecht, The Netherlands (1988) 269.

[5.23] Nakamura et al. J. Mater. Res. 9 (1994) 1350.

[5.24] X. Yao, Thèse de l'Université de Liverpool (1993).

[5.25] R.L. Meng et al. Physica C 179 (1991) 149.

[5.26] Selvamanickam et al. Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3313.

[5.27] L. J. Shaw-Klein et al. Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 368.

[5.28] M. J. Cima et al. J. Appl. Phys. 72 (1992) 179.

[5.29] S. Jin et al. Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 203.

[5.30] K. Salama et al. Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2352.

[5.31] R.L. Meng et al. Physica C 179 (1991) 149.
[5.32] F. Frangi et al. Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 891.
[5.33] T. Izumi et al. J. Mater. Res. 7 (1992) 1621.
[5.34] C-J. Kim et al. Materials Letters 20 (1994) 283.
[5.35] C. Varanasi et al. Physica C 207 (1993) 79.
[5.36] A. Azouni et al. Bulletin de la SFP 99 (1995) 3.
[5.37] D. R. Uhlmann, B. Chalmers et K. A. Jackson J. Appl. Phys. 35 (1964) 2986
[5.38] The redistribution of reinforcements during the solidification processing of metal matrix composites, Andrew Richard Kennedy, Christ's College Cambridge February 1993
[5.39] G. Collin et al. J. Phys. France 49 (1988) 383.
[5.40] Nakai et al. Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1768.
[5.41] F.J. Gotor et al. Colloque GDR Supraconducteurs, Fontevraud 23-25 Octobre 1995.
[5.42] P. Odier et al. soumis à J. Am. Ceram. Soc. (1995).
[5.43] F. Sandiumenge et al. Phys. Rev. B 50 (1994) 7032.
[5.44] K. Salama et F.L. Lee, Supercond. Sci Technol. 7 (1994) 177.

Chapitre 6

SOLIDIFICATION DIRIGÉE SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE

6-1 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

La procédure expérimentale est schématisée sur la figure 6-1, le champ magnétique qui est appliqué dès le début de la fusion de la préforme est maintenu jusqu'à ce que l'échantillon soit totalement solidifié.

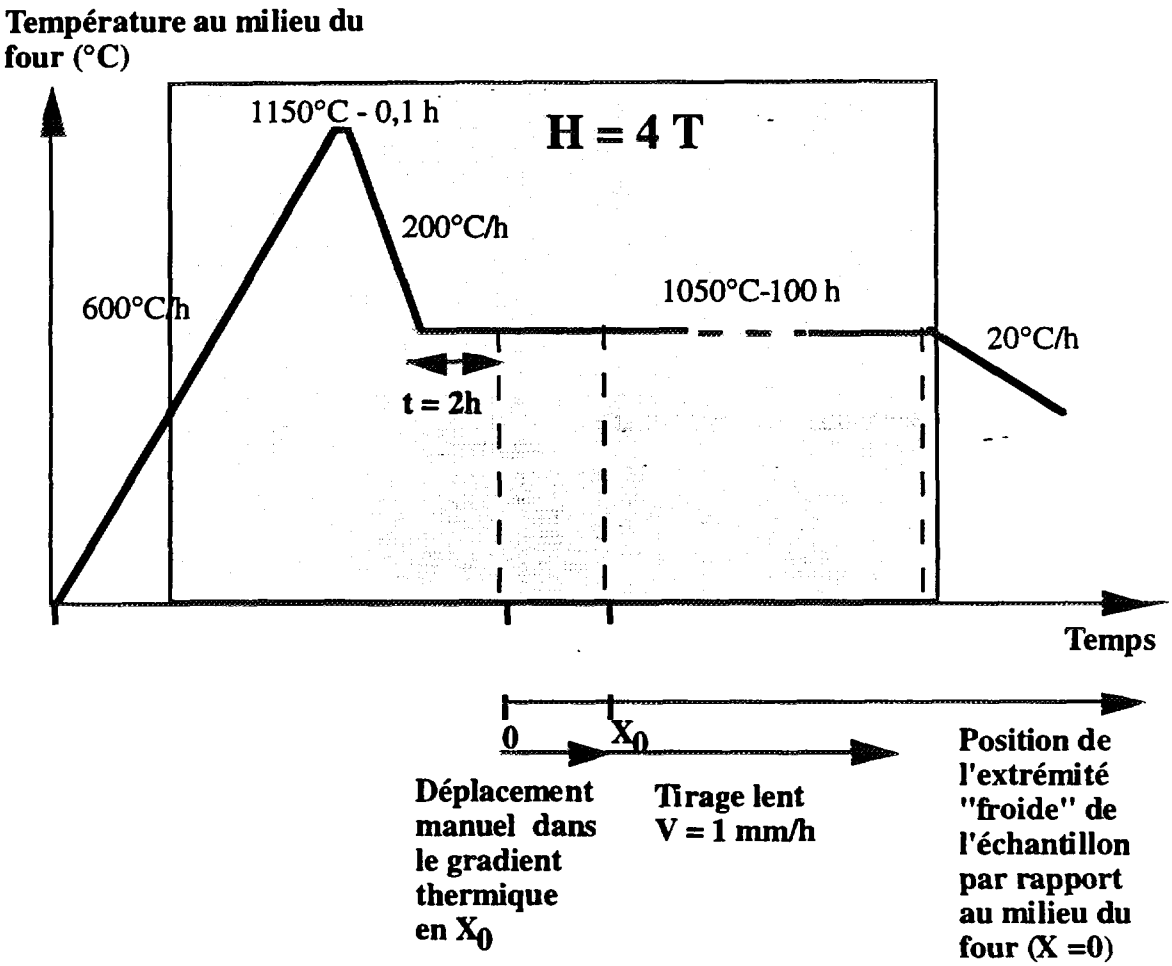


Figure 6-1: Procédure expérimentale pour la solidification dirigée sous champ magnétique.

Les expériences ont été menées sur des préformes de composition 123 + 20% en poids de 211 préparées par méthode ISF et de section carrée de 4x4 mm^2. Une pression de 1 atmosphère d'oxygène purifié est imposée à l'intérieur du four. Le champ magnétique est appliqué verticalement à un échantillon qui se déplace horizontalement dans un gradient thermique (voir chapitre 3).

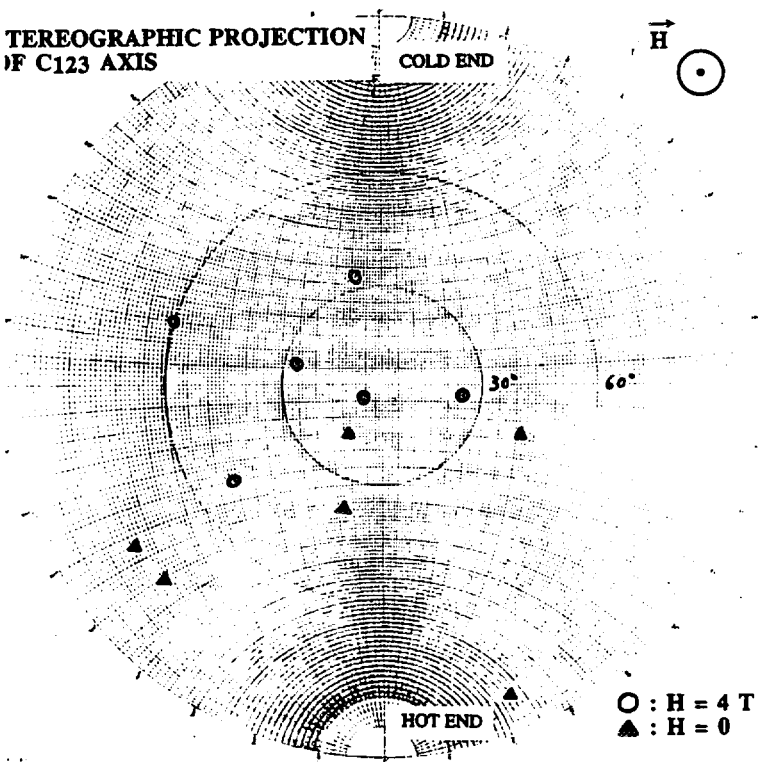


Figure 6-2: Direction de l'axe c des monodomaines reportée sur une projection stéréographique dont le plan équatorial correspond à la face supérieure de l'échantillon perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué. CE indique la partie solidifiée en premier (Cold End), HE correspond à l'autre extrémité.

6-2 RÉSULTATS

6-2-1 Orientation des monodomaines 123 dans l'échantillon

Nous avons réalisé deux séries d'expériences de solidification dirigée dans des conditions expérimentales identiques avec et sans champ magnétique.

L'effet du champ magnétique a été observé par la mesure de l'angle entre la normale à la surface supérieure de l'échantillon et la direction de l'axe c des plus gros monodomaines. Cette mesure a été réalisée par l'intermédiaire des strates de phases secondaires piégées entre les plaquettes supraconductrices (chapitre 3). La direction de l'axe c des monodomaines a été reportée sur une projection stéréographique le plan équatorial correspondant à la face supérieure de l'échantillon perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué (figure 6-2).

Les différentes expériences réalisées avec et sans champ magnétique montrent que l'orientation de l'axe c des monodomaines par rapport à la normale à la surface supérieure des échantillons est aléatoire. Toutefois, lorsqu'un champ magnétique est appliqué les angles mesurés entre la direction de l'axe c et la normale à la face supérieure sont réduits.

Il semble donc que le champ magnétique tende à orienter l'axe c des monodomaines mais cet effet est limité. Un seul échantillon présente un monodomaine dont l'axe c est orienté à moins de 10° de la direction d'application du champ magnétique. De plus des observations en microscopie optique indiquent que ce monodomaine occupe tout le volume de l'échantillon.

Ce specimen unique a été particulièrement étudié par mesure de figures de pôles en diffraction X sur des zones de 3 x 1,2 mm^2 (voir chapitre 3 pour les détails concernant les figures de pôles). Sur la figure 6-3 nous présentons la figure de pôle $\{005\}_{123}$ normalisée à l'intensité maximum du signal détecté Imax, réalisée sur la face supérieure de l'échantillon. On voit que l'axe c_{123} des cristallites constituant le pseudo-monodomaine est à 8° de la normale à la surface étudiée ce qui, compte tenu des erreurs de positionnement sur le porte échantillon et de polissage n'exclut pas qu'on soit proche de $(H, c_{123}) = 0°$. Des figures de pôles réalisées sur deux faces perpendiculaires nous permettent de dire qu'il s'agit d'une texture en volume.

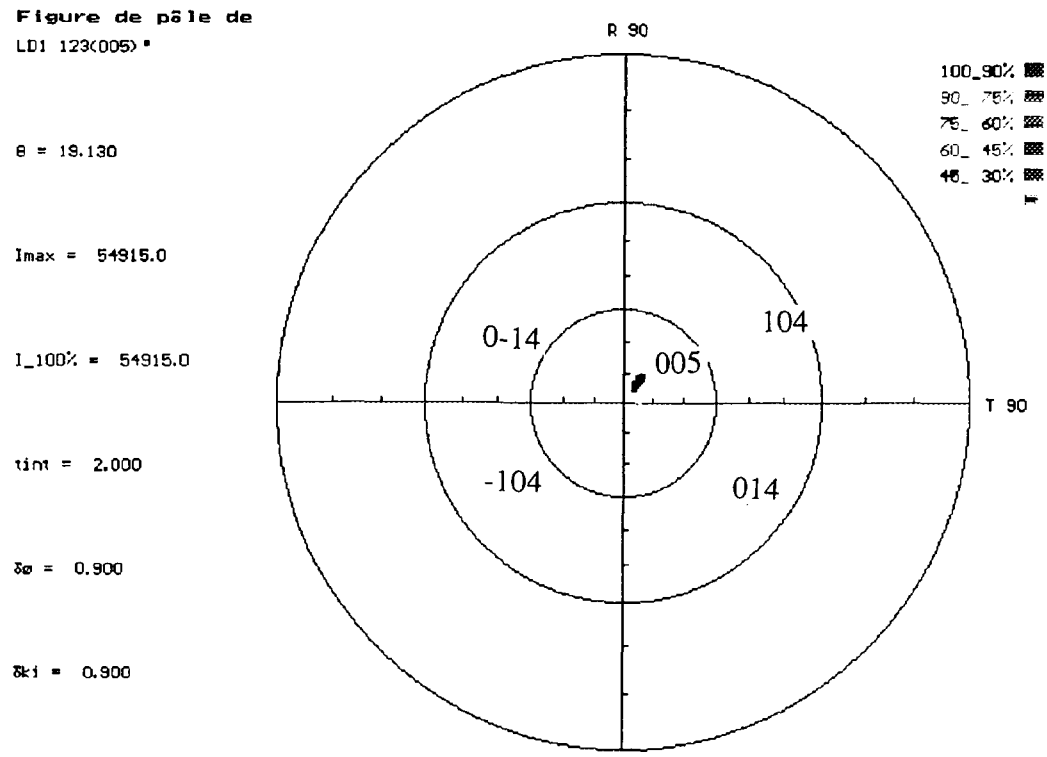


Figure 6-3: Figure de pôle {005}123 normalisée à l'intensité maximum du signal détecté Imax, réalisée sur la face supérieure de l'échantillon.

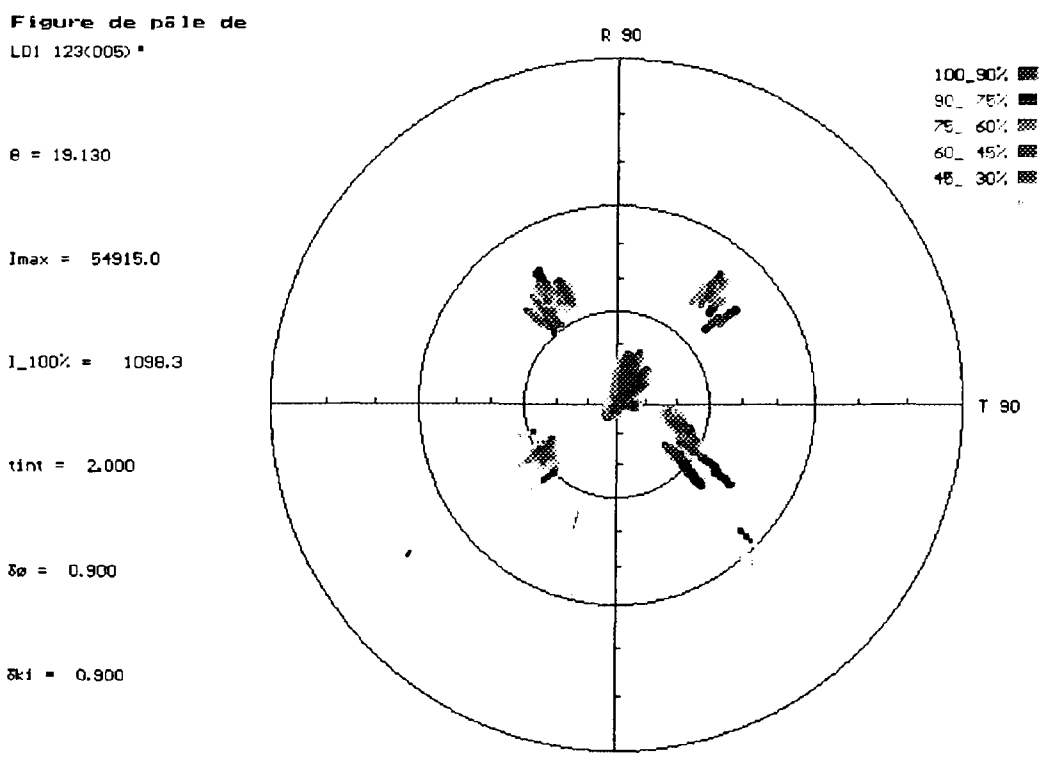


Figure 6-4: Figure de pôle {005}123 de la figure 6-3 renormalisée à Imax / 50.

De plus sur cette figure on observe les pôles $\{104 / 014\}_{123}$ présents au même angle de Bragg que $\{005\}_{123}$ ce qui révèle une texture tridimensionnelle dans le volume sondé. En renormalisant cette figure à Imax / 50 (figure 6-4), la division des pôles $\{104 / 014\}_{123}$ révèle la présence d'orientations multiples dans le plan (a, b) qui sont elles-même révélatrices d'une mosaïcité s'étendant jusqu'à 10° à Imax/50 (augmentation de la surface des taches). Le monodomaine étudié serait donc constitué de sous grains faiblement désorientés entre eux dans le plans (a, b) eux mêmes constitués de cristallites trés faiblement désorientées.

On observe aussi sur cette figure la subdivision de l'orientation de l'axe c en plusieurs orientations, l'ensemble s'étalant sur 10° à 20° à 15% de Imax.

La densité d'orientation du pôle étudié est exprimée par une valeur en unités mrd (multiple of random distribution) calculée par D. Chateigner [6.1]. Pour une poudre sans orientation préférentielle cette valeur vaut 1 mrd. Plus cette valeur est grande moins le pôle étudié est dispersé. La densité d'orientation mrd pour le pôle $\{005\}_{123}$ vaut successivement 153, 683 puis 1125 de CE à HE. Il semble donc qu'il y ait amélioration de la texture au fur et à mesure de la croissance. La dernière valeur mesurée est extrêmement élevée, le mrd maximum mesuré par le dispositif atteint 4000 pour une réflexion {001} d'un monocristal de $Bi_4 C_x V_{1-x} O_{11}$.

L'observation des figures de pôles $\{005\}_{123}$ normalisées à Imax/50 le long de la direction de croissance montre que le nombre d'orientations différentes dans les plans (a, b) diminu et les pôles $\{104 / 014\}_{123}$ relatifs a ces différentes orientations présentent toujours le même type de dispersion.

6-2-2 Orientation des précipités 211 dans les monodomaines 123

Un prélèvement dans cet échantillon a été étudié par RPE. L'analyse des spectres montre qu'une certaine proportion de précipités 211 présente une orientation particulière par rapport au monodomaine 123. Ces précipités présentent leur axe b_{211} parallèle à l'axe c_{123} (voir publication en **annexe 2**).

Ces résultats sont confirmés par la figure normalisée à Imax/200 du pôle $\{040\}_{211}$ confondu avec $\{115\}_{123}$ (figure 6-5). Le pôle central est attribué à $\{040\}_{211}$ ce qui est vérifié par l'étude des réflexions $\{020\}_{211}$ et $\{021\}_{211}$. Le centre de la tache se trouve approximativement à 10° du pôle $\{005\}_{123}$ de la figure 6-3. Les pôles d'intensité relativement élevée dans le bas de la figure sont dus à des précipités 211 non orientés. Les mesures RPE indiquent en fait, que seulement 16% des précipités présentent leur axe b_{211} parallèle à l'axe c_{123}.

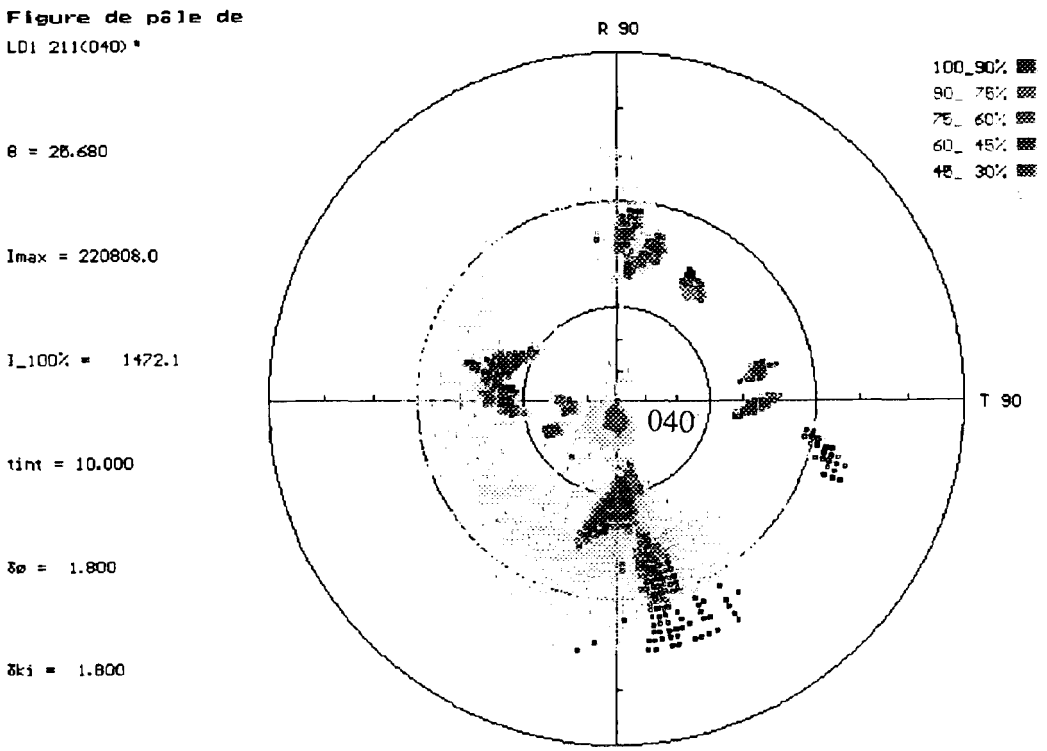


Figure 6-5: Figure de pôle multiple $\{040\}_{211}$ + $\{115\}_{123}$ normalisée à Imax/200. Le pôle central attribué à $\{040\}_{211}$ se trouve approximativement à 10° du pôle $\{005\}_{123}$ de la figure 6-3.

Étant donné que l'axe c_{123} des grains est pratiquement parallèle au champ magnétique, cela signifie que l'axe b_{211} l'est aussi. Cette orientation particulière des particules de 211 n'est pas retrouvée dans les échantillons élaborés sans champ magnétique.

L'existence d'une anisotropie de susceptibilité magnétique de la phase 211 a été vérifiée à température ambiante et confirme que l'axe b_{211} des particules s'oriente parallèlement au champ magnétique appliqué (voir publication **annexe 3**).

La même étude concernant l'orientation des précipités 211 dans le cristal 123 a été menée sur un échantillon élaboré sous champ magnétique mais dont l'axe c_{123} fait un angle de 45° avec la direction d'application du champ magnétique. Dans cet échantillon texturé l'analyse en figure de pôle ne révèle aucune orientation particulière des précipités par rapport à la direction du champ magnétique appliqué.

6-3 DISCUSSION

6-3-1 Effet du champ magnétique sur l'orientation de l'axe c_{123}

L'effet du champ magnétique sur l'orientation de l'axe c des monodomaines n'est pas très clair. Sur l'ensemble des expériences réalisées on constate une "tendance" pour l'axe c_{123} des monodomaines à se rapprocher de la direction du champ magnétique appliqué, mais nous n'avons synthétisé qu'un seul échantillon avec (H, c_{123}) proche de zéro. Comme l'indiquent les travaux d'analyse de texture de D. Chateigner [6.1], malgré l'application d'un champ magnétique de 7T les échantillons de J.M. Barbut et X. Chaud du MATFORMAG-Grenoble ne présentent aussi qu'une "tendance" pour l'axe c_{123} des monodomaines à se rapprocher de la direction du champ magnétique appliqué.

Au cours de la synthèse de nos échantillons, le champ magnétique est appliqué à la totalité de la préforme fondue constituée de particules 211 baignant dans un liquide visqueux. Théoriquement, les premiers germes qui apparaissent dans l'extrémité CE au cours de la solidification sont donc susceptibles de s'orienter et de croître parallèlement à la direction des plans (a, b) au cours du tirage de l'échantillon dans le gradient thermique. Les résultats présentés ici montrent bien que le processus de solidification dirigée sous champ magnétique ne se déroule pas de cette manière et l'observation des microstructures confirme que l'extrémité CE des échantillons contient plusieurs grains orientés de façon aléatoire.

Malgré une vitesse de refroidissement très modérée, vue la très forte viscosité du liquide surfondu et la faiblesse du couple magnétique, il est probable que les grains résultant de la croissance de ces germes n'alignent que très partiellement leur axe c avant de se souder les uns aux autres. Une fois cette situation atteinte, on peut imaginer

que le domaine le mieux orienté par rapport au champ magnétique et dont l'énergie magnétique emmagasinée est la plus faible va se développer plus rapidement que les autres. Le champ magnétique opérerait donc la sélection du domaine dont le potentiel chimique est le plus faible, ce qui compte tenu des divers gradients thermiques imposés au cours de la croissance explique que l'on n'observe qu'une tendance à l'alignement de l'axe c. Sur l'ensemble de nos expériences le développement d'un monodomaine parallélement aux plans (a, b) ne s'est produit qu'une fois.

Ce modèle est cohérent avec les résultats obtenus par J.M Barbut [6.2] en zone fondue sous champ magnétique où la croissance démarre à partir d'un solide polycristallin constitué de grains orientés de manière aléatoire.

Pour expliquer l'amélioration de la texture le long de la direction de croissance, on doit considérer le mécanisme de croissance à l'interface. Ici l'interface trempée en fin d'échantillon présente une morphologie de type II et on observe la présence massive de CuO devant le front.

Au vu des résultats présentés au chapitre 5 et compte tenu de la mosaïcité du monodomaine révélée ici par par les figures de poles {005}123, il faut considérer deux points:

1-L'interface se déplace par croissance continue suivant la direction des plans (a, b) et par germination 2D sur les plans [001]

2-La surfusion constitutionnelle entraîne la formation d'une interface en forme de peigne dont les dents sont parallèles aux plans (a, b). La surfusion constitutionnelle autorise la formation de germes libres de s'orienter dans le liquide devant l'interface.

La formation des germes 2D sur les surfaces [001] des dents du peigne peut être contrainte par le champ magnétique si leur taille est supérieure à la taille critique. Au cours de la croissance, aprés recristallisation, l'accumulation de germes orientés par le chanp magnétique va améliorer la texture.

Une autre possibilité est l'orientation de germes 123 par le champ magnétique dans le liquide devant le front de solidification. Plus la quantité de CuO accumulée devant le front est grande plus les germes peuvent apparaître loin de l'interface et avoir le temps de s'orienter.

La surfusion constitutionnelle induite par la formation d'amas de CuO devant le front de solidification serait donc favorable à la texture de l'axe c dans les monodomaines.

Ici nous n'avons pas considéré l'orientation possible des phases CuO et $BaCuO_2$ dans le liquide par le champ magnétique.

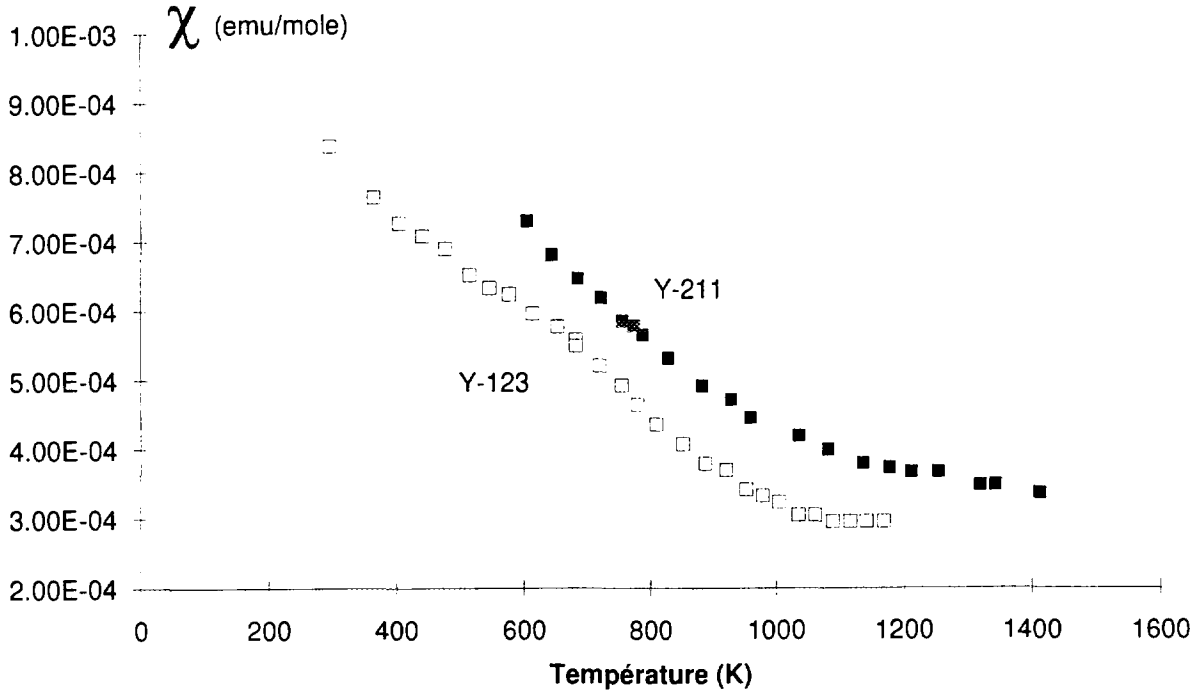


Figure 6-6: Comparaison de la susceptibilité magnétique des phases 123 et 211 en fonction de la température. Ces mesures prennent en considération la perte d'oxygène de la phase 123 au cours de la montée en température.

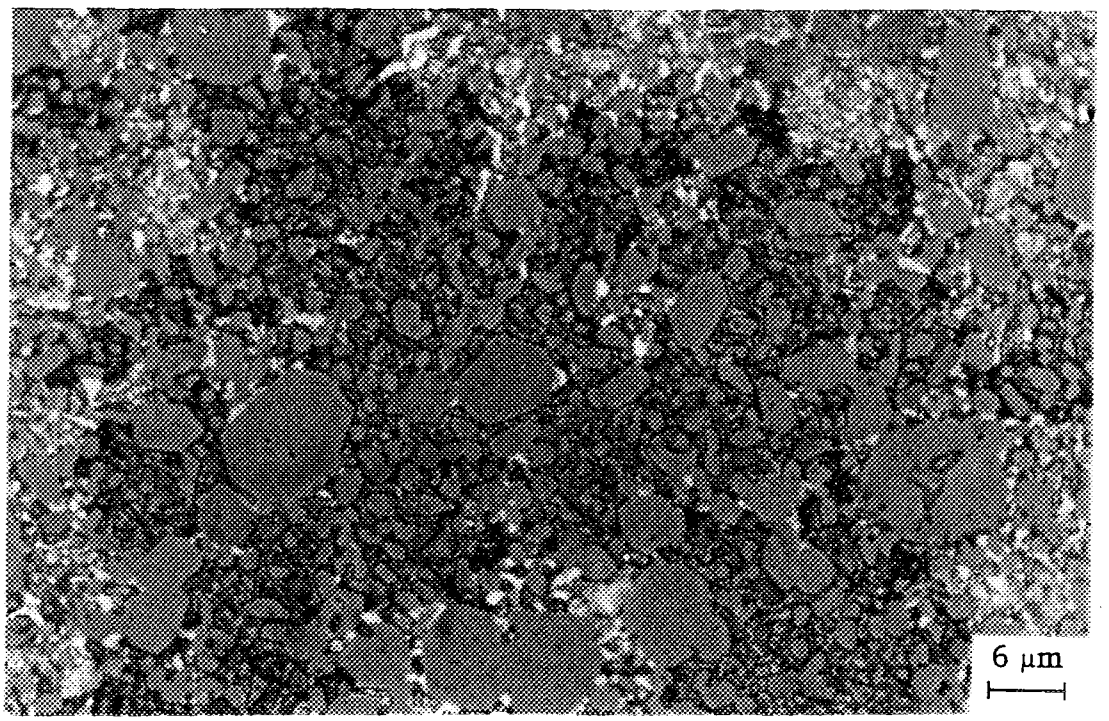


Figure 6-7: Particules 211 agglutinées dans la phase liquide trempée d'un échantillon de composition initiale 123 + 20% en poids de 211.

6-3-2 Effet du champ magnétique sur les particules 211 et influence sur la texture de la phase 123

La susceptibilité de la phase verte (211) suit un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss entre 50°K et 400°K [6.3]. Nous avons découvert et vérifié que cette phase présente une anisotropie de susceptibilité magnétique (voir détails publication en **annexe 3**). Celle ci n'a à l'heure actuelle pas encore été mesurée ni à température ambiante ni à haute température.

Dans le cas de la solidification dirigée, les particules 211 restent dans le liquide péritectique pendant des temps très longs avant solidification. De plus la température maximale de 1150°C que nous imposons dans nos expériences peut aussi favoriser l'orientation de ces particules en diminuant la viscosité du liquide. Ces deux particularités expliquent pourquoi les échantillons synthétisés sous champ magnétique par l'équipe du MATFORMAG ne présentent pas de signe d'une texture de la phase 211.

P. Odier et al. ont récemment mesurés la susceptibilité magnétique des phases 211 et 123 en fonction de la température, ils montrent qu'à haute température la première est plus paramagnétique que la seconde (figure 6-6).

Les précipités 211 vont donc s'orienter dans le liquide péritectique lorsque leur anisotropie d'énergie magnétique sera supérieure à l'agitation thermique c'est à dire si leur taille est supérieure à la taille critique définie au chapitre 2. En supposant que l'anisotropie de susceptibilité magnétique de la phase 211 est la même que celle de la phase 123, le rayon critique d'orientation calculé pour un rapport $\Delta E_{anis} / kT$ égal à 1 donne $r_{critique}$ = 347 Angströms pour H = 4T et T = 1000°C. Ici le rayon moyen des particules 211 est de l'ordre de 0,5 µm soit 5000 Angströms. Les particules de taille plus petite que cette taille moyenne ne pourront pas s'orienter.

Une des causes possibles de désorientation des particules est qu'elles s'agglutinent. En effet la densité des particules dans nos précurseurs étant très élevée, pour abaisser l'énergie du système, plusieurs particules peuvent former un agrégat qui sera plus isotrope du point de vue magnétique (figure 6-7).

La découverte d'une relation d'orientation entre environ 16% (+ ou - 2% d'après précision de la mesure RPE) des précipités 211 et le cristal 123 nous amène à nous interroger sur le rôle de la phase verte dans le processus de solidification de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sous champ magnétique. Nous avons vu au chapitre 2 que la phase 123 germe dans le liquide à distance des précipités 211 et que la différence des paramètres de maille des deux phases anéantit l'hypothèse d'une texture induite par la pseudo épitaxie de la phase 123 sur les particules 211. D'autant plus que dans notre cas les

particules étant sphériques et non aciculaires, elles ne présentent pas une grande surface parallèle aux plans (a, b).

La possibilité d'une texture induite par la phase 211 a été proposée par N. Pellerin et al. [6.4] pour expliquer l'orientation des plans (a, b) de pastilles YBCO perpendiculaires à un support Y_2O_3 ou Y_2BaCuO_5. En effet, l'analyse RPE de prélèvements effectués dans des zones proches du support révèle l'orientation $(b_{211}, c_{123}) = 90°$ d'une très faible proportion de précipités 211 dans le cristal 123 (0,5% pour un support 211 et 4% pour un support de Y_2O_3, avec une erreur estimée à plus ou moins 0,2%).

Dans l'hypothèse où l'orientation de l'axe c des grains 123 est liée à l'orientation des particules 211, il est peu probable que ces très faibles proportions de particules 211 orientées puissent induire à elles seules la direction de croissance du cristal. De plus si cette relation d'orientation entre précipités 211 et la phase 123 était favorable d'un point de vue énergétique on devrait la rencontrer systématiquement pour une grande proportion de particules. Or d'autres équipes n'observent aucune relation d'orientation entre les particules 211 et la phase 123 dans des matériaux synthétisés par méthode de Bridgman horizontal par exemple [6.5].

Nous pensons plutôt que le support Y_2O_3 induit à la fois un gradient thermique et un gradient chimique vertical qui favorise la croissance verticale des plans (a, b) du cristal (voir chapitre 5).

6-4 CONCLUSION

L'application d'un champ magnétique au cours de la solidification dirigée tend à orienter l'axe c des monodomaines parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué. L'orientation des monodomaines est rarement parfaite et nous avons synthétisé un seul échantillon dont l'axe c_{123} est pratiquement parallèle au champ magnétique appliqué.

Au cours du développement de la microstructure à partir d'un solide polycristallin, le champ magnétique opère la sélection des domaines dont l'énergie magnétique et donc le potentiel chimique est le plus faible. Compte tenu des divers gradients thermiques imposés au cours de la croissance on n'observe qu'une tendance à l'alignement de l'axe c.

La formation de germes 2D orientés sur les surfaces [001] et l'apparition de germes 123 à distance de l'interface pourraient expliquer l'amélioration de la texture de l'axe c le long de la direction de croissance.

Nous avons découvert et vérifié l'existence d'une anisotropie de susceptibilité magnétique de la phase 211. L'analyse de l'orientation des particules 211 piégées dans

un échantillon particulièrement bien texturé montre que 16% des particules présentent leur axe b_{211} parallèle à l'axe c_{123} lui même parallèle à la direction du champ magnétique appliqué.

Cette relation d'orientation entre la phase 123 et les précipités 211 induite par le champ magnétique pourrait générer un désordre cristallin à l'interface 211 / 123 favorable au processus d'ancrage des vortex.

Pour éviter la multigermination dans la première extrémité de l'échantillon et contrôler la direction de croissance du premier grain formé, on pourra introduire un germe de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ou $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dans l'extrémité de l'échantillon. Ses matériaux présentent des températures de fusion supérieures à $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et leur anisotropie de susceptibilité magnétique est de même signe. Dans le même ordre d'idée des cristallites de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristallines mélangées au précurseur devraient pouvoir s'orienter dans le liquide sous champ magnétique et induire l'orientation de la phase 123 au cours de la solidification.

Références bibliographiques du chapitre 6:

[6.1] D. Chateigner, thèse de l'université Joseph Fourier - Grenoble I (1994).

[6.2] J. M. Barbut, Thèse de l'Université J. Fourier (1994).

[6.3] C. Marin, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble 1993.

[6.4] N. Pellerin et al. Physica C 222 (1994) 133.

[6.5] F. Sandiumenge et al. Phys. Rev. B 50 (1994) 7032.

Chapitre 7

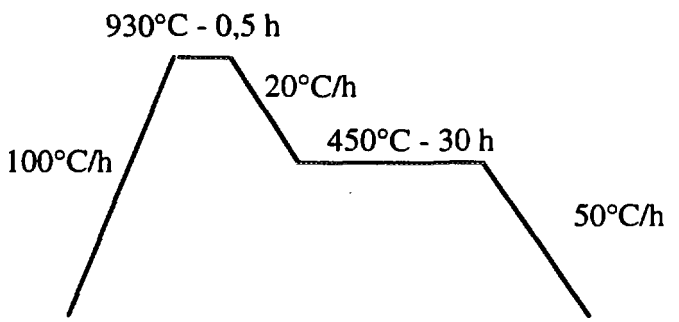
SUPRACONDUCTIVITÉ

7-1 TRAITEMENT DE RÉOXYGÉNATION

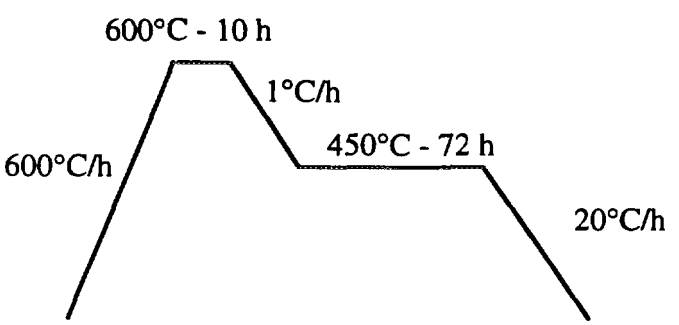
Pour éviter toute contamination par leur support au cours du recuit, les échantillons sont placés sur une feuille d'or au milieu d'un four tubulaire à l'intérieur duquel circule un flux d'oxygène purifié. La pression partielle d'oxygène imposée est égale à 1 atmosphère.

Nous avons principalement utilisé deux types de traitement de réoxygénation (figure 7-1).

<u>Cycle thermique N°1:</u>



<u>Cycle thermique N°2:</u>



<u>Figure 7-1</u>: Traitements de réoxygénation

Échantillon	Méthode de préparation de la préforme et composition initiale	Méthode de synthèse	Cycle thermique de réoxygénation	Tc (K)
ICI7	Fibre ICI 123	Solidification dirigée	2	90-70
sample 1	''	''	2	89,5
ICI5	''	''	Pas de traitement de réoxygénation	80
ICID	''		1	84
Oxinv2D	''		1	82
Oxnn2ICI	''		1	88-81
Oxnn3ICI	''		Pas de traitement de réoxygénation	91-79
ICI2D	''		1	78
Oxinv3D	''		1	85
Sample 2	123 sol-gel ISF		2	88,5
SH	123+20%211 sol-gel ISF	Solidification dirigée sous champ magnétique	1	82
SH	''		2	89
OxnnVdB1	''	Solidification dirigée	1	78
BF101-t3	''	''	''	90
Sample 3	123+20%211+0,5%Pt sol-gel ISF	''	2	82
PtOx	''	''	Pas de traitement de réoxygénation	80
OxstatVdB1	123+20%211 sol-gel ISF	Solidification sans gradient thermique 60°C/h	Pas de traitement de réoxygénation	91,2
OxstatVdB1	''	''	1	92
OxstatVdB2	''	''	Pas de traitement de réoxygénation	91,5-89
OxstatVdB4	''	''	''	90

Tableau 7-1: Températures critiques

7-2 RESULTATS

7-2-1 Température critique

Sur le tableau 7-1, nous présentons la température critique "onset" obtenue par mesure de susceptibilité alternative pour différents types d'échantillon. Nous avons classé les échantillons en trois classes suivant la méthode de synthèse et la nature de la préforme. Tous les échantillons sont élaborés sous flux dynamique d'oxygène, sous une pression partielle d'oxygène de 1 atmosphère. Certains échantillons ont été mesurés d'abord après synthèse puis après un traitement de réoxygénation. Les transitions sont larges ($\Delta T = 10°$ K) et dans certains cas on observe deux transitions successives.

On peut remarquer que de manière générale les températures critiques des échantillons synthétisés par solidification dirigée sont relativement basses. Le cycle thermique d'oxygénation N° 2 permet de mieux oxygéner les échantillons mais on atteint rarement la température critique de 92°K correspondant à la phase $YBa_2Cu_3O_7$.

Le cycle thermique des échantillons synthétisés sans gradient thermique est le suivant: fusion à 1150°C, refroidissement à 200°C/h jusqu'à 1050°C température à laquelle la préforme fondue est maintenue 2 h, refroidissement 60°/h jusqu'à 900°C puis 5°C/h. Ces échantillons présentent tous des températures critiques proches de 92°K, mais sont polycristallins.

7-2-2 Densité de courant critique de transport

Notre dispositif R(T) n'est pas adapté à la mesure de courants critiques de transport élevés. En effet les fortes densités de courant critique et les grandes sections de ces matériaux nécessitent l'emploi d'alimentations en courant pulsé pour éviter l'échauffement de l'échantillon et la fusion des contacts. Nous avons toutefois fait une mesure en courant continu sur l'échantillon sample 1 (la microstructure est présentée sur la figure 5-3). Les prises de potentiel étaient distantes de 4 mm et l'échantillon était plongé directement dans l'azote liquide. La densité de courant critique de transport dans la direction des plans (a, b) a été estimée à 10^4 A/cm^{2}A à 77°K sous champ nul. Après quelques dizaines de secondes, l'échantillon a fondu entre les prises de potentiel (figure 5-3).

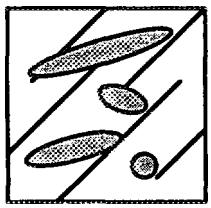
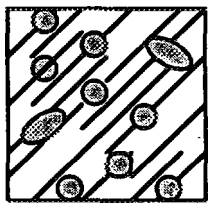
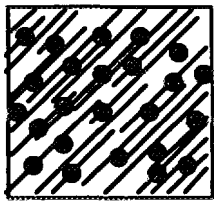
Dénomination des échantillons	Composition initiale et origine de la préforme	Morphologie et diamètre moyen (µm) des précipités 211	Schémas de la microstructure
Sample 1	123 Fibre ICI de 2 mm de diamètre	Aciculaire 5 - 15	A 
Sample 2	123 Sol-gel ISF	Aciculaire 2 - 3	A
	123 + 20 % pds 211 + 0,5 % pds Pt Sol-gel ISF	Equiaxe 1,1 - 1,3	B 
Sample 3	123 + 20 % pds 211 + 0,5 % pds Pt Sol-gel ISF	Equiaxe 0,7 - 1	C 

Tableau 7-2: Dénomination des échantillons étudiés et schémas de leur microstructure .

7-2-3 Densité de courant critique magnétique et comportement sous champ magnétique

Comparaison de différentes microstructures:

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des prélèvements de dimensions variables de l'ordre de 5 mm^3 clivés dans trois échantillons de section 4 x 4 mm^2 et de composition initiale différentes. La dénomination des échantillons et la microstructure correspondante sont reportées dans le tableau 7-2.

Comme nous l'avons vu au chapitre 5 la méthode ISF de préparation de la préforme et la grande section des échantillons ne favorise pas la croissance de monodomaines de grandes dimensions dans le volume des échantillons. Après une série de mesures magnétiques, le polissage des échantillons a révélé qu'ils étaient polycristallins. Chaque prélèvement sauf **sample 1** contient 3 ou 4 monodomaines faiblement désorientés les uns par rapport aux autres. Cette désorientation des axes c des grains étant inférieure à 15° les effets sur la mesure du courant critique pour H // c sont faibles. D'autre part, la forme des cycles d'hystérésis suggère que les grains sont découplés. Nous avons donc considéré que les mesures effectuées avec H parallèle à la direction de l'axe c de l'ensemble des monodomaines étaient représentatives des propriétés intragrains.

La valeur de la densité de courant critique dépend beaucoup du choix du paramètre dimensionnel intervenant dans le modèle de Bean. La nature polycristalline et la présence de fissures entraîne la sous estimation de Jc. A titre indicatif nous avons reporté dans le tableau 7-3 la valeur de la densité de courant critique pour H // c à 77°K pour chacun des échantillons. La densité de courant critique étant dépendante de Tc à haute température, ces valeurs sont faibles comparées aux résultats rencontrés dans la littérature (de l'ordre de Jc = 10^5 A/cm^2 à 77°K; H = 0 pour MTG dopé à 25% pds 211).

Dénomination des échantillons	Jc (A/cm^2) 78 K; H = 0
Sample 1	$2,5 \cdot 10^3$
Sample 2	$1,2 \cdot 10^3$
Sample 3	$0,5 \cdot 10^2$

Tableau 7-3: Estimation par la méthode de Bean des densités de courant critique pour chacun des échantillons étudiés

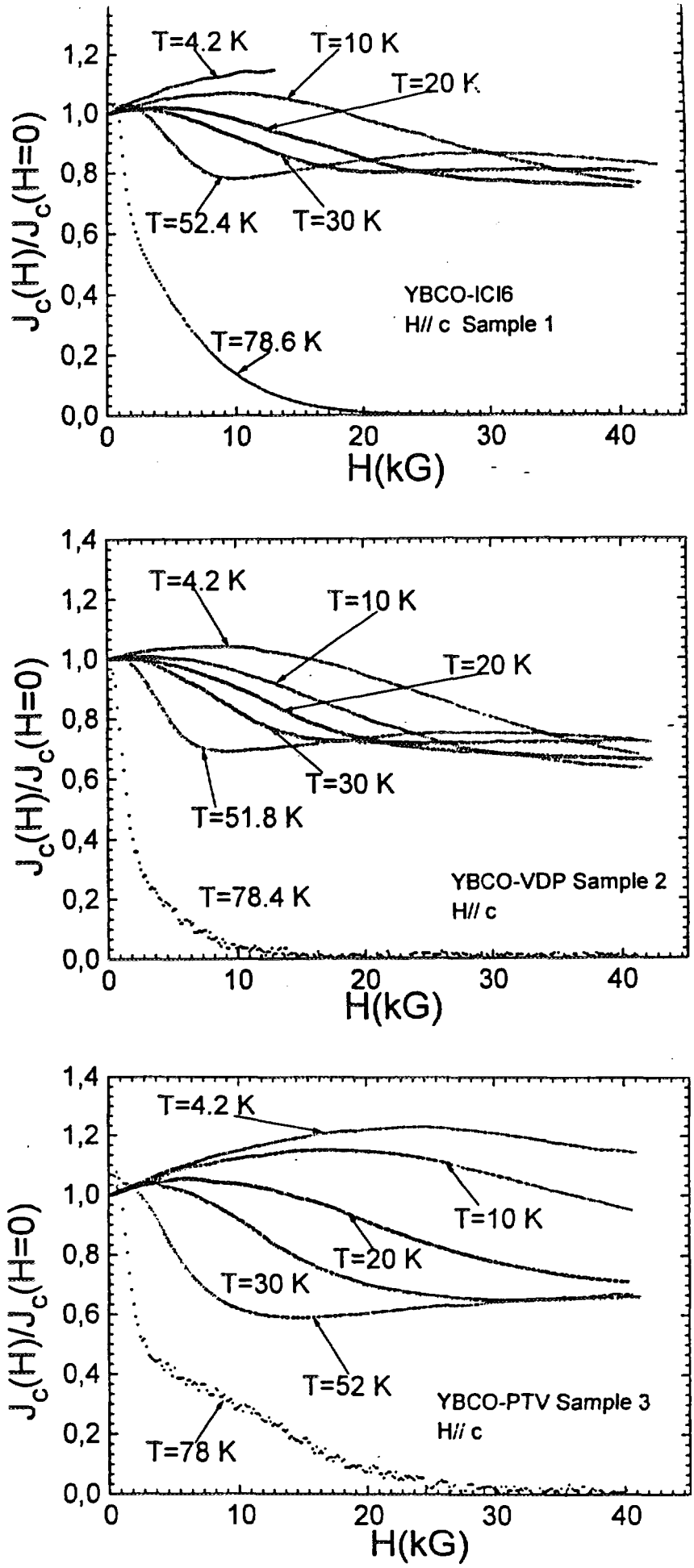


Figure 7-2: Évolution des densités de courant critique normalisées à la valeur de la densité de courant pour H = 0, en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures.

sample 1, sample 2, sample3

Pour comparer la tenue sous champ magnétique de chacune des microstructures nous avons préféré normaliser la densité de courant critique par rapport à sa valeur en champ nul.

Afin de s'affranchir des problèmes liés aux mauvaises températures critiques nous avons focalisé notre analyse sur les mesures enregistrées à basse température. En effet, à basse température (4°K - 20°K) la densité de courant critique est pratiquement indépendante de la température critique. Sur la figure 7-2 nous présentons l'évolution des densités de courant critique normalisées en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures.

L'augmentation du rapport Jc (H) / Jc (H = 0) avec l'augmentation du champ magnétique n'a pas de sens physique, cela s'explique par la dissymétrie des cycles d'hystérésis. Sur la figure 7-3 sont représentés les cycles d'hystérésis de l'échantillons **sample 2** pour deux températures différentes avec H // c. On peut voir que à 4,2°k le minimum du cycle d'hystérésis ne correspond pas à $H_a = 0$. Ceci est du à la présence d'un champ de pénétration dans l'échantillon. Le champ magnétique vu par l'échantillon n'est pas le champ magnétique appliqué [7.1].

Remarques:

1- Lorsque la courbe de retour du cycle d'hystérésis ne coïncide pas avec l'enveloppe de ce cycle, on ne peut appliquer le modèle de Bean classique avec $\Delta M = M^+ - M^-$. C'est pourquoi les courbes Jc en fonction du champ magnétique appliqué ont été déterminées à partir de la branche inférieure droite du cycle.

2- Pour comparer ces courbes il est donc plus correct d'observer la décroissance du rapport Jc (H) / Jc (H = 0) à partir du maximum.

3- La comparaison des valeurs absolues du Jc des échantillons n'est pas significative car, comme nous l'avons déjà noté chaque échantillon est composé de plusieurs monodomaines. Toutefois en tenant compte approximativement de ce nombre de grains on à pu estimé Jc à environ 10^6 A/cm2 à 4,2°K.

La comparaison de l'évolution des densités de courant critique normalisées en fonction du champ magnétique pour les températures comprises entre 4°K et 20°K montre que l'échantillon **sample 1** tient mieux sous champ magnétique que l'échantillon **sample 2.** Par ailleurs, l'échantillon **sample 3** présente une meilleure tenue sous champ magnétique que les deux premiers échantillons.

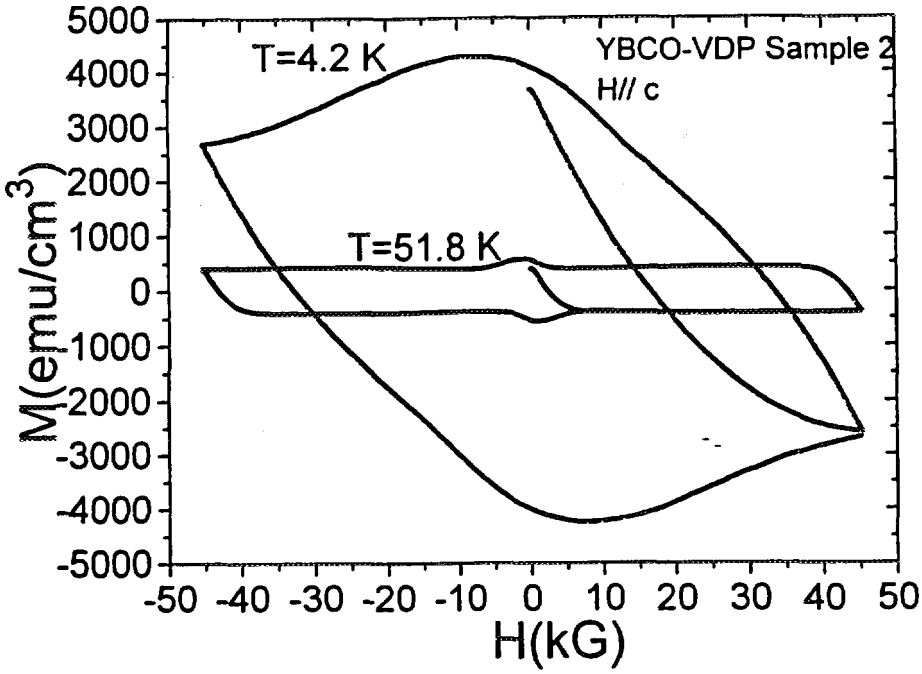


*Figure 7-3: Cycles d'hystérésis de l'échantillon **sample** 2 pour les températures 4,2 °K et 51,8 °K avec H // c.*

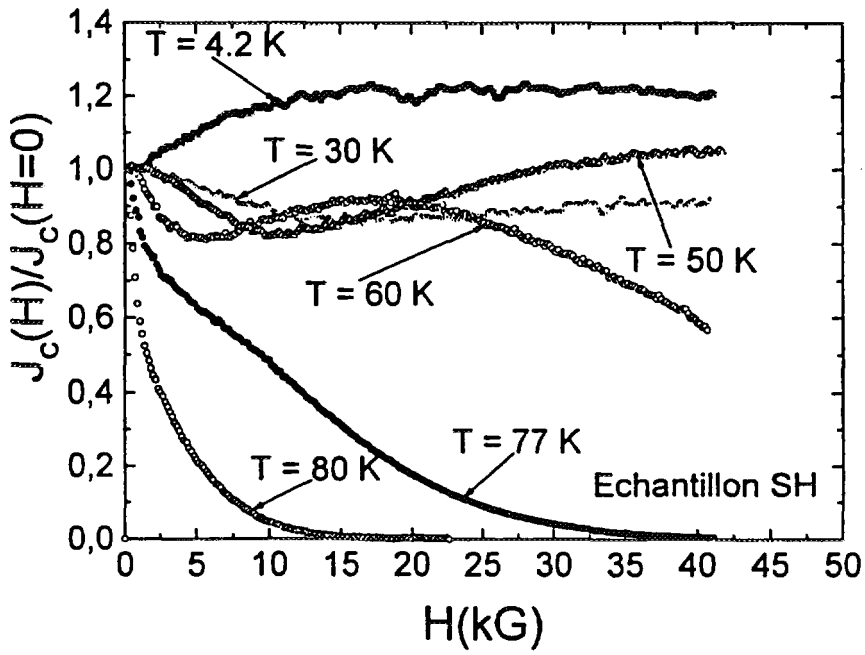


Figure 7-4: Évolution de la densité de courant critique normalisée à la valeur de la densité de courant pour H = 0 en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. Échantillon élaboré par solidification sous champ magnétique (SH).

Échantillon élaboré par solidification dirigée sous champ magnétique:

Un prélèvement a été réalisé dans l'échantillon de composition initiale 123 + 20% 211 (microstructure de type B) préparé par solidification dirigée sous champ magnétique étudié au chapitre 6. Les dimensions de ce prélèvement sont 4,5 x 3,8 x 1,3 mm^3. La densité de courant critique estimée à 77°K, H // c sous champ nul est 10^4 A/ cm^2. Dans ce cas là encore nous expliquons cette valeur médiocre par la faible Tc de cet échantillon. Sur la figure 7-4 nous présentons les courbes Jc (H) / Jc (H = 0) en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures sur cet échantillon appelé **SH**. On peut constater la remarquable tenue sous champ magnétique de cet échantillon aux températures comprises entre 4,2°K et 20°K comparée à celle des échantillons élaborés sans champ magnétique.

7-3 DISCUSSION

7-3-1 Origines possibles des mauvaises Tc:

Plusieurs explications peuvent être proposées pour expliquer les températures critiques relativement basses de nos échantillons.

Comme la première hypothèse qui vient à l'esprit est la faible stoechiométrie en oxygène du matériau, nous passons en revue, ci dessous, les différentes causes possibles d'une mauvaise oxygénation:

1- Densité du matériau:

Il est couramment admis que la forte densité des matériaux MTG implique des traitements de réoxygénation très longs comparés à ceux des matériaux frittés. En effet la diffusion de l'oxygène au coeur des monodomaines de grandes dimensions est beaucoup plus longue que dans le cas d'échantillons polycristallins constitués de petits grains entre lesquels l'oxygène peut diffuser plus rapidement.

Nos traitements de réoxygénation sont suffisamment longs pour permettre l'oxygénation du matériau en surface. Par conséquent, les champs magnétiques très faibles (quelques Oe) utilisés pour mesurer Tc par susceptibilité AC ou par SQUID devraient caractériser cette couche bien oxygénée. Les Tc inférieures à 92°K ne sont certainement pas dues uniquement à la densité du matériau et à des traitements d'oxygénation trop courts. Une autre explication possible est la contamination du matériau par une espèce chimique qui, soit empêche la réoxygénation, soit modifie la structure électronique.

2- Contamination du matériau au cours de la synthèse

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 la présence de carbone peut nuire aux propriétés supraconductrices. Nous travaillons sous flux dynamique d'oxygène purifié, la contamination ne peut donc venir de l'atmosphère de synthèse. Par contre nous utilisons une colle cyano-acrylique pour mettre en place les barrettes MgO sur la nacelle d'alumine et aussi pour fixer l'échantillon sur ces barrettes. Cette colle qui contient une grande quantité de carbone peut donc être une source de contamination. Pourtant nous avons observé que celle ci se consume avant 500°C sous air. Le produit de cette combustion ne peut donc pas - à ces températures - être incorporé à une phase liquide produite par la fusion de YBCO. D'autre part on suppose que les fumées vont, soit se déposer dans une zone froide du four, soit être évacuées par le flux dynamique d'oxygène

Sur le tableau 7-4 nous présentons les résultats d'analyse du carbone. On peut voir qu'un échantillon MTG synthétisé sous air contient moins de carbone que n'en contenait la poudre de départ. Le procédé est donc décontaminant. De plus les barrettes MgO contiennent elles aussi moins de carbone que la poudre de départ, elles ne sont donc pas contaminante.

Selon Gotor et al. [7.2] les effets négatifs de la présence de carbone sur les propriétés physiques sont éliminés lorsque la teneur en carbone du matériau est inférieure à 600 ppm (0,06 % en poids). Étant donnés les pourcentages de carbone mesurés, la présence de cette espèce chimique ne peut expliquer les températures critiques enregistrées.

Matériaux	Contamination en carbone (% en poids)	
Monocristal MgO	A la réception 0,0558	Après synthèse MTG 0,0444
Poudre sol-gel 123 + 20% pds 211	A la réception 0,10006	Après exposition à l'air 0,1948
Échantillon solidifié (MTG)	0,007815	

Tableau 7-4: Taux de carbone.

Au cours de la synthèse, l'échantillon est isolé de la nacelle d'alumine par l'intermédiaire des barrettes monocristallines de MgO, il est donc très peu probable qu'une contamination par l'aluminium puisse se produire. Toutefois, une certaine proportion de liquide péritectique mouille les barrettes de MgO et entre en contact avec

la nacelle, on peut imaginer que des atomes d'aluminium puissent atteindre l'échantillon fondu par l'intermédiaire de ces barrettes.

Les analyses systématiques réalisées sur une grande série d'échantillons montrent un pourcentage atomique d'aluminium inférieur au seuil de détection de la microsonde électronique. L'aluminium ne peut pas donc non plus être incriminé.

Vu que, ni les traitements de réoxygénations ni la présence d'impuretés ne peuvent expliquer ces mauvaises Tc, on peut faire l'hypothèse qu'il s'agit d'inhomogénéités chimiques telles que des intercroissances, des substitutions du baryum par l'yttrium ou encore des lacunes de cuivre. Nous penchons plus particulièrement pour cette dernière hypothèse. En effet comme nous l'avons vu au chapitre 5, tous les échantillons préparés par solidification dirigée présentent systématiquement un léger déficit en cuivre. Nous pensons que la méthode de synthèse est responsable de cette sous stoechiométrie. Les rapports cationiques Cu/Y et les bonnes Tc mesurées sur des échantillons solidifiés rapidement sans gradient thermique confirment cette hypothèse.

7-3-2 Comportement de la densité de courant critique sous champ magnétique

Les faibles températures critiques de nos matériaux expliquent leurs faibles densités de courant critique à 77 K sous champ nul. Les valeurs couramment rencontrées dans la littérature à l'heure actuelle sont de l'ordre de 10^4 A/cm^2 pour les microstructures de type **A**, et 10^5 A/cm^2 pour les microstructures de type **B** à 77 K sous champ magnétique nul.

La meilleure tenue sous champ à basse température de l'échantillon **sample 1** comparée à celle de l'échantillon **sample 2** peut s'expliquer d'une part une meilleure texture et d'autre part une meilleure stoechiométrie en cuivre. En effet, nous avons vu au chapitre 5 que le frittage de la préforme avant fusion favorise la recombinaison péritectique. D'autre par l'échantillon **sample 1** est un monodomaine.

L'échantillon **sample 3** tient mieux sous champ magnétique à basse température que les deux précédents. Nous expliquons cela par l'augmentation des forces d'ancrages due à l'introduction de particules 211 sphériques de petite taille.

Cet effet disparaît à partir de 50°K ce qui suggère que l'énergie d'ancrage est moins sensible que la force d'ancrage à l'ajout de petites particules non supraconductrices dans le cristal. A haute température les faibles densités de courant critique sont dues aux températures critiques faibles.

Le comportement particulier à basse température de l'échantillon élaboré sous champ magnétique peut s'expliquer par une meilleure texture et la présence d'une grande densité de défauts favorable à l'ancrage des vortex. Les échantillons élaborés par solidification dirigée sous champ magnétique au MATFORMAG présentent aussi une tenue sous champ extrêmement forte.

7-4 CONCLUSION

La température critique des échantillons élaborés par solidification dirigée est faible comparée à celle des échantillons solidifiés rapidement sans gradient thermique. Les différentes investigations menées pour identifier l'origine de ces Tc faibles nous conduisent à penser qu'il s'agit d'une sous stoechiométrie en cuivre induite par la méthode d'élaboration. Une étude plus systématique pourrait permettre de conclure sur ce point.

En comparant les courbes de l'évolution de la densité de courant critique normalisée en fonction du champ magnétique à basse température on vérifie les effets attendus de l'introduction de petites particules 211 sphériques dans le cristal 123 sur l'ancrage des vortex.

La meilleure tenue sous champ magnétique de l'échantillon élaboré par solidification dirigée sous champ magnétique étudié au chapitre 6 pourrait s'expliquer par la présence d'une grande densité de défauts favorables à l'ancrage des vortex.

Références du chapitre 7:

[7.1] S. Senoussi, J. de Physique III 2 (1992) 1041.

[7.2] F.J. Gotor et al. Physica C 247 (1995) 252.

CONCLUSION

Étant donné que des distributions homogènes de petites particules 211 sont essentielles pour ancrer les vortex et renforcer la tenue mécanique des céramiques supraconductrices $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, il est nécessaire de trouver des moyens permettant de contrôler la distribution de taille de ces particules générées par la fusion péritectique. Nous avons montré que l'addition au précurseur 123 de petites particules 211 propéritectiques, de tailles homogènes préparées par méthode sol-gel, modifie le processus de nucléation des particules 211 péritectiques. Grâce à cette addition, les distributions finales des particules de 211 piégées dans la matrice 123 sont homogènes et la taille moyenne de ces particules est de l'ordre du µm. L'addition de 0,5 % en poids de platine au précurseur 123 préalablement dopé en 211 inhibe la coalescence des particules dont la taille moyenne reste inférieure au µm.

Notre étude de la fusion péritectique de YBCO montre que la distribution de taille des particules 211 générées par cette fusion est liée à la densité de joints de grains 123 dans la préforme avant fusion: plus la poudre 123 est fine plus les particules 211 sont petites et nombreuses. En outre la fusion hors équilibre provoquée par des vitesses de montée en température très rapides favorise la germination de petites particules distribuées de manière homogène.

Pour imposer des conditions de croissance continues au cours de la solidification dirigée, le rapport G/R doit être élevé et cela implique d'imposer des vitesses de tirage extrêmement lentes. Le tirage à 1 mm/h dans un gradient de 30°C/mm constitue des conditions favorables à la croissance continue. Dans ces conditions de croissance les interfaces solide / liquide sont caractérisées par une microstructure plane facettée.

Le développement de monodomaines 123 de grandes dimensions nécessite des conditions de croissance uniformes d'une extrémité à l'autre du barreau, dès que l'on s'écarte de ces conditions l'apparition de nouveaux germes vient perturber la croissance. Nous avons identifié un certain nombre de paramètres qui sont à l'origine de la multigermination ou de la modification des mécanismes de croissance à l'interface. Notamment la géométrie, la taille et la méthode de préparation de la préforme.

Une géométrie parallèlépipédique offre des surfaces libres à partir desquelles la germination est initiée. Lorsque la section des échantillons est trop grande les gradients latéraux à l'intérieur de la préforme vont favoriser la germination à la surface de l'échantillon devant le front de solidification.

La méthode utilisée pour préparer la préforme est déterminante pour imposer des conditions de croissance uniforme. Nous avons observé que la fusion de préformes compactées isostatiquement à froid sans frittage préalable entraîne une séparation des phases au sein du liquide et notamment la formation de particules CuO solides. L'accumulation de ces particules devant le front de solidification conduit à la surfusion constitutionnelle et les interfaces perturbées sont caractérisées par une morphologie en

forme de peigne. L'hétérogénéité du liquide et la dissolution difficile de ces particules de CuO provoque une sous stoechiométrie en cuivre des monodomaines.

Le frittage de la préforme avant fusion péritectique évite la formation d'un liquide hétérogène.

L'orientation des plans (a, b) des monodomaines parallèlement au grand axe des échantillons est indispensable pour s'affranchir des problèmes liés aux joints de grains et à l'anisotropie des propriétés physiques de YBCO. La solidification dans un gradient thermique cherche à tirer profit de l'anisotropie de croissance cristalline de la phase 123. Pourtant l'orientation des plans (a, b) des monodomaines dans les échantillons ainsi préparés est relativement aléatoire, toutefois, l'orientation des plans (a, b) à 45° de l'axe des échantillons est la plus fréquemment rencontrée. Ceci est du à la croissance latérale sur les plans [001] et à la présence de gradient latéraux qui favorise la germination sur les surfaces libres latérales de la préforme.

L'application d'un champ magnétique vertical de 4T, au cours de la solidification dirigée horizontale, tend à orienter l'axe c des monodomaines parallèlement à la direction d'application du champ. Les plans (a, b) des monodomaines sont donc légèrement mieux orientés que lorsque la solidification se déroule sans champ magnétique. La multigermination dans l'extrémité refroidie en premier empêche l'orientation des premiers germes et la microstructure se développe comme dans le cas de la solidification dirigée sans champ magnétique par compétition de croissance. Il est donc très rare de rencontrer des monodomaines dont les plans (a, b) sont parfaitement orientés parallèlement au grand axe de l'échantillon.

Au cours de ces expériences de solidification dirigée sous champ magnétique nous avons découvert et vérifier l'existence d'une anisotropie de susceptibilité de la phase Y_2BaCuO_5.

ANNEXES

ANNEXE N°1

May 1994

MATERIALS LETTERS

ELSEVIER

Materials Letters 19 (1994) 291–296

Dy_2BaCuO_5 distribution size in melt textured $DyBa_2Cu_3O_y$ superconductors prepared by the horizontal Bridgman method

L. Durand [a], J.-L. Pastol [b]

[a] CEA/C.E. Saclay/DTA/CEREM/DECM/SRMP, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France
[b] CECM/CNRS, 15 rue Georges Urbain, 94407 Vitry-sur-Seine Cedex, France

Received 3 March 1994; accepted 8 March 1994

Abstract

Horizontal Bridgman growth on MgO single crystal bars as supports was performed in air with $DyBa_2Cu_3O_y$ (1-2-3) stoichiometric sample, prepared by hot forging. The Dy_2BaCuO_5 (2-1-1) size distribution along the growth direction was measured from back scattered electron micrographs using automated image analysis. It was found to be non-uniform and it is concluded that particles coarsen during time spent in the liquid and are pushed by the solid–liquid growth front during the process.

1. Introduction

Because of incomplete peritectic recombination during solidification:

$$Y_2BaCuO_5 + \text{Liq.}(Ba, Cu) \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-\delta},$$

Y_2BaCuO_5 (2-1-1) precipitates are trapped in the growing $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1-2-3) matrix.

The superconductive properties of bulk YBCO materials prepared by melt processing will be optimised when the (2-1-1) size distribution in the (1-2-3) matrix can be controlled.

As McGinn et al. [1] summed up, a lot of papers have shown beneficial effects of those particles on mechanical properties (by limiting microcracking which prevents current transport) [2–4] and also on superconductivity properties (vortex pinning) [5–8] in this material.

Whatever the pinning mechanism by 2-1-1 particles (direct or indirect), it is now agreed that the optimum result will be obtained with an extremely homogeneous 2-1-1 precipitate distribution with the smallest size possible (the optimum would be about the coherence length order, i.e. nanometer scale) [5].

Looking for ultrafine 2-1-1 distribution size has led teams to study 1-2-3 peritectic fusion. From those studies we have learnt that the 2-1-1 distribution size is dependent on the 1-2-3 grain size [9] and the heating rate at which peritectic temperature is reached [10], and it could be modified by addition of 2-1-1 [11,12], Pt [13–16] and others [17–22] to the 1-2-3 precursor powder.

In a parallel direction, solidification models [23–26] are developed where the necessary yttrium solute for peritectic reaction at the solid/liquid interface is provided by diffusion through the liquid phase from 2-1-1 precipitates dissolving in front of the solidification front.

The limiting factor for 1-2-3 grain growth would then be the 2-1-1 dissolution rate and the growth rate possibly would therefore be inversely proportional to the 2-1-1 size [23].

Unfortunately, after peritectic fusion 2-1-1 particles coarsen in the liquid phase [23,31,37], due to an Ostwald ripening process whose control mechanism is not clearly identified yet.

0167-577x/94/$07.00 © 1994 Elsevier Science B.V. All rights reserved
SSDI 0167-577x(94)00057-T

Depending on the method used, Bridgman or zone melting, precipitates are maintained at a high temperature in the liquid phase. The Bridgman method used here consisted of melting the whole sample and pulling it through a thermal gradient to attempt to select a predetermined crystallographic orientation. If we consider the cooling rate (1–3°/h), the time spent in liquid phase between each end is very important and had led us to wonder about the 2-1-1 distribution size at the sample scale.

To perform this work we used dysprosium as the rare earth in order to provide enough back scattered electron (BSE) contrast between the two phases Dy 1-2-3 and Dy 2-1-1 compared with that obtained between the same yttrium phases. This allowed us to study the Dy 2-1-1 distribution size along the growth direction. The Dy 1-2-3 phase diagram is similar to the Y 1-2-3 one except that the peritectic temperature is higher: $T_p = 1020°C$ under an air atmosphere (measured by differential thermal analysis).

2. Experimental

$DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ was prepared by conventional solid state reaction, using Dy_2O_3, BaO and Cu as starting materials. Pellets of proportioned powders uniaxially pressed were calcined at 930°C for 12 h in air and then air cooled. After milling in an agate mortar, the powder was isostatically cold pressed at 2500 bar, cylinders were used for hot forging (for details see Refs. [27,28]) and then bars about 2 cm in length and 4 mm^2 square section were cut.

The precursor bar was rested on several MgO single crystal rods (spacing = 4 mm) and heated at a rate of 600°/h up to 1050°C just above the peritectic transformation temperature. After 2 h, the sample was pulled out of the furnace at a rate of 1 mm/h under a temperature gradient of about 30°C/cm.

Under these conditions, the solidification front was assumed to be non-dendritic as could be seen by quenching the sample during the solidification process.

Furthermore we assumed there was no reaction with the MgO single crystal even though liquid phase identified as copper oxide and barium–copper oxide could wet the alumina vessel by flowing around the MgO support bars.

All the experiments were performed in air.

Microstructures were observed on longitudinal polished sections of the samples in a Zeiss DSM 950 scanning electron microscope (SEM). The size distribution of the Dy 2-1-1 phase was analysed with Optilab software (running on a Macintosh IIX microcomputer) on digitised BSE images of five areas of 0.23 mm^2 distributed along the sample.

The phases and chemical compositions were investigated by a Tracor TN 5500 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) system, in the SEM.

3. Results

Fig. 1 shows a BSE image of a longitudinally sectioned and polished sample. Generally each sample contains three or four main grains with an angle between the *a–b* planes and axis sample of about 45°. The cold end (CE) first solidified has enlarged whereas the hot end (HE) size has reduced. CE is characterised by a few grains with different orientations and subgrains revealed by polarized light. Competition between domains led to the selection of a grain of particular orientation which has grown up to the end of the sample where large amounts of CuO phase were found.

In fig. 2 is plotted the Dy 2-1-1 volume percentage versus position along the growth direction. The origin is taken to be the cold end. This curve shows the increase in Dy 2-1-1 volume fraction along the growth direction which emphasizes the heterogeneity of chemical composition in the sample.

In order to investigate any coarsening process and interaction between Dy 2-1-1 precipitates and the solidification front we plotted the mean equivalent disk radius associated with its 90% confidence interval, as well as the number of Dy 2-1-1 particles in each area studied versus position. This is shown in Fig. 3. The confidence interval limits were calculated without any assumption on the particle radius distribution law. The distribution in each area studied is obviously asymmetric and normality tests (using Pearson coefficients) failed for each one.

The mean radius increases from 2.65 to 3.91 μm from the CE to HE as well as the extent of the confidence interval. The number of particles increases too from the CE to HE.

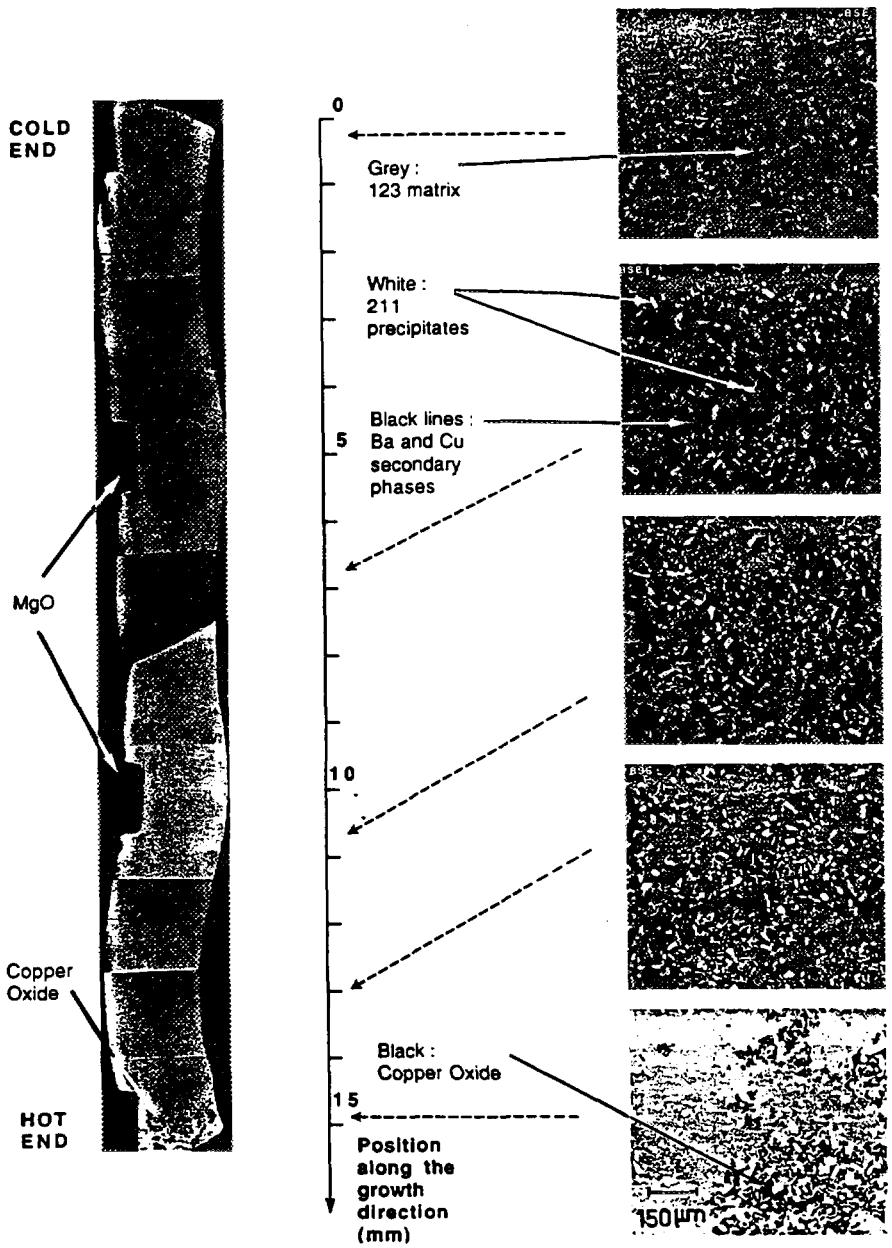


Fig. 1. Back scattered electron (BSE) image of unidirectionally solidified $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sample and details along the growth direction.

The measurements were made at almost 1 mm from the surface of the sample.

4. Discussion

These results show how the horizontal Bridgman processing technique tends to result in a non-uniform chemical distribution in the sample along the growth direction.

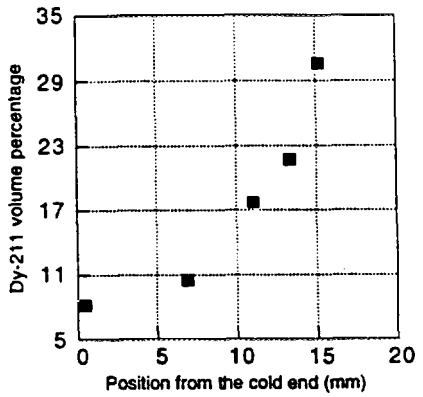


Fig. 2. Dy 2-1-1 volume percentage versus position along the growth direction.

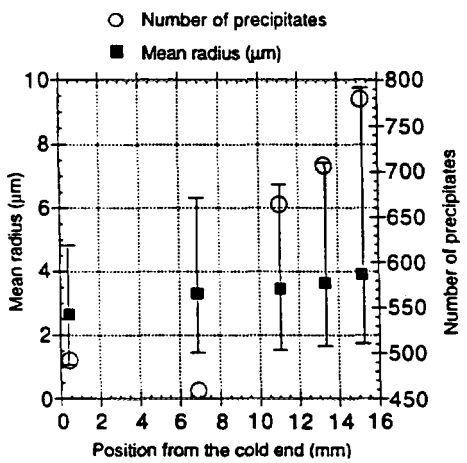


Fig. 3. Mean equivalent disk radius (in μm) (■) and number of Dy 2-1-1 precipitates (○) in each area studied versus position along the growth direction. The mean radius increases from 2.65 to 3.91 μm. The 90% confidence interval limits of the radius are also plotted for each distribution studied. Note that these distributions are asymmetric.

If we take the growth direction as a time axis and plot the cube of the mean equivalent radius from each area studied versus time (Fig. 4), we could roughly get the linear relation contained in the LSW [29] mathematical expression of coarsening. But this cannot be understood as a coarsening effect since we also see an increase in the number of precipitates along the growth direction, whereas the theory would predict a decreasing number of particles because of dissolution of the smaller to the benefit of the larger. Moreover we plotted in Fig. 4 the 90% confidence interval of the cube of the mean radius calculated from

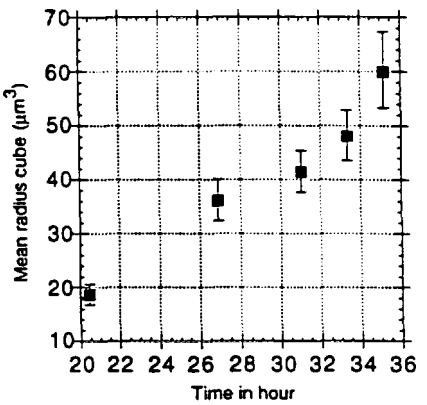


Fig. 4. Mean equivalent disk radius cube of Dy 2-1-1 precipitates versus time spent in liquid phase. The 90% confidence interval of the cube of the mean radius is also plotted for each distribution.

the actual mean radius distribution for each area examined and not from the radius distribution itself. This provides an estimation of the accuracy of the determination of the plotted parameter. This scattering is large and increases with time.

The coarsening phenomenon of 2-1-1 in the liquid phase has already been shown by other authors for Y 2-1-1 [23,30,31]. Unfortunately, in the case of our experiment it is impossible to analyse it further because of the presence of a temperature gradient.

Indeed, the mathematical expression of coarsening proposed by LSW is strictly usable only under steady temperature and constant volume fraction. But here the sample is pulled out of a thermal gradient and its temperature at each point is changing continuously with time. This prevents us applying the relationship from the LSW theory.

Furthermore, a variation of the liquid volume fraction is not taken into account in the LSW model and here, in addition to loosing liquid by flow into the crucible, the sample size variation is certainly due to liquid migration from the melted end to the solidified one as has already been shown by Dubé et al. [32] and Rahaman et al. [33].

However, the increasing Dy 2-1-1 precipitate number along the growth direction is only explainable by pushing of Dy 2-1-1 by the growing solid–liquid interface. Uhlmann et al. [34] studied precipitates pushed by solid–liquid interface in different organic materials and identified a speed below which precipitates are pushed and above which they are trapped

whatever their size. This mechanism is qualitatively described by considering a system with interfacial energy competition between $\sigma_{solid-precipitate}$ and $\sigma_{solid-liquid} + \sigma_{precipitate-liquid}$. The increase in surface energy with decreasing separation between precipitate and solid is a driving force to push the particle. In order to maintain the separation, fluid must reach the region of the liquid–solid interface underneath the particle [35].

In the YBCO system, Varanasi and McGinn [36] have observed this phenomenon, as well as Izumi et al. who suggest the existence of a critical radius above which the precipitates are trapped in the 1-2-3 matrix.

A detailed observation of each size distribution does not show any critical radius for the precipitates to be trapped. If such a critical radius existed, we would expect to find a homogeneous size distribution along the bar.

Unlike Uhlmann's experiments, we have to consider in our case two other phenomena occurring together with pushing. Our observations are made after non-steady temperature coarsening and partial dissolution of the precipitates in the liquid. This makes it very difficult to associate the size distribution variation with one or another or those phenomena. For example, we cannot say if the increasing standard deviation of particle radius along the sample is due to pushing or to a coarsening effect increased by dissolution.

Moreover, in this kind of solidification process we are not able to control the growth direction of Dy 1-2-3 grains and, as it is anisotropic, we could imagine that there is an anisotropic undercooling. Thus, two identical precipitates might dissolve in a different way depending whether they are in front of interface perpendicular or parallel to the *a–b* planes of the Dy 1-2-3 crystal.

In the same way we could imagine that precipitate–interface interaction depends on the crystal growth direction.

5. Conclusion

Processing of bulk DyBCO sample by unidirectional solidification has been successfully performed over lengths of 16 mm.

The structure consists of Dy 1-2-3 matrix with secondary phase bands and a distribution of Dy 2-1-1 precipitates.

Quantitative measurements of Dy 2-1-1 distribution show an increasing volume fraction along the growth direction.

This is partly due to pushing of Dy 2-1-1 precipitates by interface motion but also by coarsening in liquid phase.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge financial support from C.E.A. Saclay, France and CNRS/CECM and are grateful to Dr. G. McCartney of University of Nottingham for helpful discussion.

References

[1] P.J. McGinn, C. Varanasi and D. Balkin, in: Proceedings of the TMS Symposium on Processing of Long Lenghts of Superconductors, ed. U. Balachandran (TMS, 1994).
[2] S. Jin, G.W. Kammlott, T.H. Tiefel, T.T. Kodas, T.L. Ward and D.M. Kroeger, Physica C 181 (1993) 57.
[3] C.J. Kim, K.B. Kim, I.B. Kim, D.Y. Won, H.C. Moon and D.S. Suhr, J. Mater. Res. 8 (1993) 699.
[4] S. Pinol, J. Fontcuberta, B. Martinez and X. Obradors, in: Applied superconductivity, ed. H.C. Freyhardt (EUCAS '93, Göttingen, 1993) p. 377.
[5] Z.L. Wang, A. Goyal and D.M. Kroeger, Phys. Rev. B 47 (1993) 5373.
[6] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshizuaka and S. Tanaka, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 1479.
[7] D.F. Lee, V. Selvamanickam and K. Salama, Physica C 202 (1992) 83.
[8] S. Jin, H. Tiefel and G.W. Kammlott, Appl. Phys. Letters 59 (1991) 540.
[9] C. Varanasi and P.J. McGinn, Mater. Letters 17 (1993) 205.
[10] J. Ringnalda, X. Yao, D.G. McCartney, C.J. Kiely and G.J. Tatlock, Mater. Letters 13 (1992) 357.
[11] M. Ullrich, D. Müller, K. Heinemann and H.C. Freyhardt, in: Applied superconductivity, ed. H.C. Freyhardt (EUCAS '93, Göttingen, 1993) p. 269.
[12] D. Lee, X. Chaud and K. Salama, Japan. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2411.
[13] N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C 177 (1991) 101.
[14] J.H. Park, H.W. Kim and J.T. Song, J. Mater. Sci. 4 (1993) 77.
[15] C. Varanasi and P.J. McGinn, Physica C 207 (1993) 79.

[16] C. Varanasi, M.A. Black and P.J. McGinn, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 10.
[17] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, C. Varanasi, L. Tan and D. Balkin, Physica C 183 (1991) 51.
[18] C. Varanasi, D. Balkin and P. McGinn, Mater. Letters 13 (1992) 363.
[19] Y.L. Chen, L. Zhang, H.M. Chan and M.P. Harmer, J. Mater. Res. 8 (1993) 2128.
[20] S. Jin, T.H. Tiefel, R.A. Fastnacht and G.W. Kammlott, Appl. Phys. Letters 60 (1992) 3307.
[21] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, L. Tan, C. Varanasi and S. Sengupta, Appl. Phys. Letters 59 (1991) 120.
[22] V. Chakrapani, D. Balkin and P. McGinn, Appl. Supercond. 1 (1993) 71.
[23] M.J. Cima, M.C. Flemings, A.M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H.D. Brody and J.S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72 (1992) 179.
[24] T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, J. Mater. Res. 7 (1992) 1621.
[25] T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, J. Crystal Growth 128 (1993) 757.
[26] G.J. Schmitz, J. Laakmann, Ch. Wolters and S. Rex, J. Mater. Res. 8 (1993) 2774.
[27] P. Régnier, L. Chaffron, X. Deschanels and L. Schmirgeld, in: High temperature superconductors, ed. P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1991) p. 681.
[28] P. Régnier, X. Deschanels and L. Schmirgeld, J. Alloys Compounds 195 (1993) 161.
[29] C. Wagner, Z. Elektrochem. 65 (1961) 581;
I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
[30] T. Izumi, Y. Shiohara and Y. Nakamura, in Proceedings of the International Workshop on Superconductivity (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992) p. 280.
[31] D.K. Balkin and P.J. McGinn, Supercond. Sci. Technol., to be published.
[32] D. Dubé, B. Arsenault, C. Gélinas and P. Lambert, Mater. Letters 15 (1992) 1.
[33] M.N. Rahaman, L.C. de Jonghe and M.Y. Chu, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 237.
[34] D.R. Uhlmann, B. Chalmers and K.A. Jackson, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2986.
[35] M.C. Flemings, Solidification processing (McGraw-Hill, New York, 1974) p. 119.
[36] C. Varanasi and P.J. McGinn, Physica C 207 (1993) 79.

ANNEXE N°2

Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 214–218. Printed in the UK

Orientation of Y_2BaCuO_5 precipitates during unidirectional solidification of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ under a magnetic field

L Durand†, F Kircher‡, P Régnier†, D Chateigner‖, N Pellerin§, F J Gotor§, P Simon§ and P Odier§

† CEA/CE Saclay/CEREM/SRMP, 91 191 Gif sur Yvette, France
‡ CEA/CE Saclay/DSM/DAPNIA, 91 191 Gif sur Yvette, France
§ CRPHT-CNRS, 45 071 Orléans Cedex 2, France
‖ Laboratoire de Cristallographie Associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, 38 042 Grenoble Cedex, France

Received 12 January 1995

Abstract. The effect of a vertical magnetic field on Y_2BaCuO_5 (211) precipitates during horizontal unidirectional solidification of YBaCuO has been investigated. EPR shows first that some of the residual 211 particles are not randomly oriented in the 123 matrix when the sample is processed under a magnetic field. Secondly, the analysis of the angular dependency of the EPR spectra shows that these particles tend to be oriented in the 123 crystal with their b_{211} crystallographic axis parallel to the applied magnetic field and also to the c_{123} axis. X-ray pole figures on the same sample lead to an identical conclusion. The consequences of this observation regarding $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) crystallization are discussed.

1. Introduction

The melt texture growth processing based on a directional solidification is successful in overcoming the weak link problem in bulk YBaCuO superconductors [1–4]. Unfortunately, application of a thermal gradient alone is not sufficient to align the 123 *a–b* planes of the grains parallel to it. However, experiments on 123 particles at room temperature [5, 6] demonstrate that the c_{123} axis of the grains can be oriented parallel to the applied magnetic field, due to the anisotropy of the magnetic susceptibility of YBaCuO in the paramagnetic state. To benefit from this remarkable property, de Rango *et al* [7] decided to apply a magnetic field during an MTG process. They discovered that a vertical magnetic field induces an alignment of the C_{123} axis parallel to it and hence puts the *a–b* planes horizontal, resulting in the growth of fibres of high J_c [8].

However, in a large part of the high temperature thermal treatment, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) is no longer stable but instead transforms into Y_2BaCuO_5 plus a peritectic liquid. Because of incomplete recombination between primary 211 and the liquid upon cooling, residual 211 particles are left as inclusions. Hence the origin of the magnetic field effect is not clear: does it act on the melt before solidification or on stable nuclei? Moreover, controlling the 211 size distribution in the melt is one of the key factors for growing large 123 crystals [9–12]. In addition, it is known that those trapped particles enhance the superconducting properties because of indirect pinning of vortices [4, 13–15].

The possible orientation relations between 211 and 123 are of great interest, both for understanding the mechanisms of solidification and possibly for improving superconducting properties. The usual model for normal melt texturing (without any applied magnetic field) is a random orientation of 211 in the 123 crystal [4]. Only a few reports recognize possible relations between 211 and 123 by TEM [12, 14, 16]. However, Pellerin *et al* [17] have shown non-isotropic directional distributions of 211 particles in modified MTG textured YBaCuO by using EPR measurements. Based on the silent EPR behaviour of Cu in cuprates [18, 19] and on the anisotropic signal of Cu^{2+} in 211 [20], EPR allows us to study the statistical orientation of 211 particles inside a 123 single domain.

In this paper we report on the characterization of 211 inclusions by EPR spectroscopy and x-ray pole figures in YBCO samples prepared with or without magnetic field during unidirectional solidification.

2. Experimental details

A powder of 123 + 20% in weight of 211 was prepared by the sol-gel technique [21]. It was tested by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. It was very pure with respect to the presence of unreacted copper phases as proved by an unique melting event starting at 1022 °C in oxygen, figure 1. Note that the addition of 211 phase lowers the onset temperature of the melting and widens it, as already observed elsewhere [22].

0953-2048/95/040214+05$19.50 © 1995 IOP Publishing Ltd

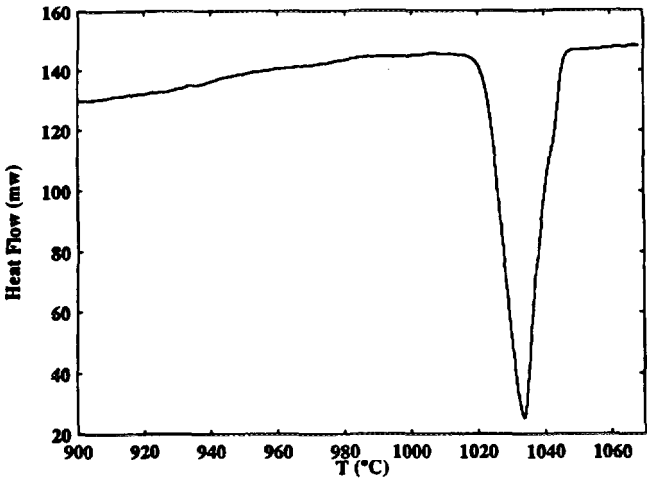


Figure 1. DSC thermogram of the 123 + 20 wt.% 211 powder used in this study. The absence of melting events below the peritectic decomposition (onset at 1022 °C) is an indication of high purity of the powder.

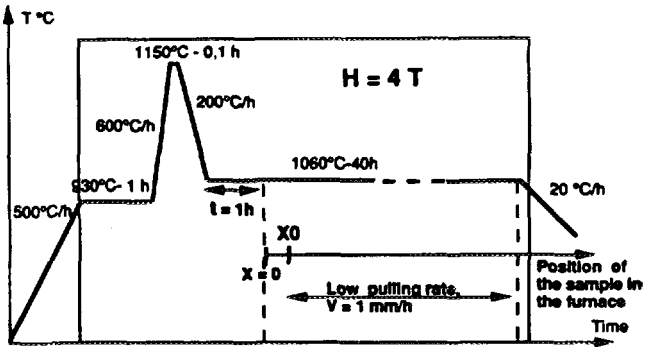


Figure 2. Thermal cycle applied to the sample during unidirectional solidification. For sample A a magnetic field of 4 T has been applied before melting of the sample until the end of solidification.

After calcination at 875 °C for 12 h in air, pellets of this powder were uniaxially pressed at 100 MPa and sintered at 930 °C for 10 h in air. Bars ($20 \times 5 \times 5$ mm^3) were then cut from the sintered ceramics and placed in the texturing furnace.

The set-up consisted in a horizontal tubular furnace equipped with a pulling system. This device was placed in a superconducting magnet generating a vertical magnetic field of 4 tesla. The magnetic field was constant over 30 cm in the middle of the furnace, which was much more than the sample length (about 5 cm).

The precursor bars were positioned on regularly spaced (every 4 mm) MgO single crystalline bars, in such a way that their long axes were collinear with the furnace axis. The whole system was placed in the middle of the furnace, where the thermal gradient was flat (less than 1 °C cm^{-1}). The experimental procedure is schematized in figure 2. After 1 h annealing at the sintering dwell, the temperature was quickly raised (600 °C h^{-1}) up to 1150 °C so as to melt the sample. It was held for 6 min and then cooled down to 1060 °C which is about 40 °C above the temperature range where the peritectic recrystallization can start. After 1 h at this temperature for homogenizing the melt, the sample was rapidly transferred to a cooler zone where the temperature gradient was 30 °C cm^{-1} so as to cool it unidirectionally. The sample was then very slowly pulled from this position (1 mm h^{-1}) towards the furnace entrance. When its hot end reached 900 °C all the sample was solidified and the furnace was rapidly cooled (at a rate of 20 °C h^{-1}). The experiments were performed in flowing oxygen. The application of the magnetic field was totally independent of all other parameters controlling the thermal cycle.

Two types of samples were elaborated: sample A was prepared with the magnetic field applied before melting of the sample and until the end of solidification; sample B was prepared identically but without applying the magnetic field.

The texture of both 123 and 211 phases in sample A were investigated by pole figures measurements using x-ray diffraction in the Schulz reflection geometry [23]. Experimental set-up [24] and data corrections [25] are detailed elsewhere.

Small pieces of single domains (about $1 \times 2 \times 0.5$ mm^3) were obtained by cleavage along the a–b planes for EPR analysis. The spectra were recorded on an X-band Bruker ER200D-SRC spectrometer (microwave frequency 9.7 GHz) operating at room temperature. The angle between the c_{123} axis and the static magnetic field could be varied between known values.

3. Results

Samples A and B both exhibited a single domain of about 15 mm in length and 4×4 mm^2 square section. Texture analysis of sample A was performed on a face perpendicular to the applied magnetic field. Figure 3(a) shows one intense $\{005\}_{123}$ pole at the centre of the pole figure. The dispersion of this pole is only 5° at half full maximum intensity, and consequently reaches a high pole density value of 1130 mrd (multiple of random distribution of crystallites). The four other poles present at 15% of I_{max} are indexed by the $\{104/014\}_{123}$ reflections (present at the same Bragg angle position as $\{005\}_{123}$) and reveal a three-dimensional texture character. In sample B, analysed on the same type of face as sample A, the c_{123} axis is at 75° from the perpendicular to this face. We can conclude that the applied magnetic field has greatly favoured the c_{123} alignment.

Figure 3(b) presents the central zone of the $\{040\}_{211}$ pole figure ($-15° \leq \lambda \leq 15°$) of sample A. It evidences a preferential orientation of 211 crystallites. The $\{040\}_{211}$ pole is extended by approximately 20°C, while there remains a proportion of 211 phase randomly oriented (constant diffracted signal over the entire pole figure). However, overlapping of $\{040\}_{211}$ with $\{115\}_{123}$ diffraction peak prevent us getting the genuine pole density of $\{040\}_{211}$.

The EPR measurements on the textured samples are presented in figure 4. Figure 4(a) shows a typical spectrum of a pure 211 powder. It shows two features of which the positions are characteristic of the Landé factor, g, a tensor which fixes the magnetic field position of the EPR lines through the relation, $h\nu = \beta H g S$ (where H and S are respectively the magnetic field and the spin vectors). For a free electron, $g = 2.0023$. The values found, 2.222 and 2.07, are typical of a Cu^{2+} ion in a non-symmetrical

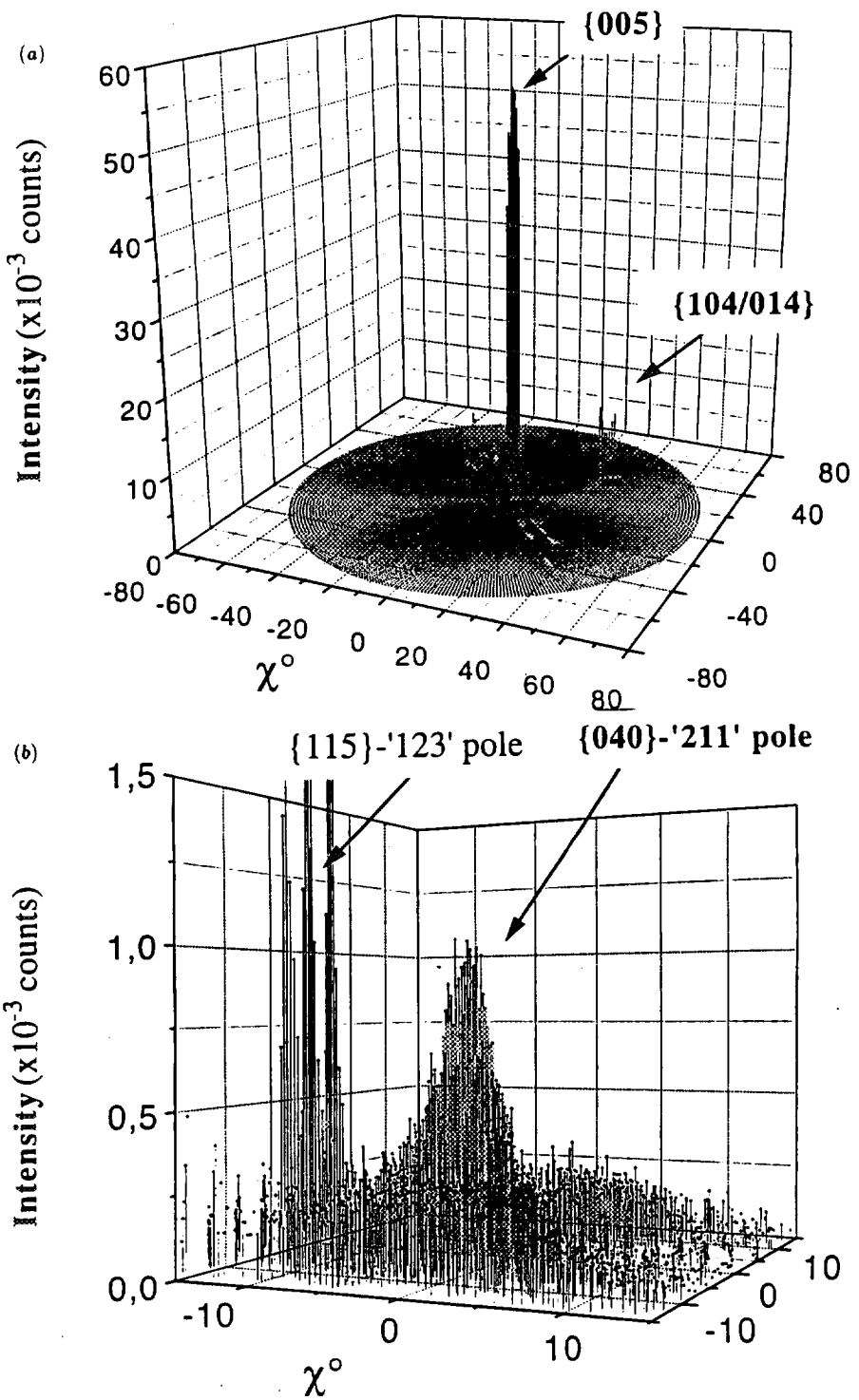


Figure 3. Pole figures of sample A (textured under magnetic field); (*a*) {005} pole of 123; (*b*) {040} pole of 211.

symmetry site. They respectively correspond to the values $g_{\parallel}$ and $g_{\perp}$ of the g tensor of the Cu^{2+}, i.e. spin 1/2, in the local orthorhombic site imposed by the crystallographic symmetry of 211 [20]. In this structure, the g tensor coincides with the crystallographic axis a_{211}, b_{211} and c_{211} ($a_{211} = 0.5658$ nm, $b_{211} = 0.7132$ nm, $c_{211} = 1.2181$ nm), i.e. g_x with a_{211}, g_y with c_{211} and g_z with b_{211}. The splitting $g_x - g_y$ being small, we use $g_{\perp}$ for the mean arithmetic value of g_x and g_y, while $g_{\parallel}$ corresponds to g_z. This powder does not present any angular dependency when rotating the sample in the spectrometer as expected. Figure 4(*b*) shows the same spectrum recorded for sample A solidified under a thermal gradient plus a magnetic field perpendicular to it. The angular dependency of the spectrum has been studied and, for the sake of simplicity, only two orientations are reported here. In this figure (H, c_{123}) denotes the angle between the static magnetic field of the spectrometer and c_{123}. There is an obvious strong orientation effect of

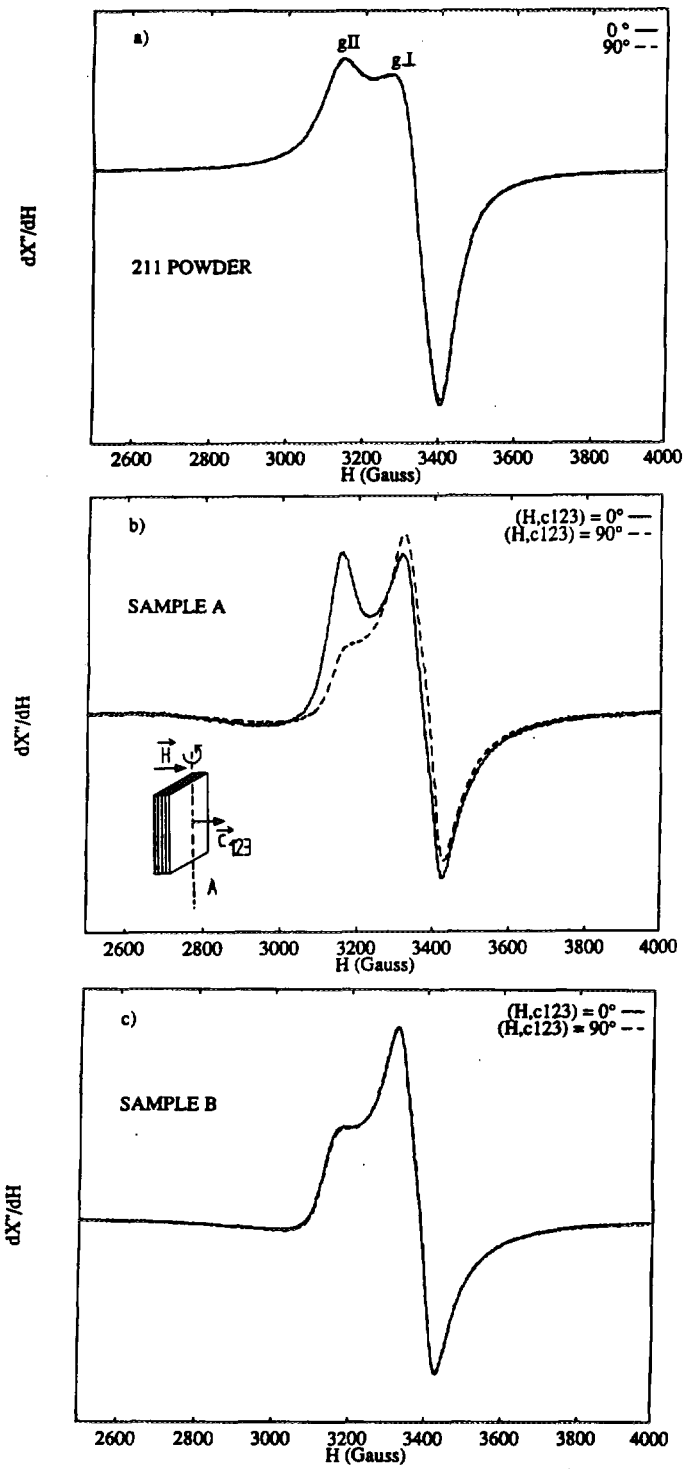


Figure 4. EPR spectra of 211 in various samples: (*a*) 211 powder; (*b*) sample A: YBaCuO melt-textured under a magnetic field; (*c*) sample B: YBaCuO melt-textured without a magnetic field. (H, c_{123}) denotes the angle between the static magnetic field of the EPR spectrometer and the direction of the c_{123} axis of the single domain analysed.

211 particles. The same experiment has been repeated for sample B, reported in figure 4(*c*). Sample B was prepared only under a thermal gradient; no magnetic field was applied. Clearly, due to a random orientation of the 211 particles there is no angular dependency.

The differences between spectra 4(*a*) and 4(*c*) are due to a non-negligible conductivity of the textured sample B compared with the pure 211 powder. It induces an absorption effect superimposed on the signal which can be reduced to practically zero by de-oxygenating the sample in Ar at 600 °C for 48 h. In such a case the normal shape of the 211 powder spectrum is restored in sample B [26].

4. Discussion

The essential result shown by figure 4 is the existence of a strong orientation effect of the 211 particles in sample A textured under a magnetic field. The net weakening of the $g_{\parallel}$ component in sample A when $(H, c_{123}) = 90°$ shows that the b_{211} orientation is parallel to c_{123} (symmetrically, the signal for $g_{\parallel}$ is a maximum when $(H, c_{123}) = 0$). According to the x-ray pole figure, figure 3(*b*), the pole $\{040\}_{211}$ is close to the $\{005\}_{123}$ (within less than 10°), which shows that, taking into account the pole dispersion, the direction b_{211} is parallel to c_{123}, a similar conclusion to the one deduced from EPR. It should be underlined that this is the first time a secondary texture for 211 has been detected by x-ray pole figure in textured YBaCuO and that a close agreement for orientations was found between these two very different techniques. A similar observation has been made previously by Pellerin *et al* [17] in textured samples prepared by a modified MTG method. A different orientation was noticed: the b_{211} was found to be located in the (a, b) plane, but the elaboration was not performed in a magnetic field.

All these results point to a possible anisotropy of susceptibility of the 211 precipitates. This last point is in agreement with the orientation of 211 particles in an appropriate fluid under a high magnetic field. The results of this other study which are published elsewhere [27] show the same orientation of the 211 particles with respect to the field.

This fact leads us to wonder about the mechanisms involved during the 123 recrystallization under a magnetic field. Notably, if the 211 particles are oriented by the magnetic field in the peritectic liquid at high temperature, it seems that a substantial part of these 211 particles remains oriented after solidification of the 123 crystal. According to Kobayashi *et al* [20], acicular 211 particles have their long length parallel to the a_{211} axis. As a result of the present study the oriented 211 grains have their long length in the $(a, b)_{123}$ plane after crystallization. It would have been very surprising to have found the long axis perpendicular to the preferential growth direction of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ which is along the $(a, b)_{123}$ plane.

Does this particular orientation of the 211 particles induced by the magnetic field play a role in the driving force for the $(a, b)_{123}$ plane alignment and finally impose the growth direction? The answer to these questions will enlighten the understanding of the growth process and experiments are in progress to elucidate them. One should add that probably the 123 nuclei are simultaneously oriented with a tendency to align their c_{123} axis parallel to the applied magnetic field.

On the other hand, does special orientation of 211 grains in 123 textures enhance pinning and favour high J_c? It is especially encouraging in this respect to consider that despite having a fibrous texture, the samples of De

Rango *et al* [7] have high J_c. This could be the result of the special orientation of 211 grains that we might expect in their samples.

5. Conclusion

A sample of 123 + 20% (wt) 211 sol-gel precursor powder has been prepared by unidirectional solidification under a magnetic field. This sample exhibits a single domain about 15 mm in length and 4×4 mm^2 square section. X-ray pole figures show that it is highly textured and its c_{123} axis is almost parallel to the direction of the applied magnetic field.

Orientation of the 211 particles trapped in the 123 matrix has been investigated both by x-ray pole figures and EPR spectroscopy. The main result is that part of the 211 particles have their b_{211} axis parallel with the c_{123} axis when a magnetic field is applied, though no particular orientation is detected when the sample is solidified without a magnetic field.

Experiments, detailed in another publication [27], have confirmed that a magnetic field orientates 211 particles with their b_{211} axis parallel with the direction of the applied magnetic field.

EPR is an excellent probe at the microscopic level, it gives a statistical view of the 211 orientation, contrary to TEM studies.

These results lead us to wonder about the origin of the driving force involved during unidirectional solidification to control the crystal growth direction. The consequences of these observations on the crystallization process are now under investigation.

Acknowledgments

The authors would like to thank Dr D Dierickx from KUL University (Belgium) for supplying the precursor powder. Dr Dierickx is supported by the Belgium High Temperature Impulse Program. This work was partly supported by a co-operative program of CNRS and French Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique: Supraconducteurs à Haute Température Critique pour Application en Courants Forts. FJG thanks the European Union for financial support (Human Capital and Mobility).

References

[1] Jin S, Sherwood R C, Gyorgy E R M, Tiefel T H, Van Dover R B, Nakahara S, Shneemeyer L F, Fastnacht R A and Davis M E 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2074
[2] Salama K, Selvamanickam V, Gao L and Sun K 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 2352
[3] Murakami M, Morita M, Doi X and Miyamoto K 1989 *Japan. J. Appl. Phys.* **28** 1189
[4] Salama K and Lee D F 1994 *Supercond. Sci. Technol.* **7** 177
[5] 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** 402
[6] Farrel D E, Chandrasekhar B S, De Guire M R, Fang M M, Kogan V G, Clem R and Finnemore D K 1987 *Phys. Rev.* B **36** 402
[7] de Rango P, Lees M, Lejay P, Suplice A, Tournier R, Ingold M, Germi P and Pernet M 1991 *Nature* **349** 770
[8] Lee M R, Bourgault D, Braithwaite D, de Rango P, Lejay P, Suplice A and Tournier R 1992 *Physica* C **191** 414
[9] Murakami M 1990 *Mod. Phys. Lett.* B **4** 163
[10] Griffith M L, Hauffman R T and Holloran J W 1994 *J. Mater. Res.* **9** 1633
[11] Durand L and Pastol J L 1994 *Mater. Lett.* **19** 291
[12] Yamamoto T, Chan S K, Lu J G, Prasanna T R S and O'Handley R C 1992 *Phys. Rev.* B **46** 8509
[13] Lee D F, Selvamanickam V and Salama K 1992 *Physica* C **202** 83
[14] Lee D F, Mironova M, Selvamanickam V and Salama K 1992 *Interface Sci.* **1** 381
[15] Wang Z L, Goyal A and Kroeger D M 1993 *Phys. Rev.* B **47** 5373
[16] Ayache J, Odier P and Pellerin N 1994 *Supercond. Sci. Technol.* **7** 655
[17] Pellerin N, Odier P, Simon P and Chateigner D 1994 *Physica* C **222** 133
[18] Vier D *et al* 1987 *Phys. Rev.* B **36** 8888
Mehgeran F 1992 *Phys. Rev.* B **46** 5640
[19] Simon P, Bassat J M, Oseroff S B, Fisk Z, Cheong S W, Wattiaux A and Schultz S 1993 *Phys. Rev.* B **48** 4216
[20] Kobayashi T, Katsuda H, Hayashi K, Tokumoto M T and Ihara H 1988 *Japan. J. Appl. Phys.* **27** L670
[21] Van der Biest O and Kwarciak J 1992 *J. Austr. Ceram. Soc.* **27** 51
[22] Gotor F J, Fert A R, Odier P and Pellerin N *J. Am. Ceram. Soc.* submitted
[23] Schulz L G 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 1030
[24] Chateigner D, Germi P and Pernet M 1994 *J. Appl. Crystallogr.* **27** 278
[25] Holland J R 1964 *Adv. X-ray Anal.* **7** 86
[26] Pellerin N unpublished work
[27] Pellerin N, Gotor F J, Simon P, Durand L and Odier P *Solid State Commun.* submitted

ANNEXE N°3

Pergamon

Solid State Communications, Vol. 96, No. 10, pp. 721-728, 1995
Copyright © 1995 Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain
0038-1098/95 $9.50+.00

0038-1098(95)00490-4

ORIENTATION ABILITY OF Y_2BaCuO_5 PHASE IN A MAGNETIC FIELD: CONSEQUENCES FOR TEXTURING $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

N. Pellerin, F. J. Gotor, P. Simon, L. Durand* and P. Odier

CRPHT-CNRS, 1 D Av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France.
*CEA/C.E. Saclay/DTA/CEREM/DECM/SRMP, 91191 Gif sur Yvette, France.

(Received 28 January 1995; accepted in revised form 5 July 1995 by J. Joffrin)

Y_2BaCuO_5 powder dispersed in a fluid resin has been submitted to an intense magnetic field during polymerisation and studied by EPR spectroscopy. The Y_2BaCuO_5 phase aligns its b crystallographic axis parallel to the applied magnetic field. This remarkable property is discussed with respect to the peritectic reaction used for texturing $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ which involves Y_2BaCuO_5 particles as primary phase.

Keywords: A. high-Tc superconductors, E. electron paramagnetic resonance, B. crystal growth.

1. INTRODUCTION

Y_2BaCuO_5 phase (211, also called green phase) is present as inclusion in most $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) textured materials. Its characterisation is essential because this phase is the principal witness of the thermal history relative to the peritectic reaction 211 + L → 123 (1015°C in air). Concerning this reaction, a large amount of works have been already focused on the following aspects: 123/211 interfaces (microscopic observations, concentration gradients of the elements) [1-5], size, shape, volume fraction of green phase in relation with the texturation process [1,6-8]. Complementary studies on diffusion couples between the elements involved in the peritectic reaction are also essential in this field [9]. On another hand, attempts were undertaken to simulate the interface progression by using aggregation mechanisms [10]. All these results tend to a better understanding of the texturation process, and in particular of the crystallisation front nature. However they are still insufficient to a complete knowledge of the crystallisation process.

Properties of 123/211 couple and therefore 211 interaction with the liquid/solid interface can also be approached in a more statistical way by electronic paramagnetic resonance (EPR). This spectroscopy, insensitive to 123 phase because bidimensionnal antiferromagnetic fluctuations probably enlarge the lines up to an unobservable width [11], allows the study of 211 through its magnetically isolated Cu^{2+} ion ½ spin. The signal of this phase is now well known [12,13]. The principal values of the g tensor are $g_x = 2.050$, $g_y = 2.094$ and $g_z = g// = 2.222$. The principal axes of this tensor coincide respectively with the 211 crystallographic axes:

a_{211} = 0.5658 nm, c_{211} = 1.2181 nm and b_{211} = 0.7132 nm. Moreover, the splitting g_x-g_y being small, we denoted $g_\perp$ the mean arithmetic value of g_x and g_y. We have already evidenced a preferential orientation relation between the 123 matrix and the 211 phase in textured samples prepared by a modified MTG process, i.e. in absence of thermal gradient and on Y_2O_3 substrate [6]. Besides this, we have recently shown on samples textured by unidirectional solidification under a magnetic field a significant preferential orientation of green phase grains, b_{211} axis getting parallel to c_{123} axis and to the applied magnetic field [14]. This orientation is different to that observed in samples textured by the modified MTG process, in this case b_{211} lies in the $(ab)_{123}$ plans [6]. Furthermore, we have reported random 211 orientation in samples textured under thermal gradient [14, 15] in accordance with recent results of Sandiumenge et al [16].

The present paper deals with the effect of a magnetic field on Y_2BaCuO_5 grains in order to understand the origin of the particular orientation observed in 123 samples textured under a magnetic field (4 Tesla). The consequences on 123 crystallisation mechanisms and on physical properties are discussed.

2. EXPERIMENTAL METHOD

To test an eventual orientation of the green phase under a magnetic field, 211 powders were dispersed in a liquid epoxy resin (Araldite) in approximate proportions of 1 vol %. The mixture was introduced in a magnetic field of 7T until solidification by polymerisation. Two 211 powders have been tested: i) a powder A obtained by sol-gel synthesis [17], it is composed of fine spheroidal grains (≈2μm) (figure 1a); ii) a powder B formed of small aciculate 211 crystals of about 30μm length (figure 1b). The powder A, synthesised at 1200°C in O_2, has served to elaborate samples A1 and A2, A2 being submitted to the magnetic field on the contrary of A1 which constitutes the reference sample. Powder B was issued from a texturation experiment by the modified MTG method, which in particular conditions allows us to drain off the liquid issued

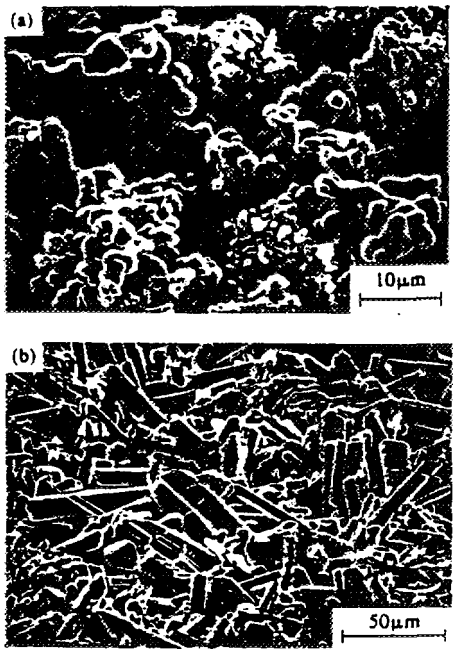


Figure 1: Microstructure of 211 powders A and B; a) powder A obtained by sol-gel method and composed of agglomerated spheroidal elongated particles; b) powder B issued from a MTG modified method and composed of aciculate well crystallised grains.

from 123 peritectic decomposition by wetting on a substrate [18]. This method provides pure 211 well crystallised grains which are typical of the peritectic decomposition of 123. The magnetic field effect on powder B is then particularly important for any discussion concerning the transposition of our conclusions to texturation processes. The sol-gel powder is also important to test effects of 211 addition often used to attempt an optimisation of YBaCuO properties.

The samples were small cylinders (height = radius = 1cm), with their axis parallel to the applied magnetic field direction. Once the samples have been solidified, parallelepipeds were sampled from the inner parts, the applied magnetic field direction noted $\vec{X}$ being parallel to OZ axis of the parallelepiped. Figure 2a illustrates the sampling with respect to the OXYZ reference system.

The EPR studies were made on a Bruker ER200D-

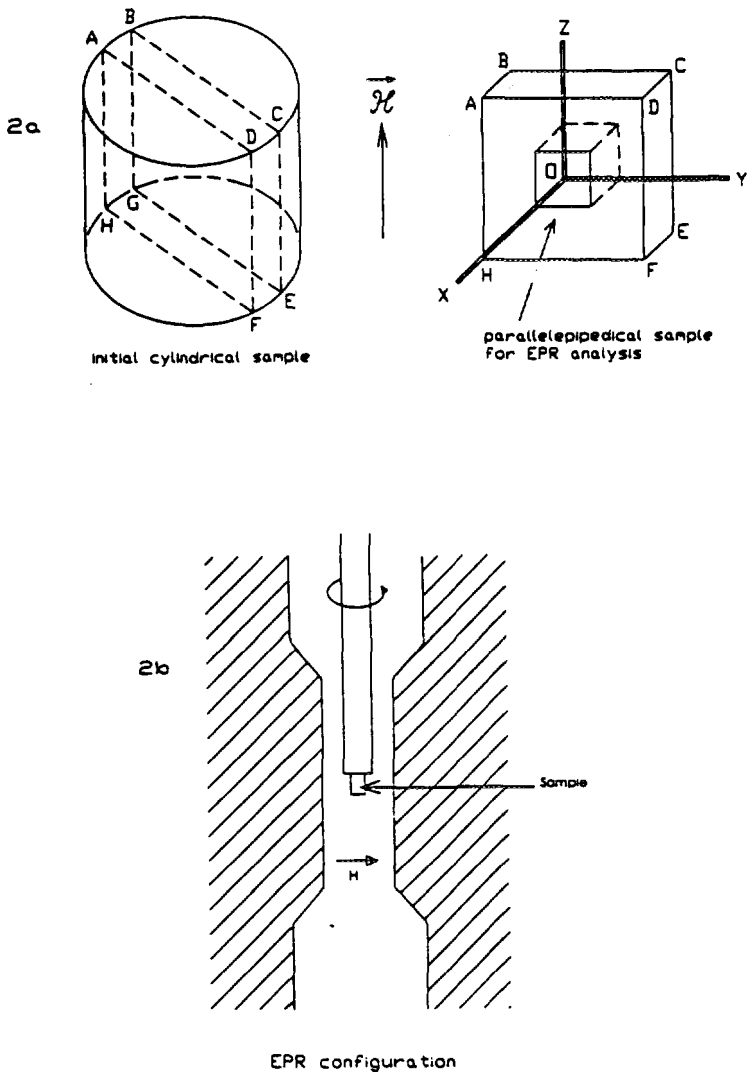


Figure 2: a) Sampling of samples A1, A2 and B with respect to the OXYZ reference system. b) EPR set up: sample can be rotated with respect to the EPR magnetic field $\vec{H}$. $\vec{\mathcal{H}}$ is the magnetic field used for the alignment.

SRC spectrometer, at room temperature, in a X-band mode ($\nu \approx 9.7$ GHz) and in some specific cases in Q band (34 GHz). The sample was introduced vertically in the cavity on an altuglass rod fixed on a goniometer. The spectra were recorded at various angles (typically each 20°) with respect to the EPR magnetic field $\vec{H}$ (figure 2b).

3. RESULTS

EPR study of sample A1 (figure 3) shows 211 phase with random orientation in accordance with our waiting: there is no influence of the sample position with respect to $\vec{H}$. It is a typical 211 powder spectrum [6,14]. The signal extends from 2900 G ($g//$) to 3200 G ($g\perp$).

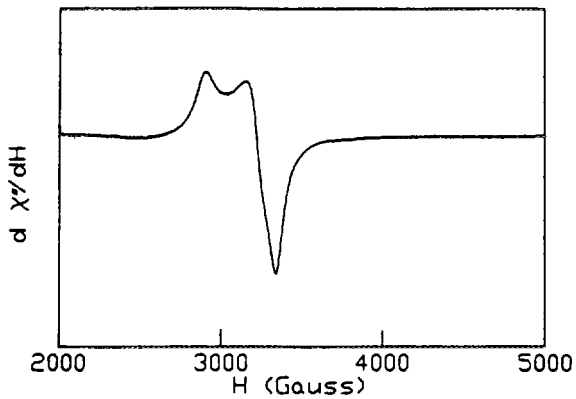


Figure 3: EPR spectra of sample A1 (not subjected to an alignment with $\vec{\chi}$): there is no influence of the sample position with respect to $\vec{H}$. The first absorption is at g// and the second at g⊥.

Figure 4 corresponding to sample B combines the extreme spectra for the three orientations: a- rotation around OX, b- rotation around OY and c- rotation around OZ, that is around the direction of the imposed magnetic field $\vec{H}$ (the angle $(\overrightarrow{OY}, \vec{H})$ is changed during the rotation). These spectra show a quasi perfect orientation of 211 phase in sample B. Spectra (a) and (b) are very anisotropic and entirely consistent: in both cases we have a maximum enhancement of the feature associated with g// and a quasi extinction of g⊥ when the angle $(\overrightarrow{OZ}, \vec{H}) = (\vec{\chi}, \vec{H}) = 0$. This is the case when all b_{211} axes are oriented along the magnetic field $\vec{\chi}$ and therefore all EPR response is observed for the same g position, i. e. g//. Upon rotating around OZ, the angle $(\vec{\chi}, \vec{H}) = 90°$ does not change and no modification of the spectrum shape is detected: there is no specific orientation of a_{211} and c_{211} axes. Experiments in Q-band confirmed this with a better resolution.

Figure 5 corresponds to sample A2 obtained from 211 sol-gel powder. It confirms the results obtained from sample B, i.e. b_{211} orientates along the applied magnetic field direction $\vec{\chi}$. However, orientation in this case, although very important, is less spectacular.

4. DISCUSSION

The present results clearly point out to an effect of the magnetic field on 211 particles at room temperature. The fact that b_{211} axis of 211 grains can be oriented parallel to the applied magnetic field proves an anisotropy in the magnetic susceptibility of the paramagnetic Y_2BaCuO_5 phase. Orientation was not the result of a shape effect because in this case a_{211} axis - the longest dimension of the grains - would be aligned parallel to the magnetic field. It is clear that the resulting degree of orientation also depends on the powder microstructure and on the crystalline quality as it is shown by comparing Fig.4 and 5. Quantification of this anisotropic susceptibility is actually in progress.

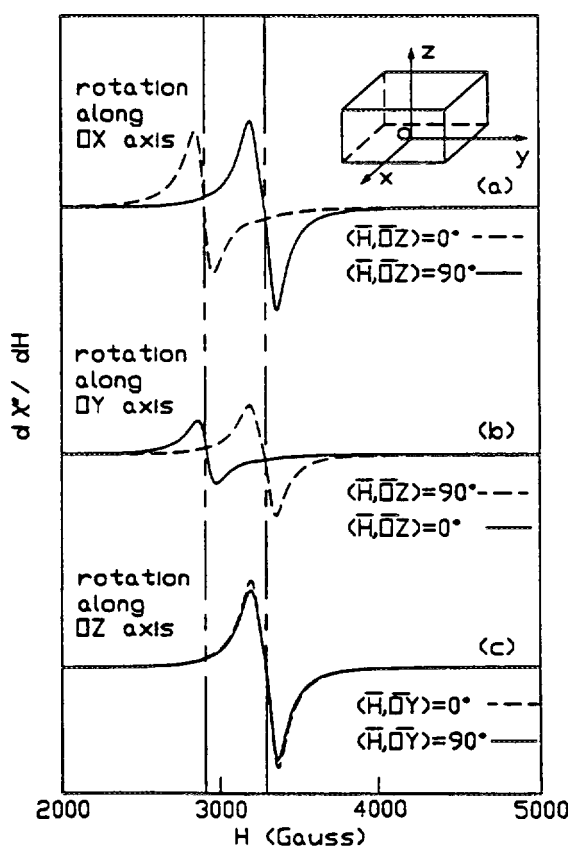


Figure 4: EPR spectra of sample B prepared under the magnetic field $\vec{\chi}$. The first absorption is at g// and the second at g⊥.

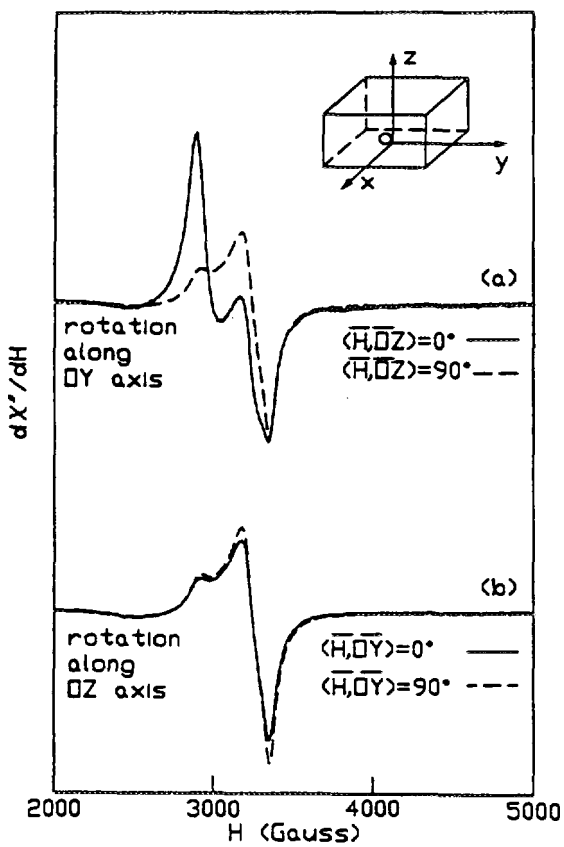


Figure 5: EPR spectra of sample A2 prepared under the magnetic field $\vec{H}$. The first absortion is at g// and the second at g⊥.

The 211 orientation established here is identical to that observed in 211 inclusions of 123 samples textured under a 4T magnetic field [14]; i. e. b_{211} was parallel to c_{123} and to the applied magnetic field used during unidirectional solidification. We are then faced with a new problem : how orientation of 211 particles could contribute to texturation? This is a new question and only some tracks will be open, however it will help to a better understanding of the crystallisation mechanism of 123.

On the other hand, it is well established [19] that the anisotropy of the paramagnetic state in 123 allows its alignment in a magnetic field. This has been observed in powders at room temperature but also in single crystals of $RBa_2Cu_3O_7$ (R = Y, Dy, Ho, Sm) at 1020°C in liquid silver [20]. This explains the occurrence of b_{211} parallel to c_{123} for 123 samples textured under a magnetic field. The question is therefore to distinguish between the respective contributions of 211 and 123 orientations in the texturation process. This is even more complicated when a thermal gradient is superimposed.

In the earlier stages of texturation under $\vec{H}$, 123 nucleus must adopt a configuration which minimise magnetic energy. This is achieved when c_{123} is parallel to $\vec{H}$ as experimentally observed. In these conditions a multiple nucleation will not be detrimental to texture formation and a fibber texture along c_{123} will be formed in this scheme. Once solidification begin, the limiting step is the yttrium supply to the 123 crystallisation front. Yttrium atoms come from 211 particles dispersed ahead of this front. According to Izumi et al [21], a higher velocity for the steady state growth of 123 can be obtained with larger undercoolings, higher temperature gradients and also with smaller average particle size of 211, i. e. a smaller radius curvature. In fact, the orientation found for 211 acicular grains, with their longest dimension (the a_{211}-axis) lying in the $(ab)_{123}$ plane, is the most suitable situation for 211 grains to dissolve and to penetrate the crystallisation front generally perpendicular to $(ab)_{123}$ planes. Moreover, this is in agreement with previous local observations by TEM [4]. Effectively the cooling rate of experiments performed under a magnetic field appears to be higher than classical: 3°C/h to 20°C/h [14,22] instead of 1°C/h in the case of conventional MTG. Thus, the orientation of both 211 and 123 must be favourable to texturing.

We should recall that, in the course of the texturation process, there is an important stage where only the 211 solid phase is in equilibrium with the liquid according to thermodynamics. This has been confirmed by successive quenching experiments during texturation cycles [15,23]. We can suppose that 211 aciculate crystals produced by the peritectic decomposition of 123 align in the applied magnetic field during this time. As a matter of fact de Rango et al [24] underlined that a rather long time

at high temperature (>1040°C) improves the texturation by a magnetic field. Texturation under $\vec{\mathcal{H}}$ is facilitated by a complete 123 peritectic decomposition and enough time for 211 grains to get the right orientation. However, we can expect that orientation is less perfect than in the epoxy resin because of steric hindrance, liquid viscosity properties (unknown), smaller applied magnetic field and smaller anisotropy of the susceptibility at high temperature ($\Delta\chi \propto 1/T^2$).

In other respects, from theoretical considerations, the thermal gradient should control the solid/liquid front propagation direction [25]. In YBaCuO the $(ab)_{123}$ planes grow generally faster than perpendicular planes, the $(ab)_{123}$ planes should therefore tend to line up parallel to the thermal gradient [26]. Unfortunately, deviations are often evidenced due to several uncontrolled thermal or chemical factors probably occurring during nucleation [26]. Deviation may be so important as to favour growth along the c_{123} axis, placing the $(ab)_{123}$ planes perpendicular to the thermal gradient [27,28]. Of course, intermediate situations are encountered [14]. These unexpected situations prove that $(ab)_{123}$ planes are not always the preferred growth planes under thermal gradient [29]. On the contrary, the magnetic field imposes more efficiently its direction: in other words the magnetic driving force appears to be more effective than the thermal one. Perhaps nucleation-growth processes are different under magnetic field. Even thermal gradient can enter in conflict with the magnetic influence and combining both effects may be not so judicious

A lot of samples of various origin have been studied by EPR with the aim to investigate systematically this problem. Table 1 shows a summary of our present results. Three cases have been found: I) b_{211} is parallel to c_{123} and c_{123} is parallel to $\vec{\mathcal{H}}$ when unidirectional solidification is performed under magnetic field; II) b_{211} lies in $(ab)_{123}$ planes for the modified MTG process, i.e. no thermal gradient - no magnetic field - Y_2O_3 substrate; III) random orientation for samples textured under a thermal gradient [6,14,15]. Cases I and II are compatible with the longest dimension of 211 grains (containing a_{211}-axis) lying in $(ab)_{123}$ planes. Unfortunately we cannot distinguish both a_{211} and c_{211} axes allowing to specify the direction of a_{211}. For case III, as no orientation induction could be achieved on 211 particles by a thermal gradient which a priori acts only on 123 growth, it seems logical at first view to find random orientations for 211 particles.

In the modified MTG process, no texturing force is externally applied to constrain the process. Then we can suppose that the system selects here the most energetically favourable situation with b_{211} in $(ab)_{123}$ planes. Therefore, the 211/123 interfaces of magnetically textured samples could be rather constrained having b_{211} perpendicular to $(ab)_{123}$, and so they could present more defects which in

TABLE 1.

Preferred orientations of 211 particles observed by EPR for different texturation processes.

	I	II	III
TEXTURATION CONDITIONS	$\nabla T = 30°C/cm$ $\mathcal{H} = 4T\ (\vec{\mathcal{H}} \perp \nabla\vec{T})$	$\nabla T = 0$ $\mathcal{H} = 0$	$\nabla T \neq 0$ $\mathcal{H} = 0$
PREFERRED ORIENTATION	$\vec{b}_{211}\ //\ \vec{c}_{123}$	$\vec{b}_{211} \in (ab)_{123}$	random 211 orientation

turn could explain good physical properties of these materials [24,30]. More studies on the correlation between 211 orientation and magnetic properties are needed.

5. CONCLUSIONS

We have proved by EPR spectroscopy that it is possible to align b axis of Y_2BaCuO_5 phase along a magnetic field. The preferred orientation, b_{211} parallel to c_{123}, found by EPR in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ textured by unidirectional solidification under a magnetic field is explained by magnetic field effect both on 211 and 123. It does not seem to correspond to the most energetically favourable situation, then 123/211 interfaces could be rather constrained which could be adequate for physical properties. Moreover, this orientation appears to facilitate the texturation process.

Acknowledgements - We would like to thank D. Massiot who has allowed us to use intense NMR magnetic field. This work was supported by a co-operative program of CNRS and French "Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique: Supraconducteurs à Haute Température Critique pour Application en Courants Forts" and one of us (F.J.G.) thanks the European Union for financial support (Human Capital and Mobility).

REFERENCES

1. K. B. Alexander, A. Goyal, D. M. Kroeger, V. Selvamanickam and K. Salama, *Phys. Rev. B* **45**, 5622 (1992).

2. J. Ayache, P. Odier and N. Pellerin, *Supercond. Sci. & Techn.* **7**, 655 (1994).

3. J. Ayache, N. Pellerin, F. J. Gotor and P. Odier, *Physica C* **235-340**, 459 (1994).

4. T. Yamamoto, S. K. Chan, J. G. Lu, T. R. S. Prasanna and R. C. O'Handley, *Phys. Rev. B* **46**, 8509 (1992).

5. D. F. Lee, M. Mironova, V. Selvamanickam and K. Salama, *Interface Science* **1**, 381 (1994).

6. N. Pellerin, P. Odier, P. Simon and D. Chateigner, *Physica C* **222**, 133 (1994).

7. L. Durand and J. L. Pastol, *Mat. Letters* **19**, 291 (1994).

8. G. J. Schmitz, J. Laakmann, Ch. Wolters, S. Rex, W. Gawalek, T. Habisreuther, G. Bruchlos and P. Gornert, *J. Mater. Res.* **8**, 2774 (1993).

9. L. Ryelandt, A. Schewebach, I. Willot, M. A. Bertrand and F. Delannay, *J. Alloys and Compounds* **195**, 227 (1993).

10. N. Vandewalle, M. Ausloos and R. Cloots, "The kinetic growth anisotropy of the 123-(RE)BaCuO compounds", submitted to *Phil. Mag. A*.

11. S. Chakravarty and R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 224 (1990).

F. Mehran, *Phys. Rev. B* **46**, 5640 (1992) 5640.

12. T. Kobayashi, H. Katsuda, K. Hayashi, M. Tokumoto and H. Ihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L670 (1988).

13. R. J. Barham and D. C. Doetschman, J. Mater. Res. **7**, 565 (1992).

14. L. Durand, F. Kircher, P. Regnier, D. Chateigner, N. Pellerin, F. J. Gotor, P. Simon and P. Odier, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 214 (1995).

15. F. J. Gotor, N. Pellerin and P. Odier, (1994) unpublished.

16. F. Sandiumenge, S. Pinol, X. Obradors, E. Snoeck and C. Roucau, *Phys. Rev. B* **50**, 7032 (1994).

17. A. Douy and P. Odier, *Mater. Res. Bull.* **24**, 1119 (1990).

18. N. Pellerin, G. Jouan and P. Odier, *J. Mater. Res.* **8**, 18 (1993).

19. 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**, 4025 (1987).

20. M. R. Lees, P. de Rango, D. Bourgault, J. M. Barbut, D. Braithwaite, P. Lejay, A. Suplice and R. Tournier, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 362 (1992).

21. T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, *J. Crystal Growth* **128**, 757 (1993).

22. P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Suplice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi and M. Pernet, *Nature* **349**, 770 (1991).

23. S. Karabashev, and Th. Wolf, *Mat. Letters* **16**, 331 (1993).

24. D. Bourgault, P. de Rango, J. M. Barbut, D. Braithwaite, M. R. Lees, P. Lejay, A. Suplice and R. Tournier, *Physica C* **194**, 171 (1992).

25. M. C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill series in Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York (1974).

26. V. Selvamanickam, C. Partsinevelos, A. V. McGuire and K. Salama, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3313 (1992).

27. M. Ullrich and H.C. Freyhardt, *Physica C* **235-240**, 455 (1994).

28. I. Monot, M. Lepropre, J. Provost, M. Hervieu, G. Desgardin and B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 60 (1992).

29. Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **9**, 1350 (1994).

30. M. R. Lees, D. Bourgault, D. Braithwaite, P. de Rango, P. Lejay, A. Suplice and R. Tournier, *Physica C* **191**, 414 (1992).

ANNEXE N°4

Submitted for publication in superconductors science and technology

Effects of Y_2BaCuO_5 and platinum additions on the unidirectional solidification of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

L. Durand+, D. Dierickx*, P. Régnier+, O. Van Der Biest* and S. Poissonnet+
+ CEA / C.E. Saclay / CEREM / SRMP, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France
* Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, K.U. Leuven de Croylaan 2 , B-3001 Heverlee, Belgium

Abstract

The effects of 211 and/or Pt additions on the solidification of YBaCuO according to the horizontal Bridgmam method have been studied. It was found that mixing the pure 123 powder with 20 wt % of very fine (1 μm) and regular in size 211 particles, gave rise to a strong increase in the viscosity of the peritectic liquid and to a dramatic refinement of the distribution of the 211 particles finally trapped into the 123 matrix of the samples. Moreover, it was observed that the extra addition of 0.5 wt % of Pt refined further this distribution, which we interpret as due to a Pt induced hindrance of the growth and the coarsening rates of the 211 particles in the peritectic liquid. The effects of 211 and Pt additions on the size of the 123 grains were also studied; it was concluded that the former increased the 123 grain size because it made the constitutional supercooling smaller, whereas the latter increased it due to heterogeneous nucleation of 123 grains on globules of a Pt compound. To quantify the various observed effects, the variations of the mean diameter of particles, their area fraction and their density were meaured as a function of the distance from the first solidifed end. Results are also presented for samples prepared from unreacted precursors which were simultaneously synthezised and melt textured without experiencing the peritectic melting.

1. Introduction

Because of incomplete peritectic recombination, Y_2BaCuO_5 (211) precipitates are always trapped into the matrix of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) solidified specimens whatever the exact used technique. As the finer the 211 distribution the higher the mechanical [1-3] and superconductive [4-7] properties of the material, it would be very valuable to get extremely fine and homogeneously distributed 211 precipitates in unidirectionally solidified YBCO samples. One way to try and achieve this goal, could be to stimulate the nucleation rate of 211 particles via fast heating speed and, in addition, to prevent their excessive coarsening by

reducing the time they pass in the high temperature liquid. However, as shown by Durand et al [8], the distribution of 211 particles changes continuously over the length of specimens solidified according to the horizontal Bridgman method. Another route [9] could be to bias the nucleation of 211 peritectic precipitates by mixing the starting 123 powder with extremely fine 211 particles, which we will call properitectic to distinguish them from those generated by the peritectic decomposition of 123. Alternatively or simultaneously, the starting powder can be doped with foreign molecules or atoms, like Pt, which would lead to an abundant heterogeneous nucleation.

In the present article we report mostly on the size distribution of 211 particles in unidirectionally solidified samples, prepared from various precursor powders.

2. Experimental

The composition and label of the various precursor powders used are given in table 1.

batch	composition	batch	composition
A	123		
B	123 + 20% wt 211	L1	211+ $BaCuO_2$ + 2 CuO
C	123 + 0.5 wt % Pt		
D	123 + 20% wt 211 + 0.5% wt Pt	L2	211+ $BaCuO_2$ + 2 CuO + 0.5 % wt Pt

Table 1 Composition of the precursor powders

It is worth noting that batches B and L1 from the one hand, and D and L2 from the other one, have the same average composition. The very fine 211 powder used (1 µm in average grain size) was prepared by a sol-gel technique [10], whereas the 99,95 % pure Pt powder (2 µm in average size) was supplied by Goodfellow.

The various precursors were cold pressed at 13 000 bars into 20 mm long bars of 2x2 mm^2 in cross section. Specimens prepared with powders A, B, C and D were heated 6 min at 1150°C, cooled at 200°C/min down to 1050°C and maintained at this temperature for 2h. Next, the specimens were quickly displaced to a colder zone of the furnace where they started to solidifiy in a temperature gradient of 30°C/min, before being pulled out at 1 mm/h. Fast displacement, performed manually for convenience, was necessary to prevent excessive liquid loss and too pronounced 211 coarsening at high temperature. But, when the specimens were put in a too cold zone, they solidified with much smaller grains. Hence the position from which the specimen has to be slowly pulled out must be carefully determined and

respected. As detailed in reference [11], we have chosen it as a compromise between the growth of large 123 grains and the prevention of excessive liquid loss and 211 coarsening. As for samples L1 and L2, they were very quickly introduced in a furnace preheated at 1050°C, then molten and homogenised at this temperature for 2 h, before being solidified by the same procedure.

Experiments were performed in flowing oxygen for samples A, B, C and D. Unfortunately, when melted in flowing oxygen, samples L1 or L2 generated a too fluid liquid which flew off between the small MgO supporting bars. To bypass this difficuty they were treated in CO_2 free air, with the drawback that direct comparison with the other specimens was not permitted. Nevertheless, more than the atmosphere, the relevant difference between the two sets of samples is that the former experienced the peritectic melting whereas the latter did not.

The microstructure of the directionally melt grown samples was observed by optical microscopy in cross polarised light and micrographs were taken at a magnification of 1625. These latter were digitised (300 DPI) to determine the size distribution of 211 particles with the Imagepro software. Each analysed area was 6600 μm^2. The mean precipitate diameter was calculated as the average of diameters measured at 5 degree angles through the precipitates centre of mass. The mean diameter distribution of the precipitates were determined for 0.2 μm wide classes, and values below 0.2 μm were discarded, because this length corresponds to the resolution of the optical microscope. The experimental distributions so obtained were compared with the log normal distribution as derived by Kurtz and Karpay [12], the Rayleigh distribution [13] and the LSW distribution [14-16].

The chemical composition of the various phases, as well as that of large areas (50x50 μm^2), were determined by electron probe microanalysis .

3. Results and discussion

3.1 Effects of additions on sample aspect and 123 grain size :

It was observed that samples made with powders A or B were distorted and seemed to have lost some liquid phase. These effects were less severe with powders B and L1, and practically inexistant with powders D or L2. We believe this is due to the increases in the viscosity of the liquid induced by the dispersed particles. This is in fact a well known effect and it has been established that the finer the dispersion of the particles the higher the viscosity [17]. Since, as detailed later, the 211 distribution, is even finer with an extra addition of Pt, it can be inferred that the viscosity of the peritectic liquid was increased further, not by a direct

effect of Pt atoms on the composition of this liquid, but by an indirect effect on the coarsening of the properitectic 211 particles.

Generally the first solidified part, of the sample, referred as cold end (CE) hereafter, consisted of a few randomly oriented grains, whereas the hot end (HE) was made of a single grain, the a-b planes of which were at about 45° from the sample axis. The mean 123 grain size in the cold and hot ends of several samples are reported in Table 2. Addition of 211 particles to the 123 powder was found to decrease porosity and increase 123 grain size. On the contrary, the effect of a 0.5 wt% Pt addition was to increase porosity and reduce 123 grain size. Finally, addition of both 0.5 wt % of Pt and 20 wt % of 211 led to an increase in porosity but did not change the 123 grain size. As for the samples L1 and L2, both of them were pore free; L1 was quasi single crystalline, whereas L2, which was Pt doped, had grains of the same size than those of the reference sample A .

mean grain size in mm						
Sample	A	B	C	D	L1	L2
cold end	0,5 - 1	3	0,5-1	2	15-20	5-6
hot end	5-6	10-15	0,5-2	10-15	15-20	5-6

Table 2: Mean 123 grain size in cold end and hot ends of 20 mm long solidified bars.

We propose to explain the effect of 211 additions on the 123 grain size as follow. According to Cima et al.[18] nucleation and growth rate of 123 grains are controlled by the yttrium susaturation ahead of the solidifcation front. Now, since the pulling rate, which was the same in all the experiments, imposed the growth rate of the 123 grains, when fine 211 particles were added as in sample B, the sursaturation for supplying yttrium at the required rate was smaller, consequently the nucleation rate of new 123 grains was lower and their final size bigger. In samples C, since Pt slowed down the coarsening of 211particles, those particles were more numerous than in the pure sample and, in agreemnt with the idea outlined just above, the grains should be bigger in sample C than in sample A. In fact, as shown in table 2, the opposite effect was observed, we think this is so because Pt gave rise to heterogeneous nucleation. It has already been established that 123 grains can nucleate on impurities like Al_2O_3 or MgO [19-20]. Hence it can be reasonably supposed that 123 may nucleate on the Pt containing globules of our sample, provided these globules are formed before the 123 starts to solidify. Since Saito et al. [21] have shown that a phase of practically the same composition can be formed at around 700°C, there is no doubt that these particles are formed before 123 solidifies. Finally the influence of Pt on 123 nucleation was clearly

demonstrated as follows : two samples, one pure and the other Pt doped were put side by side on MgO single crystalline bars and then melt textured. It was found that the Pt doped sample was polycrystalline whereas the other one was a quasi-single crystal. In specimens doped with 221 particles + Pt, a competition is expected between the reduction in Y sursaturation induced by the very numerous 211 particles, which should tend to lower the nucleation rate of 123 grains and the heterogeneous nucleation of these grains on Pt globules which would tend to increase it. Depending on the exact balance, the 123 grains can be bigger than in the pure sample , as in sample D, or smaller as in sample L2.

3.2 Aspect and distribution of 211 particles in the reference sample A

On polished sections of solidified samples prepared with powder A, 211 precipitates appeared as more or less regular and elongated rods, typical of an irregular acicular morphology (Figure 1). The size distribution of these particles treated with the Imagepro software did not really match any of the 3 distribution types considered in section 2. But it is difficult to say how meaningful is this assertion, because of the large uncertainty introduced in the determination of the experimental distribution by the small number of particles in each analysed image, and also by the big differences in precipitate shapes.

Figures 4, 5 and 6 respectively show the mean precipitate diameters, area fractions and number of 211 precipitates finally trapped into the 123 matrix of the solidified samples versus the distance from the cold end of specimens A, B and D. The 99% confidence limits calculated as described above are also shown on these plots for the sake of discussion. In principle, with the temperature program used in the present study, in specimens prepared with pure 123 powder, 211 particles should nucleate just above the peritectic temperature, next they should grow in the liquid and coarsen by Ostwald ripening up to the moment where the specimens are displaced manually in a colder zone and slowly pulled out. Then, after a more or less long transient regime a quasi stationary constitutional sursaturation profile should be built in the liquid ahead of the solidification front. Within the range of this concentration profile, the 211 particles should partially dissolve and finally some of them should be trapped into the 123 solidified part of the sample. According to this scenario, the larger the distance from the CE the longer the time the 211 particles pass into the liquid. Consequently, the mean diameter of these particles should increase with their distance from the CE. This is precisely what was observed in specimen A, but unfortunately with large confidence limits (fig. 4). Now, provided the mean composition of the sample keeps its homogeneity along the treated bar, the area fraction fraction of 211particles should be homogeneous to. Since it was found the mean diameter of 211 particles was increasing

versus their distance from the CE, it must be inferred that the concentration in Y should increase in the same way. This assertion was confirmed by EPM analysis performed in the window mode. Durand et al. [8] have explained this effect in terms of a repulsion of the 211 particles by the solidification front. An alternative explanation could be proposed in terms of Ba + Cu losses due to a continuous leak of the peritectic liquid. Finally at constant volume fraction, the number of 211 particles should decrease with their distance from the CE. As a matter of fact, it was found to slightly increase in specimen A, because the Y concentration was continuously increasing from the CE to the HE.

3.3 Effects of 211 addition on the final 211 size distribution along the samples:

In strong contrast, to what was observed in the reference specimen, the morphology of 211 particles trapped into the 123 matrix of samples prepared with powder B was not acicular but spheroidal, as shown in figure 2. The experimental distribution of the mean diameters of these particles was determined in an area located at 6 mm from the CE of one of these specimens. It was found (fig. 3) that this distribution matched the log normal distribution. At smaller sizes, experimental data was more scattered and the agreement is more questionable. However, it must be noted that the standard deviation for a non normal model contains a part due to the non normality of the distribution. Therefore it is not a good measurement of the spread of the population measured at each position. Every picture was therefore split into five sections and each section was used to calculate the sample mean diameters and area fraction. Using those five measurements, a 99% confidence interval was achieved with the Student t test. This was possible as the five sample means were regularly distributed around the population mean. Though this approach eliminates the contribution of non normality in the confidence interval, there is still an influence of bad statistics if the number of precipitates in each sample is reduced, which is the case of sample A .

The mean diameter of 211 particles was smaller in sample B than in sample A and its rate of increase with the distance from CE was smaller too (Fig. 4). Moreover, the increase in 211 fraction area and precipitate number with the distance from the CE were steeper in sample B than in samples A (fig. 5 and 6), which can be related to a stronger variation of the average Y concentration with the distnce from the CE in the former than in the latter specimen. It is a bit puzzling that despite the fact precursor B was doped with 20 wt % of 211, the area fraction of the specimen prepared with this powder was below that of the sample prepared with the undoped powder A (fig. 5). In agreement with the steep variation of the area fraction over the specimen length, the number of 211 particles was found to increase by a factor of 3 from CE to HE of specimen B. In specimen L1, as shown in figures

9, 10 and 11, the variations of the mean diameter, the area fraction and the number of of 221 particles versus the distance fron the CE were similar to those observed for specimen B, but less pronouced.

The first point we would like to discusss about is the shape of the 221 particles. It is well established that in samples prepared with pure 123 powders, 211 particles coarsen in the liquid phase in an anisotropic way [22-23] which gives them their elongated shape. When very numerous and fine properitectic 211 particles are added, they act as nucleus, hence they start growing keeping their shape, and since they are very numerous each of them do not grow much, which explains that the shape of the 211 particles finally trapped into the 123 matrix of sample B and L1 was the same as that of the properitectic particles initially mixed with the pure 123 powder. A rather similar effect has been observed by Griffith et al.[24]. The question which rises now, is to know whether some peritectic particles were finally trapped into the 123 matrix, or if their nucleation was completely prevented by the presence of properitectic 211 particles. In fact, if some 211 nucleus would appear and start to develop, at triple grain boundary junctions for example, they should quickly disappear by coarsening at the benefit of the properitectic 211 which are considerably bigger and always very close to these nucleus. Since no peritectic nucleus can develop, it is no longer surprising that there was no 211 rod like particles trapped in the 123 matrix of specimens B and L1, but only equiaxed particles, looking very similar to the properitectic ones. According to that view, if the properitectic 211 particles disseminated into the 123 powder have been rod like, those finally trapped into the 123 matrix would have been rod like to. Another remarkable point was that the size distribution of the 211particles trapped into the 123 matrix was not spread by coarsening. We suggest this hindrance of coarsening happened because the 211 particles were initially very regular in size.

3.4 Effects of platinum additions on the final 211 distribution size along the samples:

As many others [25-27] we have observed, in comparing the microstructure of specimens prepared with powders A and C which were quenched after beeing maintened 5 minutes at 1150°C, that the 211 rods were thinner and much longer in the 0.5 wt % Pt doped specimens than in the undoped ones. Moreover these particles were more numerous in sample C than in sample A, which indicates that Pt hinders the coarsening of 211 particles. In addition, it was clear that the distribution of 211 particles finally trapped into the 123 matrix was homogeneous in the undoped specimens, and very heterogeneous in the doped ones. In fact, the matrix of specimens prepared with powder C was porous and contained large areas which were precipitate free and others where the density of 211 particles was higher than the

average one of the whole sample. Due to this very large scale heterogeneity the determination of the distributions of mean diameters, area fraction and number of particles were not even attempted, since they would have been meaningless. The only relevant information was that in the colonies were they were present in sample C, 211 particles were much smaller than in sample A. Since the difference in size was smaller in similar samples quenched from the liquid state, it is suggested that when long 211 needles came closer to the solidification front on the liquid side, they became unstable and dissociated into a few smaller ones of the same shape, a point already noted by several authors [27-28].

In samples prepared from powder D which was a mixture of 123 + 211 + Pt, the effects of Pt were noticeable to. In polished sections of these specimens globules of approximately 10 µm in diameter were observed (Figure 7). They are homogeneously distributed along the bar, and it was determined by EMP analysis that they were made of a Pt containing compound (Ba 27%, Cu 13%, Pt 6%, O 52% in wt). Moreover, in the HE of the bar, blocks of approximately 100 µm in width and 150 µm in length appeared with a different contrast (Figure 8). The composition in weight of the matrix of these blocks was: Y 11%, Ba 17%, Cu 10%, Pt 5%, O 54%. As in the surrounding 123 matrix, 211 particles were disseminated in these blocks. In addition to 211 particles, samples made with powder L2 contained a mixture of globules and rods, up to 200 µm in length, of a Pt based compound, the composition of which : Ba 26%, Cu 10%, Pt 7 %, O 55% was very near from that of the globules of specimens prepared with powder D. The distribution of these globules and rods was homogeneous over the sample length . Large blocks were observed to in the HE of these specimens, the composition of their matrix being quite similar to that of the similar blocks present in samples prepared with powder D.

The other effects of the 0.5 wt % extra addition of Pt in the specimens enriched in properitectic 211 particles, which are in fact much more important, were a considerable homogeneisation of the distributions of mean diameter, area fraction and number versus distance from CE, as shown in figures 4, 5, 6, 9, 10 and 11. Moreover, it is worth to note the reduction by a factor of about 2 of the mean diameter of the 221 particles trapped into the 123 matrix of sample D with respect to sample B, and of sample L2 with respect to sample L1. The fact that Pt additions refine the 211 particles was previously noted by Varanassi et al [22], according to them and many others [29-32], two mechanisms could explain this behaviour. The first one is heterogeneous nucleation on Pt containing particles and the other one is inhibition of 211 coarsening in the peritectic liquid. We have presented above arguments showing that, in the Pt doped sample C, some 211 precipitates nucleate on Pt containing globules. Hence, there is no reason why in specimens D and L2 , 211 peritectic could not easily nucleate on the Pt containing globules. However, as soon as these nucleus

would start growing, they should disappear at the benefit of neighbouring properitectic 211 particles which are numerous and much bigger. Consequently, we think the real effect of Pt in specimens prepared with powders containing both properitectic 211 and Pt additions is on coarsening hindrance. A more pertinent evidence of this phenomenon was obtained with specimens made from powders B and D and quenched from the molten state after being held 5 min at 1150°C, in which it was observed that the distribution of 211 particles was even finer in the Pt doped sample than in the other one. Coarsening was also hindered in Pt doped specimens which have not experience peritectic melting. In fact, in samples L2, Pt addition gave rise to dispersions of 211 particles dramatically finer and more regular in size than in the undoped specimens prepared with powder L1. As expected, this regularity in size made the 211 distribution resistant to coarsening, as previously observed by Varanasi et al. [23]. On the contrary in specimens prepared with the undoped powder L1, 211 particles were considerably less numerous and regular in size and consequently their coarsening was fast [33] .

5. Conclusion

Since fine 211 distributions are essential for pinning vortices in YBaCuO and strengthen it from the mechanical view point, it is highly desirable to find a way of refining the distribution of these particles which naturally occurs in melt texturing this material. We have shown that doping of the initial pure precursor with fine 211 particles of very regular size, prepared by a so-gel process, bias the nucleation of peritectic 211 when the green body is melted and considerably hinders the coarsening of the 211 in the peritectic liquid. Extra addition of 0.5 wt % only of Pt was found to refine further, down to submicronic sizes, the size of the 211 particles finally trapped into the 123 matrix. Moreover, it was established that even finer dispersions are achieved when the precursor is a mixture of 211+ $BaCuO_2$ + CuO + Pt and does not experience the peritectic melting.

References

[1] S. Jin, G.W. Kammlott and T.H. Tiefel, T.T. Kodas and T.L. Ward, D.M. Kroeger, Physica C 181 (1993) 57.

[2] C.J. Kim, K.B. Kim, I.B. Kim, and D.Y. Won., H.C. Moon and D.S. Suhr, J. Mater.Res. 8 (1993) 699.

[3] S. Pinol, J. Fontcuberta, B. Martinez and X. Obradors, in : Applied Superconductivity, ed. H. C. Freyhardt (EUCAS'93, Gottingen, 1993) p. 377.

[4] Z.L. Wang, A. Goyal, and D.M. Kroeger, Phys. Rev. B 47 (1993) 5373.

[5] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshizuaka, and S. Tanaka, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 1479.

[6] D.F. Lee, V. Selvamanickam and K. Salama, Physica C 202 (1992) 83.

[7] S. Jin, H. Tiefel, and G.W. Kammlott, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 540.

[8] L. Durand and J. L. Pastol, Mater. Lett. 19 (1994) 291.

[9] D. F. Lee, X. Chaud and K. Salama Japan. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2411.

[10] O. Van der Biest and J. Kwarciak, J. Austr. Ceram. Soc. 27 (1992) 51.

[11] L. Durand, F. Kircher, P. Régnier, D. Chateignier, N. Pellerin, F. J. Gotor, P. Simon and P. Odier . Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 214.

[12] S. K. Kurtz, F. M. A. Carpay, J. Appl. Phys. 51(11) (1980) 5725.

[13] N. P. Louat, Acta Metall. 22 (1974) 721.

[14] C. Wagner, Z. Electrochem 65 (1961) 581.

[15] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 35 (1961) 35.

[16] Particles growth in suspensions, A. L. Smith, Academic press London and N.Y., (1973) 3.

[17] M. J. Cima, M. C. Flrmings, A. M. Figeredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody and J. S. Agerty J. Appl. Phys. 72 (1992) 179.

[18] P. G. Degenne le J; de Phys. 41, p. 783,787 (1979)

[19] Y. L. Chen, L. Zhang, H. M. Chan, and M. P. Harner. J. Mater. Res. 8-9 (1993) 2128.

[20] M. Murakami, Bulk Materials (Processing and Properties of High Tc Superconductors) ed S. Jin (Singapore: World Sientific) (1993) 213.

[21] Y. Saito J. Crystal Growth 109 (1991) 426.

[22] C. Varanasi, M. A. Black and P. J. McGinn Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 10.

[23] C. Varanasi and P.J McGinn J. Electron Mater. (1993) at press

[24] M.L. Griffith, R.T. Huffman et J.W. Halloran, J. Mater. Res., 9, 7 (1994) 1633.

[25] C. Varanasi, P. J. McGinn, V. Pavate et E.P. Kvam, Physica C 221 (1994) 46.

[26] M. Cima presentation au Workshop: "Bulk processing on Bulk Processing and Critical Current Density of High-Tc Supercondutors" Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 9 Avril 1992.

[27] C. Varanasi and P. J. McGinn, Physica C 207 (1993) 79.

[28] C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won and G.W; Hong. Mater. Letters 20 (1994) 283.

[29] N. Ogawa, I. H. Irabayashi and S. Tanaka Physica C 177 (1991) 101.

[30] N. Ogawa, M. Yoshida, I. Hirabayashi and S; Tanaka. Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) S89.

[31] M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto.and K. Sawano Japan. J. Appl. Phys. 30 (1991) L813.

[32] T. Izumi, Y. Nakamura, T. sung and Y. Shioara J. Mater. Res. 7 (1992) 801.

[33] A. J. Ardell, Acta Metall. 20 (1972) 61.

[34] L Durand Thèse Université de Paris VI December 1995

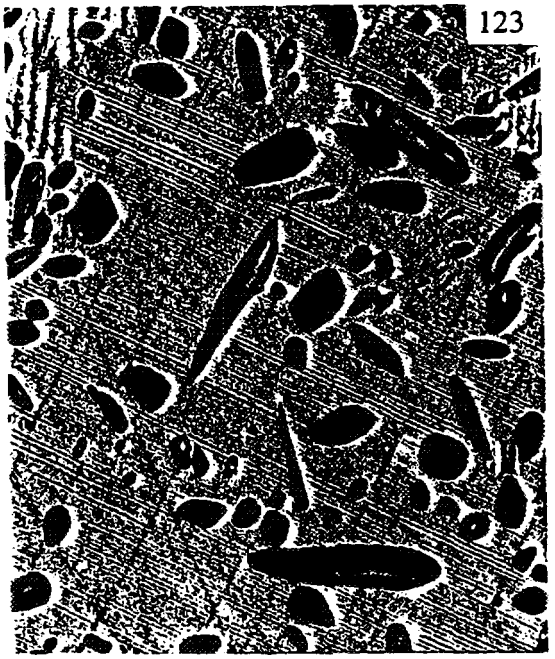


Figure 1: General morphology of 211 precipitates in a melt grown sample prepared from pure powder A

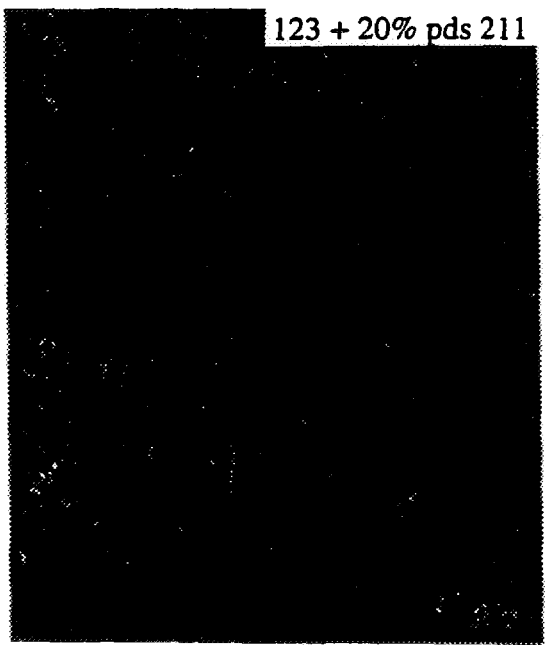


Figure 2: Spheroidal morphology of 211 precipitates in a melt grown sample prepared from 211 doped powder B.

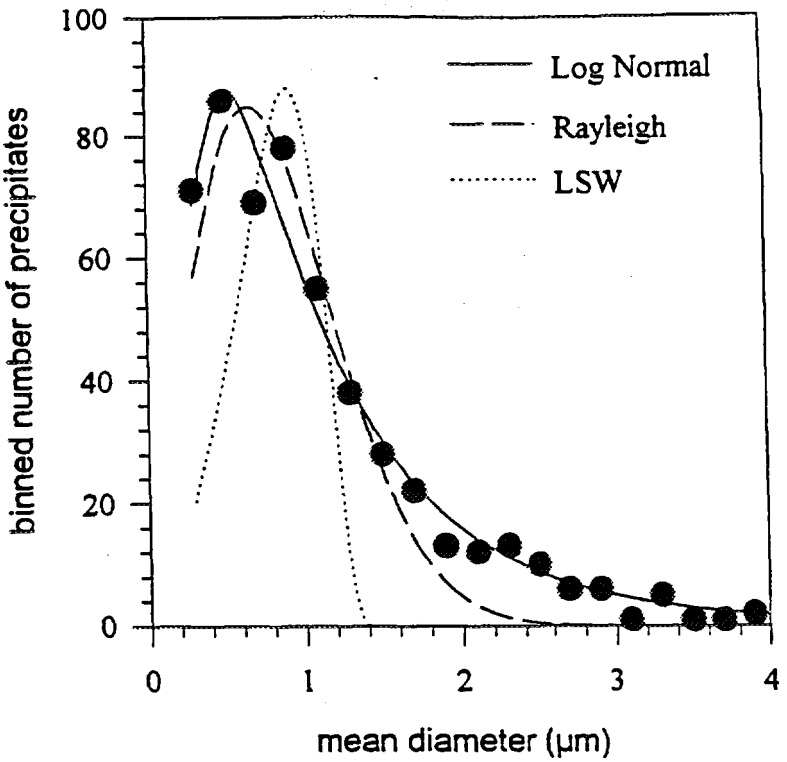


Figure 3: Typical measured size distribution of 211 particles in a sample prepared with precursor B.

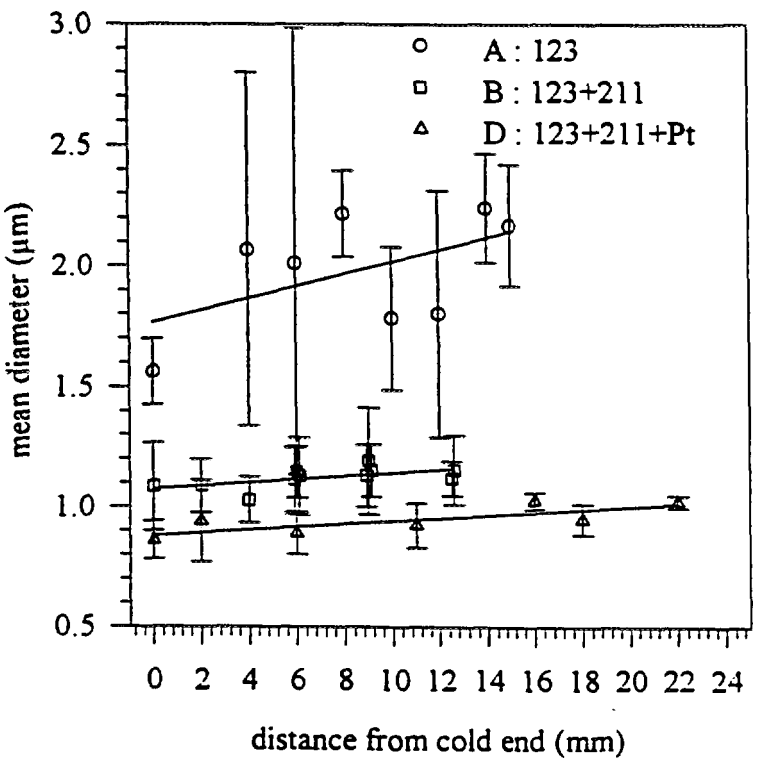


Figure 4: Mean precipitate diameters with 99% confidence limits.versus distance from the cold end of the samples.

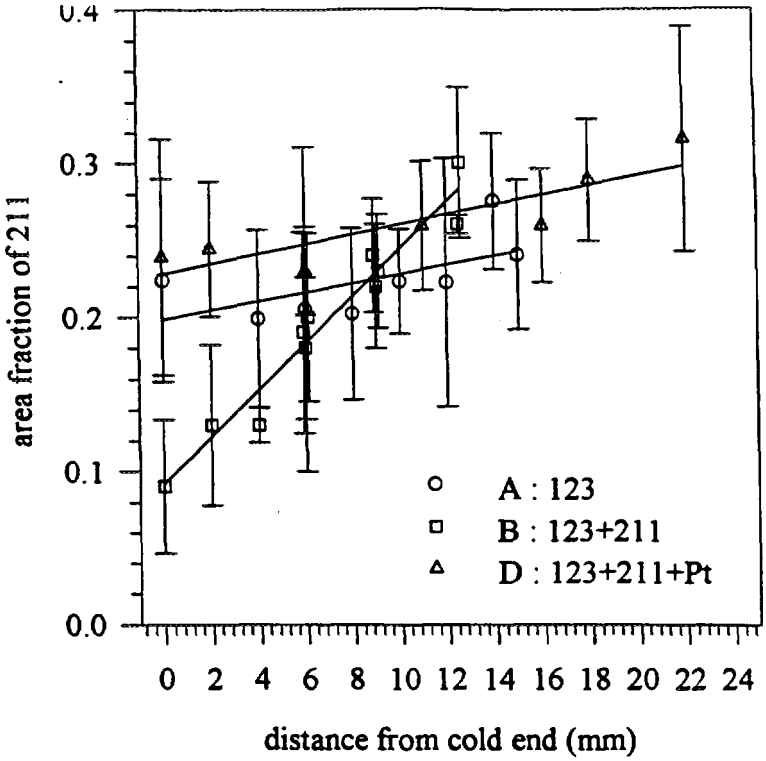


Figure 5: Area fractions of 211 with 99% confidence limits.versus distance from the cold end of the samples.

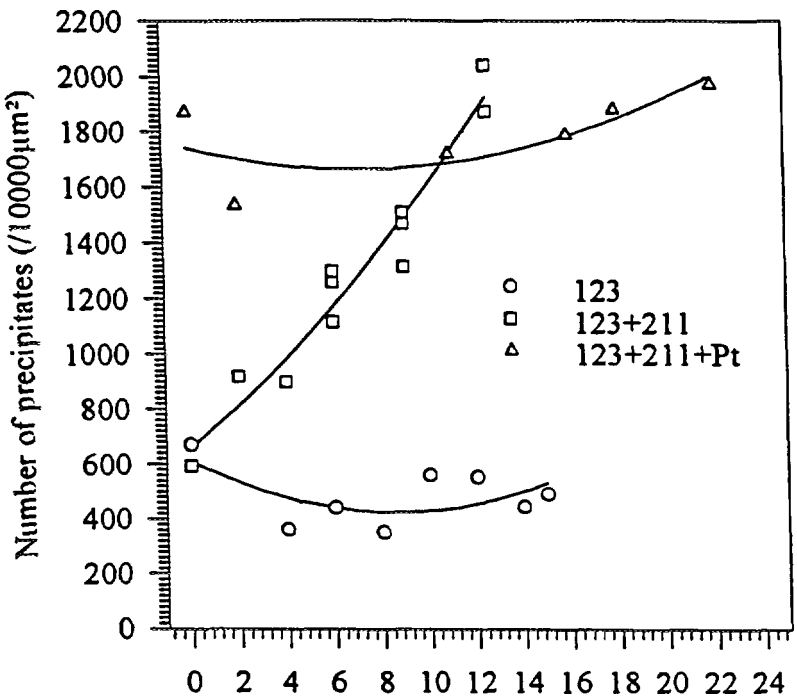


Figure 6: Numbers of 211 precipitates with 99% confidence limits.versus distance from the cold end of the samples.

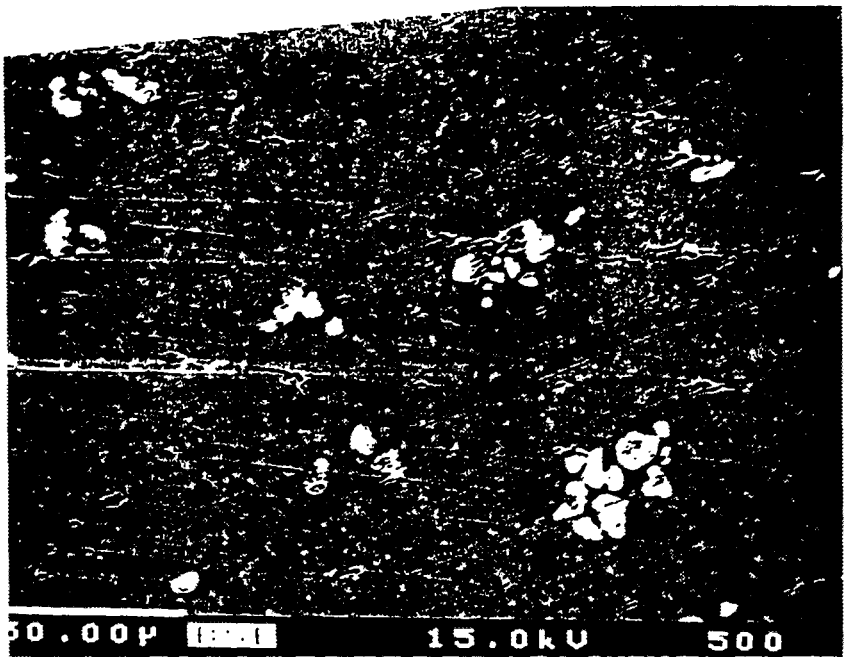


Figure 7: Pt-Cu-Ba-O globules homogeneously distributed along a sample prepared from powder D.

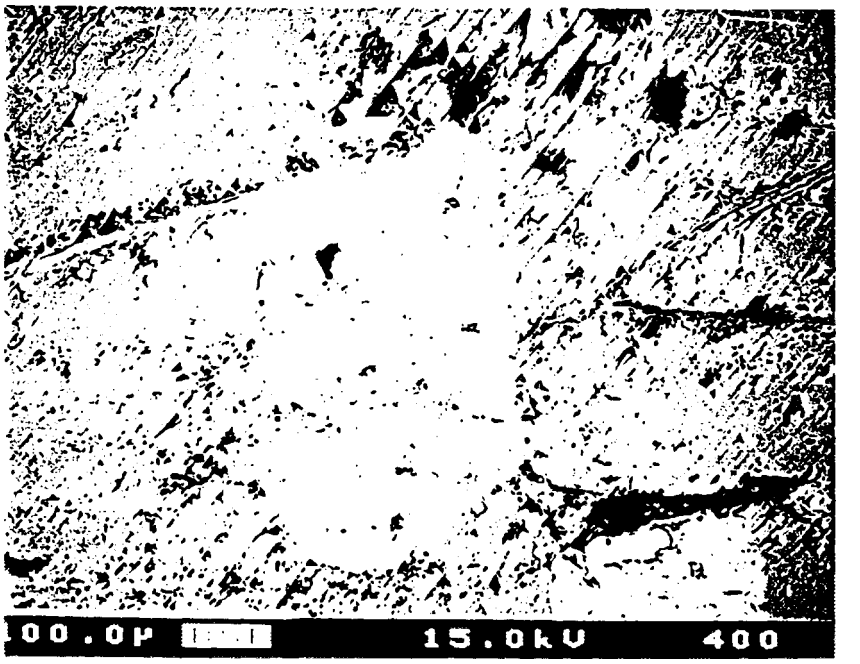


Figure 8: Pt containing block with fine 211 disseminated particles observed in sample D

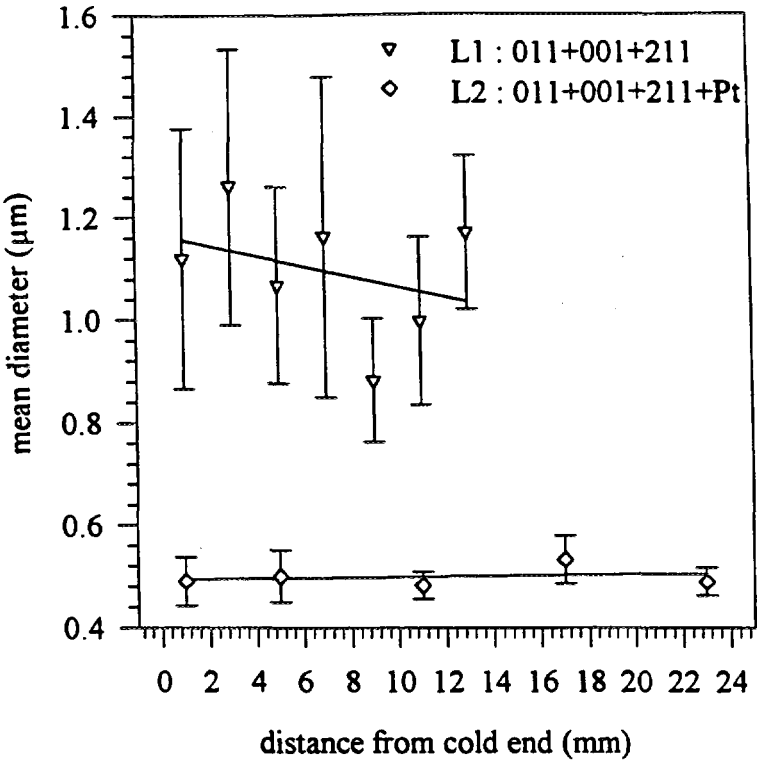


Figure 9: Mean precipitate diameters with 99% confidence limits versus distance from the cold end of the specimens L1, L2 .

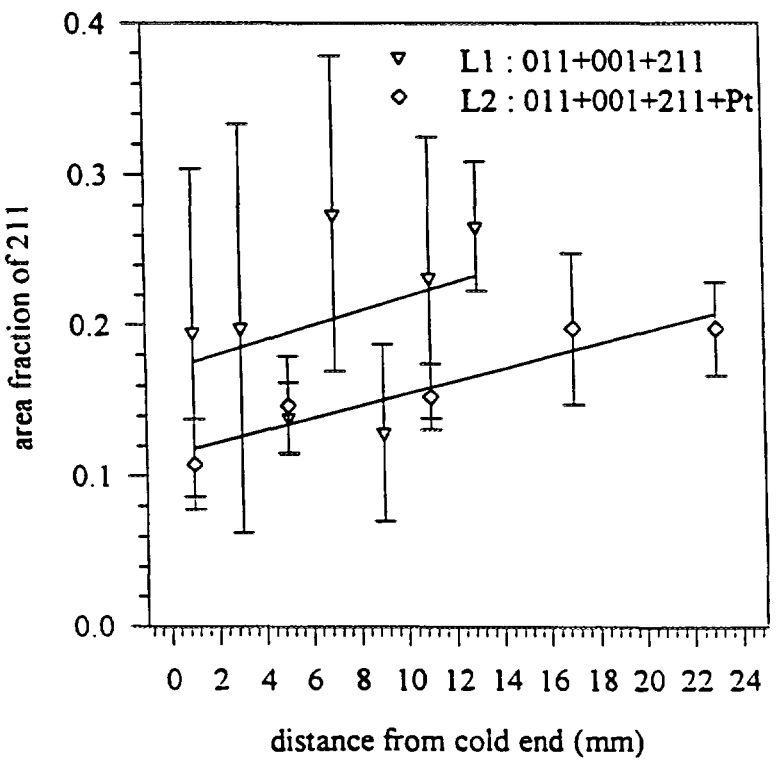


Figure 10: Area fractions of 211 with 99% confidence limits versus distance from the cold end of the specimens L1, L2 .

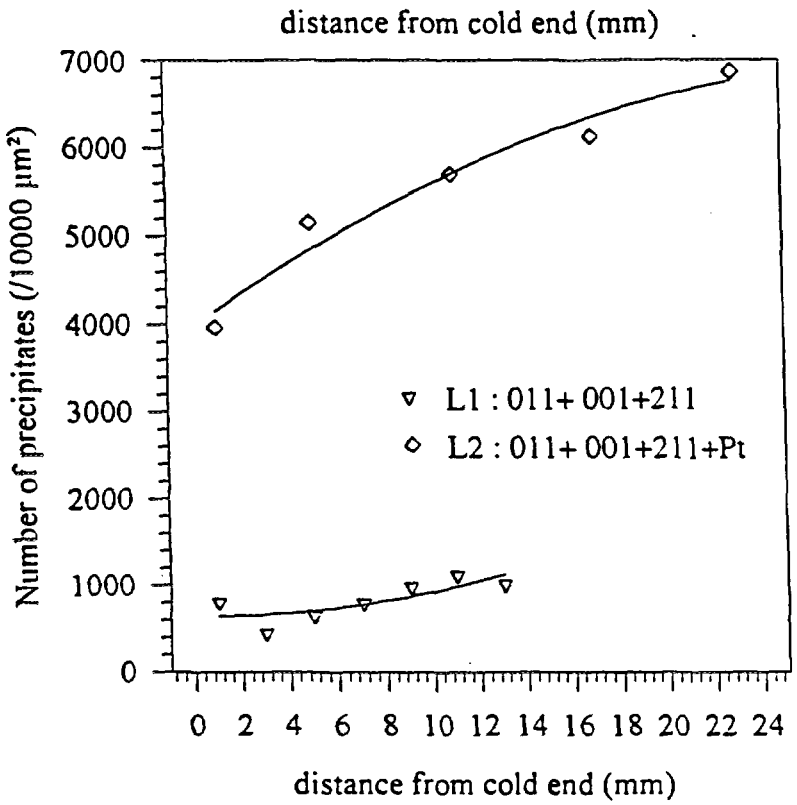


Figure 11: Number of 211 precipitates with 99% confidence limits versus distance from the cold end of the specimens L1, L2 .