



**HAL**  
open science

# Infiltration et croissance des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ texturées à structure perforée: relations microstructures et propriétés supraconductrices

Sophie Meslin

► **To cite this version:**

Sophie Meslin. Infiltration et croissance des céramiques  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  texturées à structure perforée: relations microstructures et propriétés supraconductrices. Matériaux. Université de Caen, 2006. Français. NNT: . tel-00126230

**HAL Id: tel-00126230**

**<https://theses.hal.science/tel-00126230v1>**

Submitted on 30 Jan 2007

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

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



Université de Caen / Basse Normandie  
U.F.R. de Sciences  
Laboratoire CRISMAT / ENSICAEN  
Ecole doctorale SIMEM

---



## THESE

*Présentée par*

**Sophie MESLIN**

*Pour l'obtention du titre de*

**Docteur de l'Université de Caen**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

(Arrêté du 7 août 2006)

---

# **Infiltration et croissance des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturées à structure perforée : relations microstructures et propriétés supraconductrices**

---

Thèse soutenue le 20 septembre 2006

### **Jury :**

#### **Rapporteurs :**

Mme I. Monot-Laffez  
M. P. Odier

Professeur IUT Blois  
Directeur de Recherches CNRS Grenoble

#### **Examineurs :**

M. D. Chateigner  
M. J.G. Noudem  
M. B. Raveau

Professeur CRISMAT/Caen  
Maître de conférences CRISMAT / Caen  
Professeur CRISMAT / Caen

<b>Introduction générale</b> .....	5
<b>CHAPITRE I- GENERALITES</b> .....	8
<b>Introduction</b> .....	8
I. Généralités sur les supraconducteurs.....	8
A. Bref historique de la supraconductivité.....	8
B. L'état supraconducteur : grandeurs caractéristiques .....	10
1. L'état supraconducteur .....	10
2. Les deux types de supraconducteurs.....	12
C. Densité de courant critique.....	15
1. Le piégeage des vortex .....	15
2. Le modèle du champ critique.....	16
D. La force de lévitation .....	17
E. Les applications potentielles .....	19
II. L'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	25
A. Structure cristallographique .....	25
B. Propriétés supraconductrices.....	27
C. Diagramme de phases .....	29
D. Croissance cristalline .....	31
<b>Conclusion</b> .....	33
<b>Références bibliographiques</b> .....	34
<b>CHAPITRE II- METHODES DE TEXTURATION ET DE</b>	
<b>CARACTERISATION</b> .....	37
<b>Introduction</b> .....	37
I. Le principe de la texturation.....	37
II. La méthode "Top Seeding Melt Texturation Growth".....	39
A. Principe .....	39
B. Elaboration des échantillons .....	41
1. Mise en forme des matériaux.....	41
2. Choix du germe.....	42
3. Traitements thermiques .....	44
C. Limitations de ce procédé .....	47
III. La méthode d'infiltration et croissance .....	48
A. Principe .....	48
B. Protocole expérimental.....	49
1. Préparation des échantillons .....	49
2. Traitements thermiques .....	51
IV. Perforation avant texturation .....	54
V. Techniques de caractérisation.....	56
A. Analyses microstructurales .....	56

1.	Microscopie optique en lumière polarisée .....	56
2.	Microscopie électronique à balayage.....	58
B.	Analyse de la texture.....	60
1.	Diffraction de neutrons et analyse combinée par diffraction de rayonnements.....	60
2.	EBSD.....	62
C.	Etude des propriétés magnétiques.....	63
1.	Cartographie de champ piégé .....	63
2.	Force de lévitation .....	66
3.	Magnétomètre à Squid.....	67
4.	Caractérisations électriques .....	70
	<b>Conclusion</b> .....	72
	<b>Références bibliographiques</b> .....	73
<b>CHAPITRE III- OPTIMISATION DE LA METHODE D'INFILTRATION</b>		
<b>ET CROISSANCE</b> .....		
	<b>Introduction</b> .....	76
I.	Mécanisme d'infiltration .....	76
A.	Compréhension du mécanisme .....	76
B.	Problèmes rencontrés lors de l'élaboration des échantillons .....	83
C.	Conclusion .....	86
II.	Choix de la configuration : gravité ou capillarité ? .....	88
A.	Préparation des échantillons.....	88
B.	Caractérisation des échantillons.....	88
III.	Mise en forme de la phase « réservoir » $Y_2BaCuO_5$ -Y211 .....	93
A.	Effet de la pression de mise en forme .....	93
1.	Préparation des échantillons .....	93
2.	Analyse des résultats.....	94
B.	Effet du type de poudre Y211 .....	95
IV.	Effet de la phase « source » $Ba_3Cu_5O_8$ .....	97
A.	Variation de la composition de la phase source .....	97
B.	Choix des quantités de phase respective .....	100
C.	Différents volumes de phase source.....	101
V.	Comparaison avec le procédé conventionnel .....	104
A.	Retrait.....	104
B.	Porosité.....	106
C.	Microstructures .....	107
D.	Qualité de la texture .....	108
E.	Propriétés supraconductrices.....	110
VI.	Influence de la taille initiale des particules de Y211 .....	114
A.	Choix de la composition (nature de Y211, taux de platine).....	114
1.	Elaboration d'échantillons à partir de la poudre Y211 (Nexans) .....	114
2.	Préparation de fines particules Y211 .....	116
B.	Caractérisation des échantillons .....	119
1.	Microstructures .....	119

2. Propriétés supraconductrices .....	125
<b>Conclusion</b> .....	135
<b>Références bibliographiques</b> .....	137
<b>CHAPITRE IV- MISE EN FORME DES CERAMIQUES</b>	
<b>SUPRACONDUCTRICES Y123 TEXTUREES AVEC UN RESEAU</b>	
<b>ARTIFICIEL DE TROUS : « MATERIAUX À PAROIS MINCES » .....</b>	<b>139</b>
<b>Introduction</b> .....	139
I. Elaboration des échantillons .....	141
II. Analyse des résultats .....	143
A. Etude préliminaire sur le refroidissement .....	143
B. Caractérisations microstructurales .....	143
C. Analyse de la texture .....	147
D. Propriétés supraconductrices .....	152
1. Cartographie de champ piégé .....	152
2. Force de lévitation .....	156
3. Mesures de Tc et Jc .....	157
III. Influence de la taille et de la densité des trous .....	159
A. Différentes tailles des trous .....	159
B. Différentes densités de trous .....	161
IV. Influence de la durée du recuit .....	163
V. Elaboration d'échantillons perforés à partir de la méthode d'infiltration et croissance .....	169
A. Préparation .....	169
B. Résultats .....	171
1. Microstructures .....	171
2. Textures .....	173
3. Propriétés supraconductrices .....	174
VI. Mise en forme: applications potentielles .....	176
A. Méandre pour FCL « Fault Current limiter » .....	176
B. Imprégnation de monolithes perforés .....	177
1. Protocole expérimental et choix des liants .....	178
2. Résultats .....	179
<b>Conclusion</b> .....	182
<b>Références bibliographiques</b> .....	183
<b>Conclusion générale</b> .....	184
<b>Annexes</b> .....	188

## Introduction générale

C'est en 1911 que la supraconductivité a été découverte par K. Onnes sur un échantillon de mercure refroidi à l'azote liquide. Ce phénomène qui se manifeste à très basse température se caractérise par une chute brutale de la résistance électrique du matériau. Il a fallu attendre 1986 pour voir apparaître les supraconducteurs à haute température critique (SHTc) à bases d'oxydes de cuivre. Cette découverte a ouvert de nouvelles perspectives telle qu'une cryogénie simplifiée à moindre coût grâce au remplacement de l'hélium par l'azote liquide. Depuis de nombreuses recherches ont été entreprises visant à obtenir des supraconducteurs avec des températures critiques de plus en plus élevées. De nombreux efforts ont permis d'atteindre la température critique la plus élevée obtenue de nos jours égale à 166 K sous très haute pression pour un composé de cuprate supraconducteur au mercure.

Parmi ces SHTc, l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) qui possède une  $T_c$  de 92 K a éveillé à sa découverte un grand enthousiasme et est la source de nombreux travaux. La chimie de ce matériau est relativement simple. Grâce à ses bonnes propriétés supraconductrices à la température de l'azote liquide (77 K) il semble être le plus prometteur pour les applications sous champ magnétique. De nombreuses études portent sur l'élaboration et la mise en forme de ce composé sous forme massifs et de rubans « coated conductors ». Le courant circulant préférentiellement le long des plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  de la structure cristallographique, il est nécessaire de texturer ce matériau. Il s'agit d'induire une orientation cristallographique préférentielle du matériau, voire de former un monodomaine.

L'objectif du travail présenté dans cette thèse est d'améliorer les qualités de la céramique supraconductrice à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en vue des applications en courant fort. Ce travail, portant sur l'élaboration des céramiques supraconductrices (YBCO) a été mené suivant deux directions :

- l'optimisation d'une nouvelle méthode de texturation par infiltration-croissance et
- le développement de matériaux texturés à parois minces (réseau de trous artificiellement élaborés).

Il s'agit de mettre en forme des matériaux massifs YBCO performants pouvant satisfaire aux différentes applications en cours de développement (limiteurs de courant, volants d'inertie ou paliers magnétiques, amenées de courant...).

Le chapitre I rappelle dans une première partie les généralités sur le phénomène de la supraconductivité tels que un bref historique, la description de l'état supraconducteur, les types de supraconducteur ainsi que les applications potentielles. La seconde partie de ce chapitre concerne les caractéristiques de l'oxyde supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , par exemple sa structure cristallographique et ses propriétés supraconductrices.

Le principe de la texturation est décrit dans le chapitre II ainsi que les processus de synthèse utilisés. La technique conventionnelle utilisée pour la préparation de Y123 est la méthode de texturation par croissance assistée par un germe ou Top Seed Melt Texturing Growth (TSMTG) qui consiste à fondre le matériau puis à le texturer par solidification à partir d'un germe. Malgré les performances des échantillons élaborés, ce procédé possède quelques limites. En effet, les échantillons massifs élaborés par cette méthode sont difficiles à oxygéner et présentent parfois des fissures et des porosités. En réponse à ses problèmes, un nouveau procédé a été étudié, la méthode d'infiltration-croissance dont le principe est présenté dans ce chapitre. Parallèlement, l'intérêt de la nouvelle mise en forme « matériaux à parois minces » est présenté. La seconde partie de ce chapitre expose les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le chapitre III fait l'objet de l'étude sur l'optimisation du procédé d'infiltration et croissance. Par rapport à la méthode conventionnelle TSMTG, le procédé d'infiltration et croissance permet :

- de conserver la forme initiale du matériau car il y a moins de retrait au cours de l'élaboration,
- d'obtenir des échantillons avec moins de macro et microfissures,
- une distribution homogène et fine des particules  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) sans ajout de dopants tels que  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$  etc...

Le premier objectif de ce travail a été de comprendre le mécanisme d'infiltration. Après avoir déterminé la meilleure configuration (infiltration par capillarité ou par gravité) à adopter, nous avons étudié la mise en forme de la phase « réservoir » Y211 puis l'effet de la phase « source »  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  (Y035). Les performances des échantillons obtenus grâce au procédé optimisé ont pu être comparées à celles des échantillons élaborés par le procédé conventionnel (TSMTG). Enfin, une étude a été effectuée sur l'influence de la taille initiale des particules Y211 sur les propriétés microstructurales et supraconductrices des échantillons élaborés par infiltration et croissance.

Au cours du chapitre IV, des échantillons « perforés » ont été élaborés grâce au procédé conventionnel et à la méthode d'infiltration-croissance. Nous avons obtenu des monolithes texturés présentant un réseau artificiel de trous traversant l'épaisseur du matériau. Les caractérisations de la microstructure, de la texture et des propriétés supraconductrices ont été effectuées. L'influence de la taille et la densité des trous formés ainsi que l'effet de la durée du recuit sous oxygène sur les performances des matériaux ont été explorés. Grâce à cette nouvelle structure/géométrie (matériaux à parois minces), quelques applications sont envisageables, telles que la réalisation des éléments (méandres ou anneaux) pour la limitation de courant et l'imprégnation des monolithes « perforés » afin d'améliorer les propriétés mécaniques utiles pour les applications de lévitation et de fort champ magnétique piégé.

# CHAPITRE I- GENERALITES

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu général sur la supraconductivité. Après un bref historique, les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques sont énoncées ainsi que les applications potentielles des matériaux supraconducteurs. La seconde partie présente la structure cristallographique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ses propriétés supraconductrices, ainsi que le diagramme de phases  $\text{BaO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  nécessaire pour comprendre le mécanisme des procédés d'élaboration de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

## I. Généralités sur les supraconducteurs

### A. *Bref historique de la supraconductivité*

En 1911, le physicien néerlandais Heike Kamerlingh-Onnes [1] a découvert, en refroidissant le mercure en dessous de 4.11 K, que sa résistance électrique chute brutalement à une valeur extrêmement faible: il devient **supraconducteur**. Il s'agit de la première observation de la supraconductivité.

Par ailleurs, alors qu'un conducteur normal se laisse pénétrer par le flux magnétique, ce dernier en est exclu lorsque le matériau en question devient supraconducteur. Cette propriété découverte en 1933 porte le nom **d'effet Meissner-Ochsenfeld** [2]. Elle est à l'origine de la lévitation magnétique observée quand un aimant est placé au-dessus d'un supraconducteur refroidi à une température inférieure à sa température critique ( $T_c$ ). C'est en 1957 qu'un modèle mis en place par John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer permet de décrire le phénomène de supraconduction au niveau microscopique. Cette théorie, nommée **la théorie BCS** leur vaut de recevoir le prix Nobel en 1973. En 1986, Berdnorz et Müller [3] observent pour la première fois la supraconduction à 35 K dans un oxyde, le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ , synthétisé à Caen par C. Michel et B. Raveau [4]. Quelques mois plus tard, grâce à la découverte du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [5] avec une  $T_c = 92$  K, un grand pas est franchi

puisque dans les systèmes de réfrigération, l'hélium liquide peut être remplacé par l'azote liquide, moins cher et plus facile à manipuler. Nous parlons alors de supraconducteurs à haute température critique (SHT<sub>c</sub>). Depuis, la synthèse des composés au bismuth Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> [6] et Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> [7] a fait progresser la température critique à 85 K puis 110 K. Les composés au thallium Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> et au mercure Hg<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> détiennent jusqu'à présent le record de température critique sous pression atmosphérique avec des T<sub>c</sub> de 125 K et de 135 K respectivement. Sous hautes pressions (23 GPa) les T<sub>c</sub> augmentent jusqu'à 166 K [8] dans ce dernier matériau.

Plus récemment, les recherches engagées dans ce domaine ont conduit à de nouvelles découvertes telles les composés: borure de magnésium MgB<sub>2</sub> [9] (T<sub>c</sub> ≈ 40 K) et le composé Na<sub>0,3</sub>CoO<sub>2</sub> · 1.4H<sub>2</sub>O (T<sub>c</sub> ≈ 5 K) [10].

La Figure 1 montre les progrès réalisés sur les températures critiques depuis le début du siècle dernier.

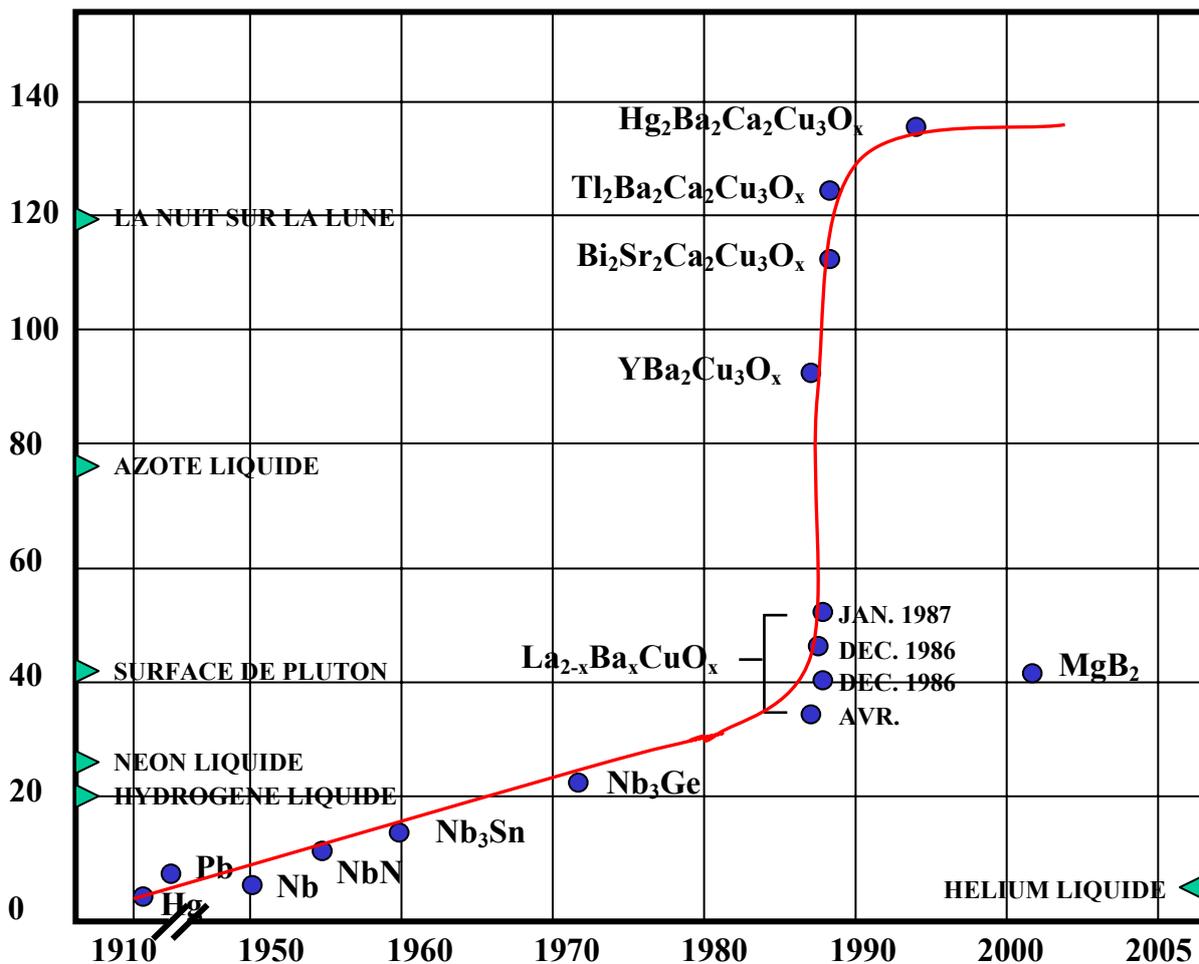
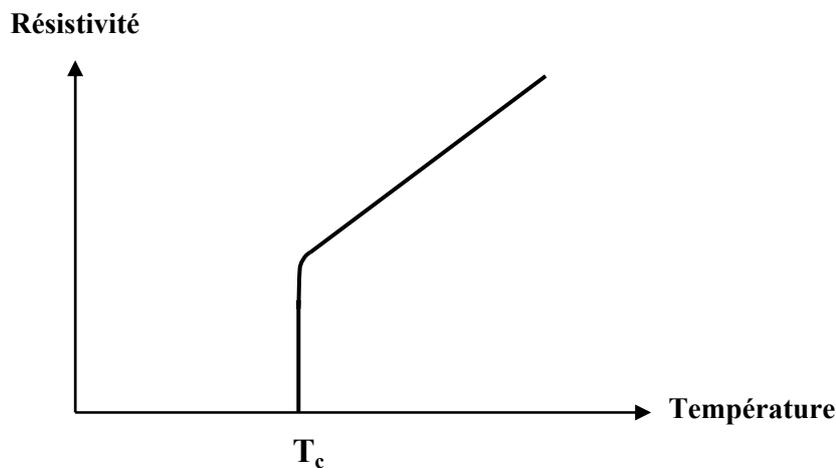


Figure 1 : Evolution des températures critiques de 1911 à nos jours [11].

## B. L'état supraconducteur : grandeurs caractéristiques

### 1. L'état supraconducteur

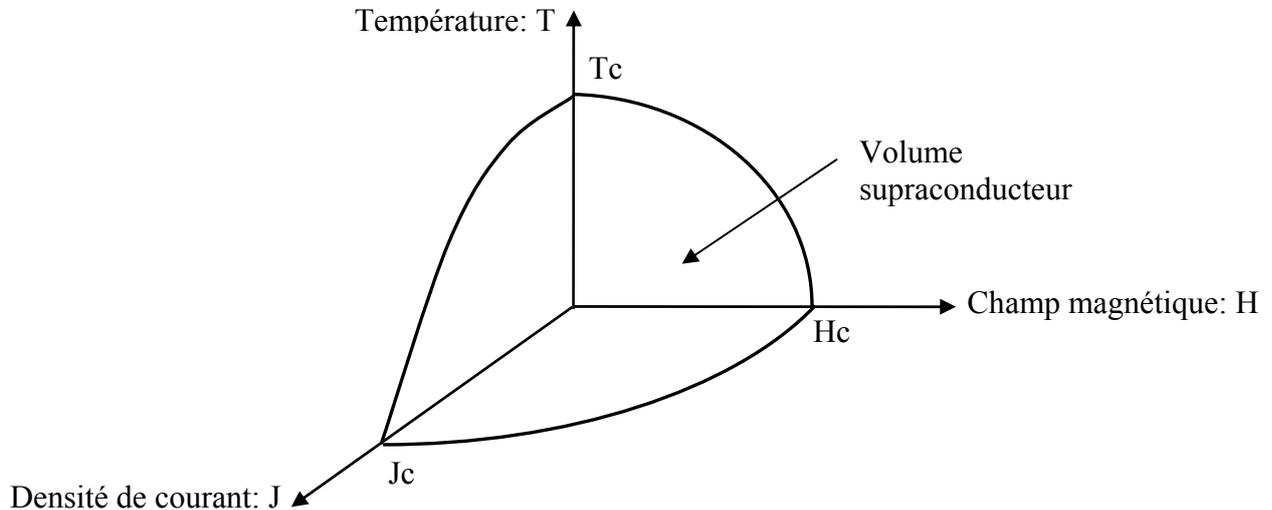
Les **supraconducteurs** se caractérisent par une chute brutale de leur résistivité qui devient nulle en dessous d'une certaine température appelée température critique,  $T_c$ . Aux températures ordinaires, les métaux purs présentent une certaine résistance au flux des électrons, due à la vibration des atomes. Mais au fur et à mesure que la température diminue, ces atomes vibrent de moins en moins. La résistance baisse lentement jusqu'à s'annuler dans les métaux purs lorsque la température atteint le zéro absolu. Dans le cas des supraconducteurs, la résistance décroît jusqu'à la température critique ( $T_c > 0$  K) où elle tombe à zéro. Ainsi les courants électriques circulent dans les matériaux supraconducteurs parfaits sans aucune perte d'énergie. Un courant peut ainsi circuler indéfiniment dans un circuit supraconducteur à condition de maintenir celui-ci en dessous de sa température critique. La figure 2 illustre la chute de la résistivité à la température critique.



*Figure 2: Courbe typique de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur.*

L'état supraconducteur disparaît lorsque la température devient supérieure à la température critique  $T_c$ , mais aussi à partir d'une valeur critique d'un champ magnétique appliqué,  $H_c$ , ou de celle d'une densité de courant critique,  $J_c$ , traversant le matériau supraconducteur. Ces trois grandeurs « critiques » interdépendantes permettent de délimiter une « surface critique » au-delà de laquelle le matériau devient normal (Figure 3).

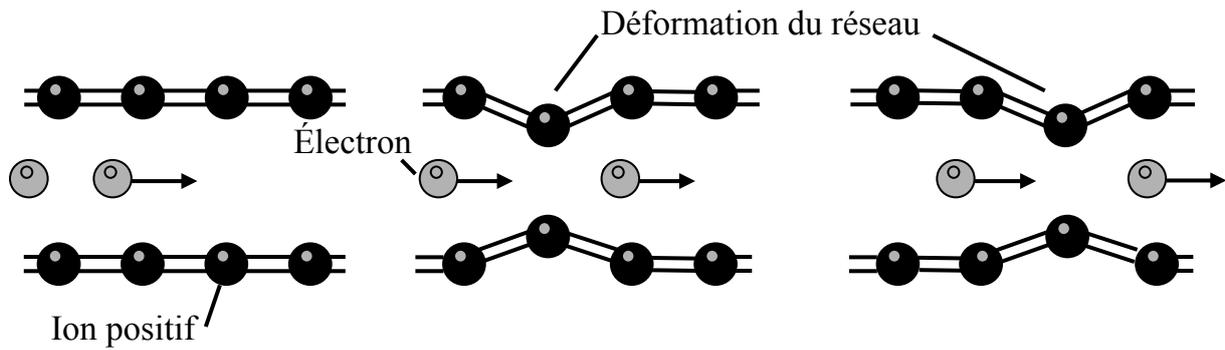
La résistivité du supraconducteur en dessous de  $T_c$  s'annule d'une part lorsque la densité de courant devient inférieure à la densité de courant critique  $J_c$  et d'autre part lorsque le champ magnétique appliqué est inférieur à  $H_c$ .



**Figure 3 : Domaine d'existence de la supraconductivité, dépendance  $H_c$ - $J_c$ - $T_c$ .**

Une des caractéristiques fondamentales d'un supraconducteur est sa capacité à expulser les lignes de champ magnétique, ceci est appelé « l'effet Meissner ». Lorsque l'on abaisse la température d'un matériau supraconducteur en dessous de sa température critique, celui-ci crée un champ magnétique s'opposant à celui d'un aimant permanent. Nous parlons alors de diamagnétisme parfait et la relation entre l'induction magnétique  $\vec{B}$ , l'aimantation  $\vec{M}$  et le champ appliqué  $\vec{H}$  est alors :  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = 0$  d'où  $\vec{H} = -\vec{M}$ ,  $\mu_0$  étant la perméabilité du vide.

Ces propriétés supraconductrices peuvent être expliquées par la **théorie dite BCS**, formulée par Bardeen, Cooper et Schrieffer. D'après cette théorie, schématisée sur la Figure 4, le passage d'un électron déforme un réseau constitué d'ions positifs. Ceci crée une zone locale électriquement positive qui persiste compte tenu de la grande inertie des ions. Cette zone attire un autre électron qui se trouve apparié indirectement au précédent. L'ensemble se nomme « paire de Cooper ». Ces paires forment des bosons qui peuvent être en grand nombre dans le même état d'énergie, correspondant à l'énergie la plus basse. Par conséquent elles ne peuvent pas dissiper d'énergie et se déplacent sans résistance. Un courant électrique peut donc circuler presque indéfiniment dans le matériau.



*Figure 4 : Réarrangement des atomes dans un supraconducteur.*

## 2. Les deux types de supraconducteurs

En 1935 les frères London [12] présentèrent une explication de l'effet Meissner en appliquant les équations de Maxwell aux électrons de supraconduction. Le champ magnétique appliqué  $\vec{H}$  décroît à l'intérieur du supraconducteur de façon exponentielle avec la distance, suivant la formule (à une dimension):

$$H(x) = H(0)e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$$

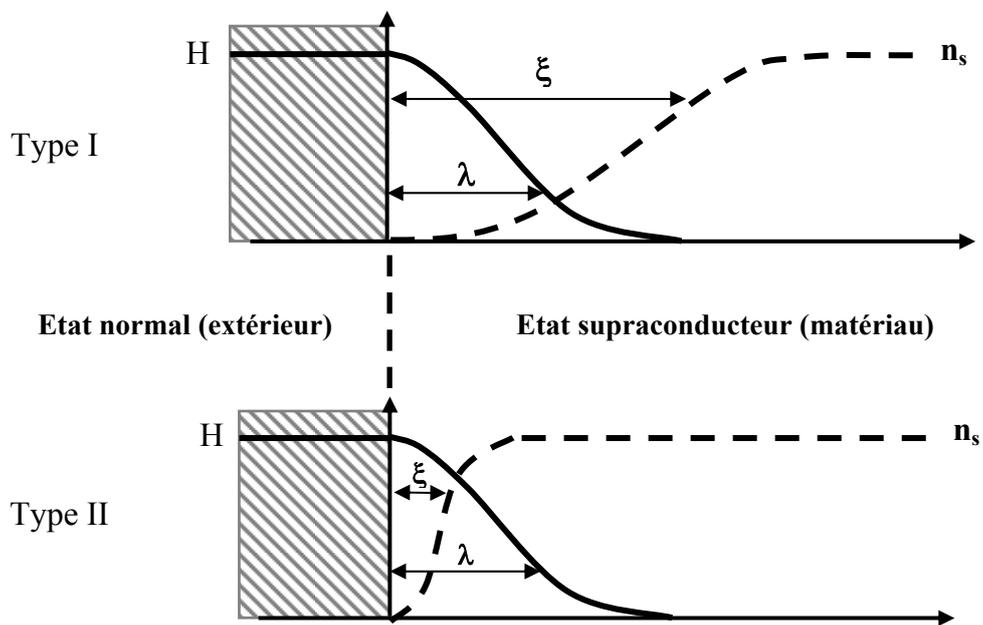
Le matériau est donc diamagnétique excepté dans une fine couche en surface d'épaisseur caractéristique  $\lambda_L$ , dite longueur de pénétration de London.

La description thermodynamique des physiciens soviétiques Ginzburg et Landau [13] (1950) conduit au calcul d'une autre longueur caractéristique,  $\xi$ , qui définit l'épaisseur sur laquelle disparaît progressivement la supraconductivité au voisinage d'une surface, ou d'une interface avec un matériau non supraconducteur. Soit la distance sur laquelle la densité d'électrons supraconducteurs  $n_s$  passe de sa valeur maximale (état supraconducteur) à 0 (état normal). Cette longueur est nommée longueur de cohérence. A partir des deux paramètres  $\lambda_L$  et  $\xi$  nous pouvons classer les supraconducteurs en deux classes dont les comportements magnétiques sont très différents:

si  $\lambda_L < \xi/\sqrt{2}$  le supraconducteur est dit de type I.

si  $\lambda_L > \xi/\sqrt{2}$  alors il est dit de type II.

Ce classement fait intervenir, par l'intermédiaire du rapport  $\lambda_L/\xi$ , l'énergie de surface. Celle-ci provient du fait que l'énergie magnétique (qui varie en fonction de H, donc de  $\lambda(T)$ ) et l'énergie de mise en ordre électronique (associée à  $\xi(T)$ ) ne se compensent pas totalement au niveau de la zone d'interface état supraconducteur - état normal. Si l'énergie de surface est positive, la coexistence des phases normales et supraconductrices n'est pas favorisée: nous avons un supraconducteur de type I; au contraire une énergie de surface négative favorise cette coexistence: nous avons un supraconducteur de type II. La Figure 5 représente les variations du champ magnétique H et de la densité de superélectrons  $n_s$  au voisinage de la surface du matériau.



**Figure 5 : Allure des variations du champ magnétique et de la densité de superélectrons au voisinage de la surface du matériau.**

Lorsqu'un supraconducteur de type II est refroidi en dessous de sa température critique le flux commence à pénétrer dans l'échantillon pour un champ  $H_{c1}$  inférieur au champ critique thermodynamique  $H_c$ . L'échantillon est, entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , dans un état mixte (Figure 6) et il conserve des propriétés électriques supraconductrices jusqu'à  $H_{c2}$ . Au-dessus de  $H_{c2}$  l'échantillon est un conducteur normal à tous points de vue, sauf pour d'éventuels effets de surface. L'état mixte, est un état où la matière supraconductrice est pénétrée par des zones normales, contenant chacune exactement un quantum de flux magnétique ( $\Phi_0 = h/2e = 2.10^{-5}$  Weber), entourées par des boucles de supercourants. Ces zones normales et les courants tourbillonnants sont nommés vortex.

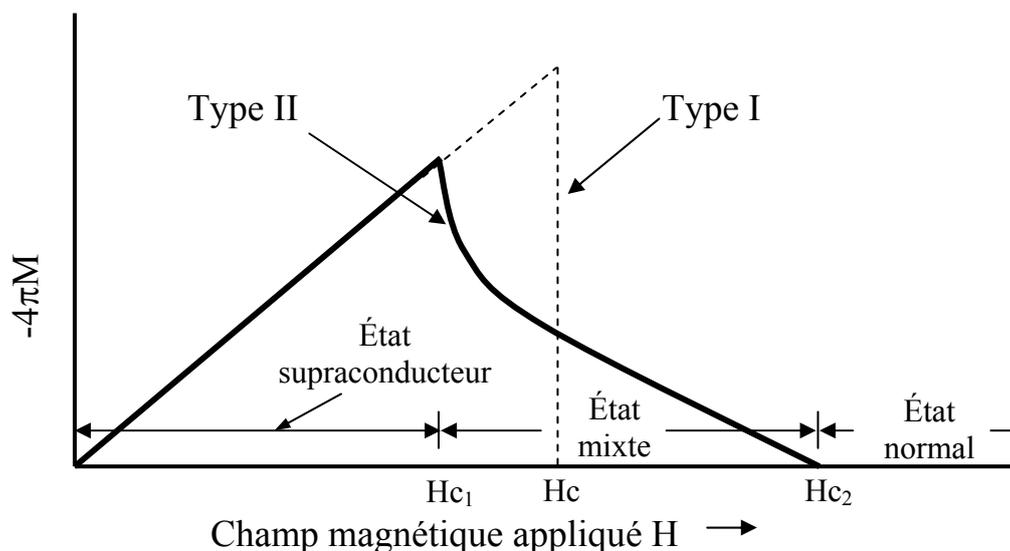


Figure 6 : Courbe d'aimantation supraconductrice en fonction du champ pour un supraconducteur de type I (pointillé) et de type II (continu).

Le tableau ci-après représente quelques exemples des deux types de supraconducteurs et les valeurs correspondantes des paramètres critiques  $T_c$  et  $H_c$ ,  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  [14, 15].

Type	Matériaux	$T_c$ (K)	$H_c$ (0K) ( $10^{-4}T$ )	
Type I	Al	1.18	99	
	Sn	3.72	306	
	Pb	7.18	803	
			$H_{c1}$ (4.2 K) (T)	$H_{c2}$ (4.2 K) (T)
Type II	Nb	9.25	0.01 250	0.26
	NbTi	8.5 – 10	-	15
	Nb <sub>3</sub> Sn	18	-	23
	V <sub>3</sub> Si	17	-	24
	Nb <sub>3</sub> Ge	23.4	-	38
	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	15	-	60
Type II à haute température critique			$H_{c2}^{ab}$ (T)	$H_{c2}^c$ (T)
	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	92	150	40
	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110	250	30

Tableau 1 : Caractéristiques critiques intrinsèques de quelques matériaux supraconducteurs conventionnels.

## C. *Densité de courant critique*

### 1. Le piégeage des vortex

Dans l'état mixte, un vortex isolé en présence d'une densité de courant  $\vec{J}$  est soumis à une force de Lorentz par unité de volume :  $\vec{f}_L = \vec{J} \wedge \vec{\Phi}_0$ , où  $\Phi_0$  représente le flux d'un vortex.

Dès lors, le réseau de vortex est soumis à une densité de force par unité de volume :

$$\vec{F} = \vec{J} \wedge n \vec{\Phi}_0 = \vec{J} \wedge \vec{H}$$

où  $n$  est le nombre de vortex par unité de volume. Cette force peut mettre en mouvement le réseau de vortex. Si ces derniers peuvent se déplacer librement, à l'état mixte, un courant ne peut circuler sans dissipation d'énergie, et des pertes résistives apparaissent. Ces pertes seront d'autant plus faibles que les vortex resteront bien « ancrés » dans le supraconducteur. La présence de défauts (lacunes, mâcles, dislocations, joints de grains, inclusions...) au sein du matériau permet l'ancrage des vortex et la disparition partielle de ces pertes. Les défauts sont constitués de zones normales ou de zones pour lesquelles la supraconductivité est affaiblie. Si le cœur d'un vortex coïncide avec un défaut, alors l'énergie du système est abaissée. Le vortex est alors piégé ou ancré, et pour le déloger, il faut fournir une force supérieure à la force d'ancrage. Comme les vortex se repoussent fortement, c'est le mouvement du réseau entier qui est affecté par l'ancrage d'un seul vortex. Ainsi, les forces d'ancrage sont une résultante macroscopique de l'ensemble des défauts microscopiques. Plus les forces d'ancrage sont grandes, plus les vortex sont immobilisés et difficiles à mettre en mouvement. La densité de courant critique est celle qui crée une densité de force de Lorentz  $\vec{J}_c \wedge \vec{H}$  égale à la densité de force d'ancrage des vortex par unité de volume  $\vec{F}_A$ .

De ce fait, il apparaît possible d'augmenter la densité de courant critique en augmentant les forces d'ancrage des vortex. La solution est d'accroître le nombre de défauts par unité de longueur de flux, et donc d'élaborer des matériaux ayant un grand nombre de défauts pouvant piéger les vortex.

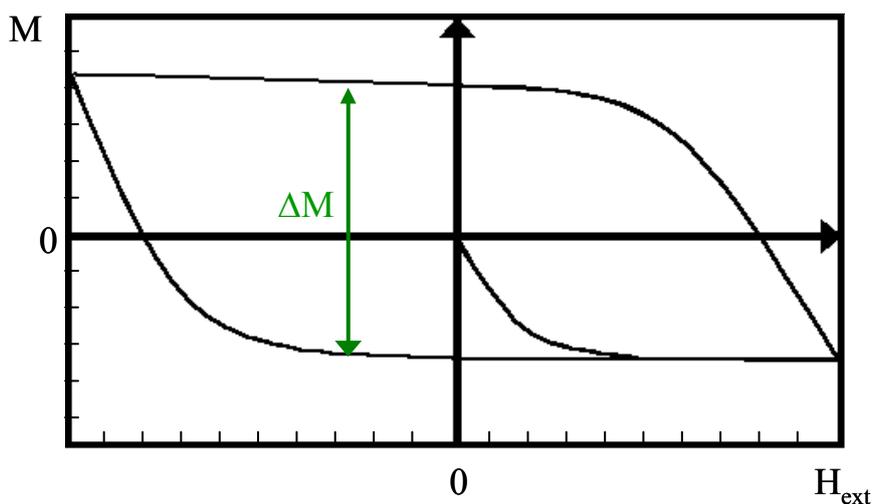
## 2. Le modèle de l'état critique

Lorsqu'un matériau supraconducteur est plongé dans un champ magnétique alternatif, nous pouvons observer une hystérèse de l'aimantation. Cette particularité est justifiée par l'existence d'un état critique à la surface du matériau. Le plus simple des modèles traduisant cet état critique a été proposé par Bean [16] et stipule que la densité de courant à l'intérieur du supraconducteur est soit nulle, soit égale à la densité de courant critique. Dans ce modèle, la densité de courant critique est considérée indépendante du champ magnétique appliqué. La Figure 7 représente le schéma d'une boucle d'hystérésis d'après le modèle de Bean.

Expérimentalement cette hypothèse est irréalisable, Gyorgy et al. [17] ont alors proposé une version étendue du modèle de Bean qui, appliquée à un petit échantillon de supraconducteur de forme anisotrope rectangulaire et de dimensions  $a \times b$  (avec  $a < b$ ), donne une bonne approximation de la densité de courant critique dans le matériau à partir de la courbe d'irréversibilité du cycle  $\Delta M$ :

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a\left(1 - \frac{a}{3b}\right)}, \text{ où } \Delta M = M_1 - M_2 \text{ est la hauteur de la boucle}$$

d'hystérésis en ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ ),  $a$  et  $b$  sont les dimensions de l'échantillon en cm et  $J_c$  est exprimé en  $\text{A}/\text{cm}^2$ .

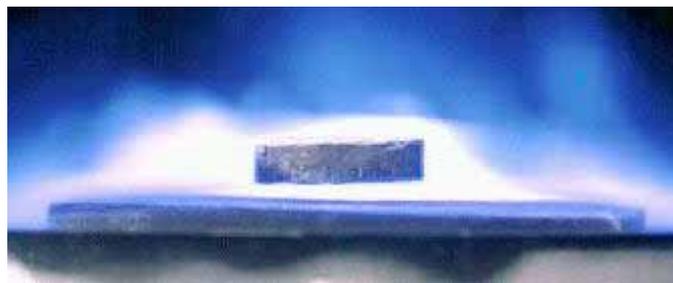


*Figure 7 : Schéma d'une boucle d'hystérésis d'après le modèle de Bean.*

## D. **La force de lévitation**

Lorsque nous plaçons un aimant permanent sur un supraconducteur refroidi en dessous de sa température critique, le champ magnétique généré par l'aimant ne peut pas pénétrer dans l'échantillon; l'aimant est donc repoussé de la surface de l'échantillon et se met à léviter au dessus du supraconducteur, en équilibre sous l'action de la force magnétique et de la force de gravitation. L'aimant qui lévite reste en équilibre stable au-dessus du supraconducteur. Cet équilibre est une manifestation du piégeage des vortex, ou "flux pinning". Certaines lignes de champ de l'aimant ont pénétré le supraconducteur et le « retiennent » de façon stable au-dessus de l'aimant.

Si nous refroidissons l'échantillon supraconducteur sans la présence de l'aimant et que ce dernier est ensuite approché, une force de répulsion apparaît et augmente lorsque la distance entre les deux diminue. Cette force appelée « force de lévitation » se développe suite à l'apparition de courants d'écrantage qui s'opposent à la pénétration du flux magnétique. Pour des champs magnétiques supérieurs au champ critique  $H_{c1}$ , le flux pénètre le supraconducteur sous forme de vortex. Lorsque la force de lévitation est suffisante pour compenser le poids de l'aimant, celui-ci flotte (Figure 8).



**Figure 8 : Lévitation d'un aimant au dessus d'un disque supraconducteur  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .**

Earnshaw [18] a montré qu'il est impossible d'obtenir la lévitation stable d'un corps uniquement avec des aimants. En revanche, il existe de nombreuses solutions pour contourner ce problème. Une solution élégante consiste à utiliser un matériau diamagnétique, qui contrairement au ferromagnétique, repousse les lignes de champ.

La lévitation d'un aimant au dessus d'un supraconducteur a un caractère stable. Quand l'aimant est déplacé de sa position de stabilité, il provoque une variation de flux ce qui induit le déplacement des vortex. Or ces derniers sont piégés, ils ne peuvent donc pas se mettre en mouvement aisément. Cela induit une force d'attraction qui tend à ramener l'aimant dans sa position d'équilibre. L'équation de la force de lévitation [19-20] entre un aimant et un

supraconducteur prend la forme :  $\vec{F}_x \propto J_c R \frac{d\vec{H}}{dx}$

où  $J_c$  est la densité de courant critique circulant perpendiculairement au champ magnétique  $\vec{H}$ ,

$R$  est la taille des boucles de courant du supraconducteur perpendiculairement au champ  $\vec{H}$ ,

$\frac{d\vec{H}}{dx}$  est le gradient de champ magnétique produit par l'aimant et vu par le supraconducteur

selon l'axe du cylindre supraconducteur.

Cette force de lévitation peut donc être augmentée, d'une part par l'optimisation de la densité de courant critique  $J_c$ , par exemple en introduisant de nouveaux centres de piégeage, et d'autre part, par l'augmentation de la taille des grains supraconducteurs ou du monodomaine supraconducteur texturé.

## E. *Les applications potentielles*

La découverte des supraconducteurs à haute température critique a permis l'utilisation de l'azote liquide comme liquide cryogénique. Le coût du refroidissement à la température de l'azote liquide est d'environ cinquante fois inférieur à celui à l'hélium liquide. De plus, l'azote liquide est plus facile à manipuler que l'hélium liquide. Bien que l'utilisation des supraconducteurs reste limitée par la basse température qu'ils nécessitent, certaines applications potentielles dans les domaines de l'environnement, du transport, de la médecine ou de l'ingénierie... peuvent être envisagées [21-22].

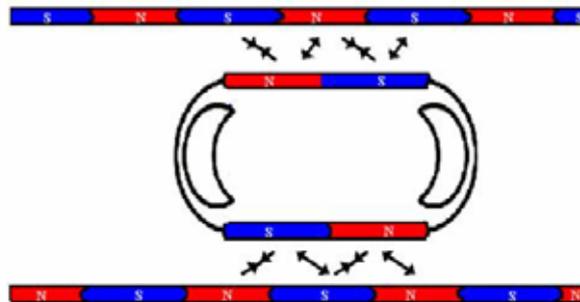
- **Environnement** : Les propriétés magnétiques des supraconducteurs sont utilisées pour la filtration de l'eau ou l'assainissement de l'air [23]. Par exemple, des particules magnétiques mélangées à l'eau s'attachent à la poussière puis sont séparées du milieu liquide par un puissant champ magnétique généré par des supraconducteurs, emportant les impuretés avec elles. Les matériaux supraconducteurs, une fois aimantés, ont l'avantage de créer et de préserver de très forts champs magnétiques sans aucune source d'alimentation supplémentaire.

- **Transport par lévitation** : Une des applications les plus remarquables est celle du train à lévitation magnétique à l'aide d'aimants supraconducteurs (Maglev (Figure 9), pour magnetic levitation). Le fonctionnement de ces trains repose sur la répulsion entre deux pôles identiques combinée à l'attraction magnétique qui s'exerce entre deux pôles différents. Il existe déjà plusieurs lignes d'essai et des prototypes en Allemagne, au Japon, aux Etats-Unis et très récemment en Chine, ainsi que le modèle brésilien en cours de construction [24-25]. Les roues du véhicule sont remplacées par des massifs supraconducteurs embarqués et les rails par des aimants permanents, ainsi le train peut se déplacer sans frottement et atteindre de très grandes vitesses (550 km/h).



**Figure 9 : Le train Yamashi MLX01 MAGLEV**

Pour avancer, des électroaimants sont placés de manière à ce qu'on retrouve sur le côté du train une succession de pôles magnétiques alternés (NSNS...). Les électroaimants sur les rails sont placés de la même manière comme le montre la Figure 10. Les pôles Nord du train sont alors attirés par les pôles Sud et repoussés par les pôles Nord des rails. Si nous inversons le sens du courant qui parcourt les électroaimants des rails, nous inversons aussi la polarisation de tous les électroaimants. Les électroaimants à bord du train sont alors attirés par les électroaimants constituant les rails et vice versa, le train se déplace ainsi par translation. Nous pouvons donc propulser le train en faisant parcourir un courant alternatif dans les électroaimants des rails.



**Figure 10 : Principe du fonctionnement du train à partir des électroaimants.**

Les avantages apportés par l'utilisation des trains supraconducteurs sont divers, le principal atout est l'économie d'énergie qui peut être faite. Ils permettent aussi de réduire les nuisances sonores occasionnées par le frottement des roues sur le rail, un train supraconducteur fait le même bruit en allant à 300 km/h qu'un train conventionnel ayant une vitesse de 80 km/h. Le train supraconducteur a la possibilité de monter des pentes plus importantes. Bien que la vitesse de déplacement en utilisation courante serait supérieure à celle des trains sur rail, les

contraintes liées aux infrastructures sont actuellement trop importantes pour que les trains à lévitation magnétiques se démocratisent.

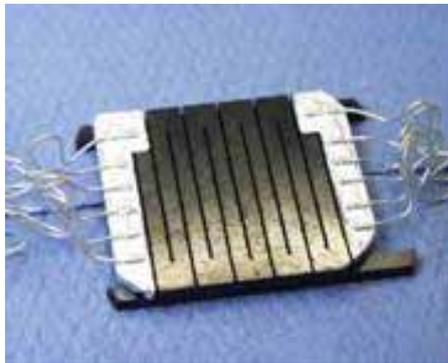
- **Médecine :** la très forte intensité des champs magnétiques nécessaire aux techniques telles que l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique (Figure 11)) ou la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est produite par des bobines supraconductrices qui sont aussi plus petites que les bobines classiques. L'IRM, application industrielle des aimants supraconducteurs, est utilisée pour améliorer le diagnostic médical [26-27], mais aussi dans les recherches biologiques pour des études non intrusives du métabolisme. Elle n'utilise en effet aucun produit d'injection. Les propriétés magnétiques intéressantes sont également utilisées en imagerie neuronale. L'acquisition des variations de champ magnétique engendrées par l'activité des neurones pose des problèmes importants compte tenu de la faiblesse des champs mesurés. Ce champ magnétique est globalement un milliard de fois plus faible que le bruit magnétique généré par le champ magnétique terrestre et le bruit urbain. L'apparition d'un nouveau type de détecteur, construit autour d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) a permis la mise au point de capteurs plus efficaces. Depuis, ce système supraconducteur permet la mesure de variations extrêmement faibles de courant circulant dans la boucle.



*Figure 11 : Prototype d'un IRM ouvert utilisant les matériaux supraconducteur à haute température critique (fils au Bi2223).*

- **Limiteurs de courant:** [28-30] ils permettent de protéger les lignes de courant en cas de surcharge électrique. Les installations et appareillages électriques, nécessitant d'être protégés contre d'éventuels courants de court-circuit intenses, font appel à des dispositifs de

limitation de courant. Cependant, les systèmes classiques ne coupent généralement le circuit que pour des courants très élevés et avec des temps de réponse souvent trop longs pour protéger efficacement certaines installations. La limitation du courant par les éléments supraconducteurs est basée sur la transition ultra rapide et naturelle de l'état supraconducteur (résistance nulle) où le matériau est transparent au passage du courant à l'état normal (élévation importante de la résistance dès que la densité de courant est supérieure à la densité de courant critique  $J_c$  du matériau) où le matériau limite le courant. Application innovante de la supraconductivité, le limiteur supraconducteur est d'autant plus intéressant pour les réseaux électriques que les techniques classiques ne sont pas satisfaisantes, en particulier en haute tension. Les monodomaines d'YBaCuO sont des matériaux prometteurs pour la limitation du courant (Figure 12).



*Figure 12 : Conducteurs (suivant les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ ) sous forme de méandres de 25 cm de longueur et de  $4.5 \text{ mm}^2$  de section avec des fils d'Ag pour le transport du courant électrique [31].*

- **Le transport du courant** : l'état supraconducteur permet d'envisager le transport et la distribution du courant électrique sans perte par effet Joule. Ce qui présenterait un avantage pour l'environnement ainsi qu'une économie pour le consommateur. Nous pourrions alors stocker de l'énergie et l'utiliser en cas de panne ou de demande élevée. Nexans, leader mondial de l'industrie du câble, développe un câble supraconducteur de 138 kV, 600 m de câbles sont testés, ainsi que des accessoires capables de supporter une tension de 161 kV, pour la Long Island Power Authority (LIPA) aux Etats-Unis [32]. Il s'agit là d'une première mondiale, et d'une avancée technologique majeure. Malgré les très grands avantages économiques potentiels de cette technologie, d'importants problèmes restent à résoudre pour la rendre utilisable. Les matériaux à base de céramique sont intrinsèquement fragiles et inflexibles, ce qui rend techniquement difficile la fabrication des fils ou des câbles. De plus,

ces câbles supraconducteurs [33**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**-35] doivent avoir une forme spéciale, dans le but de réduire le champ magnétique induit à la surface des câbles.



*Figure 13 : Prototype d'un câble utilisant les matériaux supraconducteur à haute température critique.*

- **Stockage de l'énergie ;** l'énergie cinétique peut être stockée avec des volants d'inertie en lévitation tournant à grande vitesse sous vide. Le stockage d'énergie dans ces volants d'inertie nécessite des entraînements directs à très grande vitesse. Ces volants d'inertie, appelés « flywheel », sont constitués d'un rotor à grande inertie, d'un moteur et de paliers permettant la rotation à grande vitesse de l'ensemble. Le moteur permet d'accélérer ou de ralentir le rotor et donc de stocker ou restituer l'énergie. Les paliers doivent permettre la rotation de l'ensemble avec le moins de pertes possible et sans usure prématurée.

En mettant à profit la capacité des supraconducteurs de type II à ancrer une certaine densité de vortex magnétiques provenant d'un aimant, nous obtenons un équilibre très stable entre les forces d'attraction et de répulsion exercées vis-à-vis de cet aimant. Cet équilibre peut être utilisé dans la conception de systèmes de stockage d'énergie, sous forme de volants d'inertie en lévitation tournant à grande vitesse sous vide. En position stable et n'étant soumis à pratiquement aucun frottement, ils peuvent théoriquement tourner indéfiniment sans perte d'énergie. Cette énergie cinétique peut être récupérée sous forme électrique à tout moment, par induction ou par le biais d'un alternateur. Ces dispositifs peuvent surtout s'avérer efficaces dans l'industrie pour pallier des microcoupures de courant ponctuelles.

Les prototypes emmagasinent une énergie de l'ordre de quelques centaines de Wh à plusieurs centaines de kWh. Ce procédé est propre (pas de pollution chimique), a une grande durée de vie (pas d'usure) et permet dans certains cas d'offrir un coût inférieur à celui des batteries.

Bien qu'il y ait déjà de multiples applications potentielles pour les matériaux supraconducteurs, leurs propriétés magnétiques doivent encore être améliorées. Parmi les matériaux supraconducteurs à haute température critique, l'YBCO est l'un des plus étudié et prometteur. De nos jours, les échantillons texturés, c'est-à-dire qui présentent une orientation cristallographique préférentielle, sont préparés de façon reproductible. Mais, la formation des matériaux ne présentant aucune fissure ni défaut après le traitement est un des objectifs à résoudre pour pouvoir utiliser la céramique YBCO dans des dispositifs pour des applications pratiques.

## II. L'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

### A. Structure cristallographique

L'oxyde ternaire  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (appelé communément YBCO ou Y123) possède une structure cristalline dérivée de celle des pérovskites  $\text{ABO}_3$ . Elle est constituée d'un empilement de trois couches pérovskites déficitaires en oxygène. La structure résultante peut être décomposée en six plans parallèles de compositions successives Y,  $\text{CuO}_2$ , BaO,  $\text{CuO}_{1-\delta}$ , BaO,  $\text{CuO}_2$ , (Figure 14).

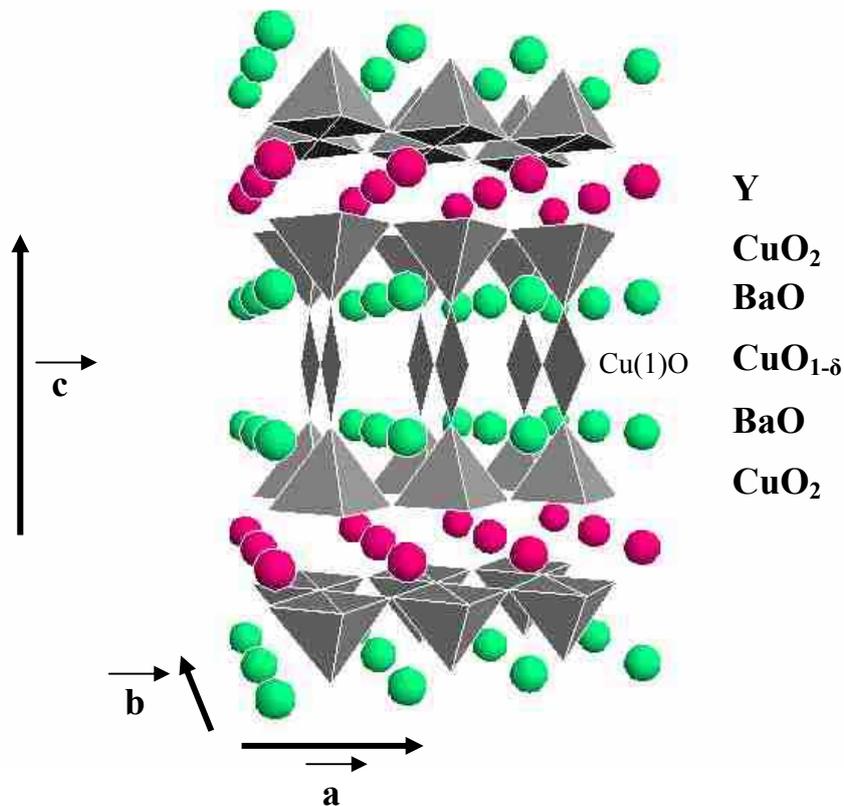
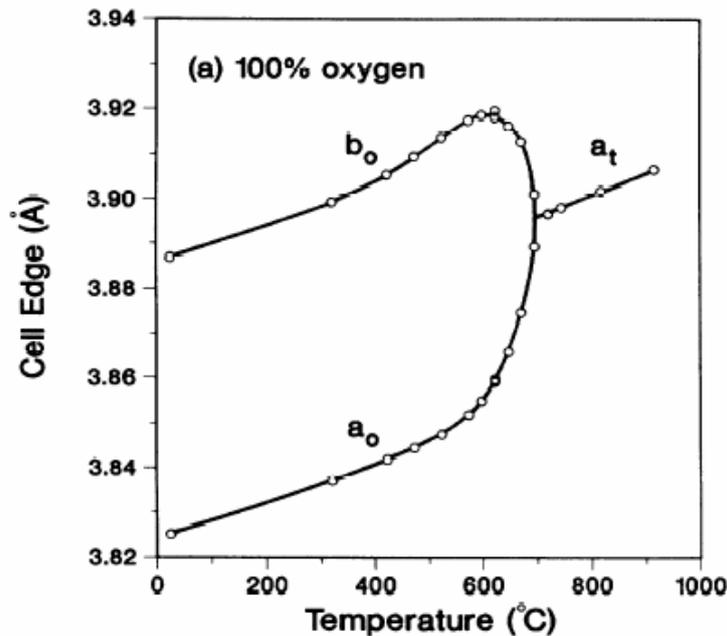


Figure 14: Structure cristallographique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  existe sous plusieurs phases suivant la non-stœchiométrie en oxygène. En effet, il passe d'une structure orthorhombique supraconductrice pour  $\delta < 0.65$  à une structure quadratique isolante pour  $1 > \delta > 0.65$  par suppression successive des atomes d'oxygène des chaînes  $\text{Cu(1)O}$ . Après synthèse, Le composé cristallise dans sa forme

quadratique qui est non supraconductrice. Il est donc nécessaire d'oxygéner le matériau pour le rendre supraconducteur entre 400°C et 600°C sous un flux d'oxygène. Jorgensen et al.[36] ont montré (Figure 15) la dépendance des paramètres de maille a et b de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  avec la température sous une atmosphère d'oxygène.



**Figure 15 : Evolution des paramètres a et b de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  avec la température sous une atmosphère d'oxygène.**

Pour  $\delta = 0$ , l'oxyde  $YBa_2Cu_3O_7$  cristallise dans un système orthorhombique dont les paramètres de maille sont  $a = 3.8227 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8872 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6802 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace est Pmmm. Lors de la transition quadratique/orthorhombique les paramètres a et c diminuent et b augmente. La petite différence entre les paramètres a et b qui en résulte brise la symétrie de la structure cristalline. Lors de l'oxygénation du matériau, les variations de paramètres créent des tensions internes importantes qui sont partiellement résorbées par la formation d'un réseau de macles de direction  $[110]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

## B. Propriétés supraconductrices

Le taux d'oxygène du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  influence fortement les propriétés supraconductrices. La valeur optimale atteinte pour  $T_c$  est de 92 K sous champ nul pour une valeur de  $7-\delta$  égale à 6.92. L'aspect quasi bi-dimensionnel de la structure est une caractéristique importante des oxydes supraconducteurs et entraîne une anisotropie des propriétés supraconductrices entre les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et l'axe  $\vec{c}$ . En effet, ces couches sont disposées en plans de  $\text{CuO}_2$  séparés les uns des autres par d'autres plans d'oxydes et de terres rares.

La théorie et l'expérience nous portent à croire que la supraconductivité et les charges de transport sont confinées dans les plans de  $\text{CuO}_2$  [37]. Le courant circule préférentiellement le long des plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  de la structure cristallographique. L'anisotropie des propriétés supraconductrices se reflète directement sur les densités de courants critiques  $J_c^{ab}$  (densité de courant critique selon les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ ) et  $J_c^c$  (densité de courant critique selon l'axe  $\vec{c}$ ) ainsi que sur les champs critiques  $H_{c2}^{ab}$  et  $H_{c2}^c$  (respectivement le champ critique selon les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et selon l'axe  $\vec{c}$ ) qui vont maintenant dépendre de l'orientation du champ appliqué par rapport aux feuillets supraconducteurs. Le tableau 2 présente les principales caractéristiques supraconductrices du composé Y123.

	$\lambda(\text{\AA})$	$\xi(\text{\AA})$	$H_{c1} \text{ (T)}$ 5-10 K	$H_{c2} \text{ (T)}$ 5-10 K	$J_c \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 77K, 0 T
Plans $(\vec{a}, \vec{b})$	0K : 1500 77K : 9000	0K : 15 77K : 90	0.0250	150 T	$10^6$
Axe $\vec{c}$	0K : 6000 77K : 36000	0K : 4 77K : 24	0.090	40 T	$6 \cdot 10^3$

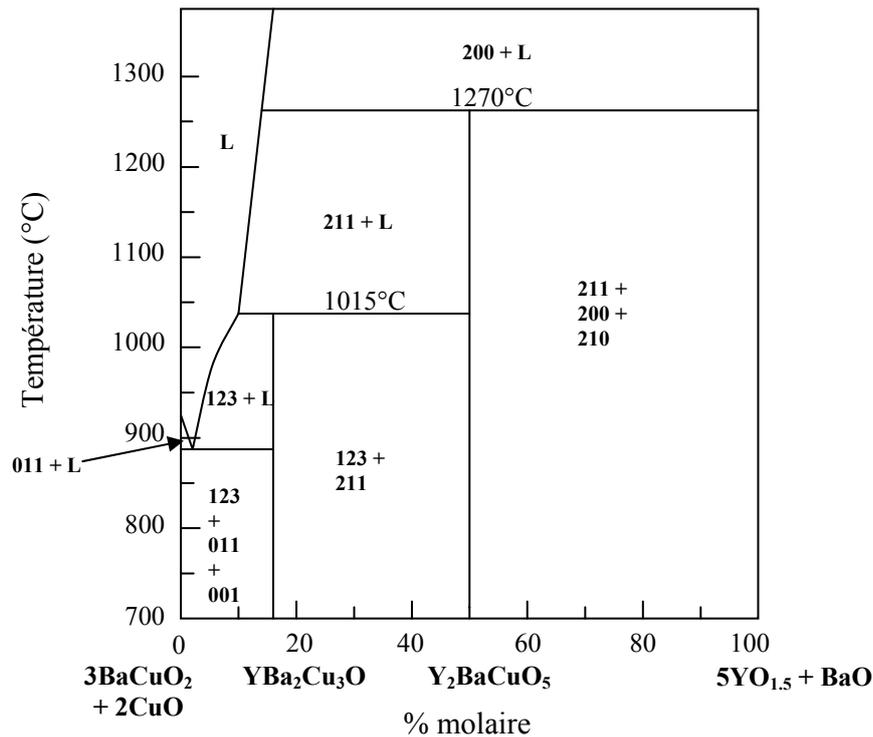
**Tableau 2 : Caractéristiques supraconductrices du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [15]**

Y123 possède une densité de courant critique élevée à 77 K lorsque le courant circule selon les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  [38]. Les densités de courant critique à 77 K et en champ propre, sont de l'ordre de  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> dans des massifs texturés et atteignent  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> pour des échantillons sous forme de couches minces épitaxiées.

De nombreuses applications potentielles de ces supraconducteurs nécessitent d'avoir des matériaux d'une assez grande longueur et pouvant supporter à 77 K des courants critiques supérieurs à  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> sous 1 ou 2 T. Or, du fait de l'anisotropie de la structure, les composés obtenus par frittage sont des polycristaux, généralement légèrement poreux, dont le courant critique ne dépasse guère  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> sur de grandes longueurs et chute très rapidement sous champ magnétique. L'existence des joints de grains et la désorientation entre les grains est essentiellement responsable de ces faibles performances. Il apparaît nécessaire d'induire une orientation cristallographique préférentielle de l'axe  $\vec{c}$  au cours de l'élaboration, c'est-à-dire texturer le matériau. Cette texture permettra de faire circuler les supercourants suivant les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et d'obtenir de forts piégeages lorsque le champ magnétique est appliqué dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Les méthodes de texturation consistent à fondre partiellement ou entièrement le matériau puis à le recristalliser.

### C. Diagramme de phases

Le diagramme de phase pseudo binaire représenté sur la Figure 16, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** résulte de la coupe du diagramme pseudo ternaire du système BaO-1/2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuOx proposé par Roth [39] en 1987. Il permet de prévoir les réactions impliquant Y123.



**Figure 16 : Diagramme de phase pseudo binaire sur la section YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>**

Ainsi, il révèle qu'à 1015°C et sous air, apparaît la fusion incongruente [40] du composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Il se décompose péritectiquement en deux phases, l'une solide isolante Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211, appelé phase verte à cause de sa couleur) et l'autre liquide riche en baryum et en cuivre. D'après le diagramme de phase, la phase verte Y211 se décompose en oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solide et en une phase liquide au-delà de 1270°C. L'équation de la réaction de décomposition de Y123 est la suivante:



Cette réaction est réversible et conduit à la formation de Y123, c'est cette réaction qui va jouer un rôle très important dans les procédés de texturation.

## D. *Croissance cristalline*

Les techniques de texturation par recristallisation unidirectionnelle [41-43] sont toutes basées sur la réaction inverse de (1), la recombinaison pseudo-péritectique de Y123 :

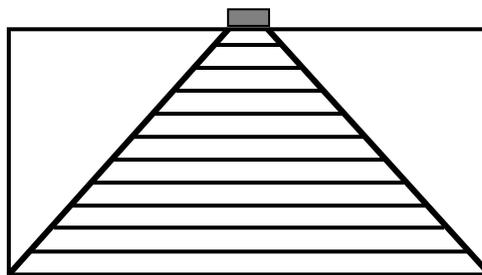


La croissance spontanée de la phase Y123 nécessite la présence d'yttrium dans la phase liquide qui est libérée par dissolution des particules Y211. Ainsi, les grains de phase verte agissent comme des réservoirs d'yttrium, élément déficitaire dans la phase liquide. La recristallisation de Y123 a lieu dans le liquide, à proximité des grains Y211. La solubilité de l'yttrium dans la phase liquide est donc un des facteurs limitant la croissance de la phase Y123. La dissolution des particules Y211 dépend notamment de leur taille, une meilleure dissolution est obtenue si les particules sont de petite taille. L'autre facteur limitant la croissance de Y123 est le gradient de concentration en yttrium qui apparaît au front de croissance de Y123. En effet, le liquide à proximité de la phase verte est enrichi en yttrium par la dissolution des particules Y211 alors qu'à l'interface de croissance de Y123 l'yttrium est consommé par la formation de Y123.

La nucléation et la croissance de la phase Y123 sont obtenues par un refroidissement lent (typiquement 1°C/h) entre 1015°C et 900°C. La cinétique de la solidification est un paramètre important qu'il faut impérativement contrôler afin d'éviter la formation de nucléations parasites. La croissance du composé Y123 est anisotrope : elle est plus rapide suivant les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  du réseau cristallin que selon la direction  $\vec{c}$  [44]. A partir du nucléus Y123 apparu dans le liquide, le cristal croît rapidement selon les directions des plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , appauvrissant ainsi le liquide en yttrium le long de ces directions. Alors que pour la croissance suivant  $\vec{c}$ , qui est plus lente, la saturation en yttrium reste élevée dans cette direction. Il en résulte que les grains en cours de croissance présentent une structure pyramidale, comme l'ont observé en microscopie tunnel. Dans le cas de la croissance assistée par germe nous observons également cette structure pyramidale comme le montre le schéma de la Figure 17. Celle-ci résulte d'un phénomène de nucléation sympathique qui favorise la nucléation à la surface du cristal en cours de croissance (nucléation bidimensionnelle) plutôt

que dans le liquide avec apparition d'un nouveau noyau de croissance (nucléation tridimensionnelle).

En fin de croissance nous constatons que des particules de Y211 sont distribuées aléatoirement à l'intérieur des grains de composition Y123. La présence de ces particules Y211 signifie que la réaction de recombinaison péritectique est incomplète. Il reste de la phase liquide localisée généralement aux joints de grains du matériau. Cette phase liquide constitue une barrière au passage du courant. Pour diminuer la quantité de phase liquide localisée aux joints de grains du matériau, nous ajoutons un excès de phase Y211 au mélange initial de stœchiométrie Y123.



**Figure 17 : Schéma de la croissance pyramidale du composé Y123 contrôlée par un germe.**

La présence des particules Y211 à l'intérieur des grains Y123 induit de bonnes propriétés supraconductrices. En effet, ces particules jouent un rôle extrêmement important dans le piégeage des lignes de flux magnétiques. Nous obtenons ainsi des valeurs élevées de densité de courant critique en présence d'un champ magnétique extérieur [45]. Puisque la dissolution des particules Y211 est meilleure si leur taille est petite, il est important de pouvoir la modifier, notamment grâce à l'ajout de quelques pourcents de dopants tels que :  $\text{CeO}_2$  [46],  $\text{PtO}_2$  [47] au mélange initial. En outre, la petite taille des inclusions de Y211 dans la matrice Y123 est favorable au piégeage des vortex donc à la densité de courant critique.

## Conclusion

Un bref historique de la supraconductivité, les caractéristiques des matériaux supraconducteurs ainsi que leurs applications potentielles ont été énoncés dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie présente l'oxyde supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  avec lequel nous avons travaillé. Cette céramique a été déjà bien caractérisée, tant du point de vue chimique que du point de vue de ses propriétés. Cependant, ce composé pourra présenter un intérêt encore plus important sous forme texturé, favorable au passage de courants forts. De nombreuses techniques de texturation ont été étudiées en vue d'améliorer les propriétés du matériau. La plus utilisée est la méthode « Top Seeding Melt Texture Growth », elle est basée sur le principe de texturation et est la base de nouvelles techniques, comme le procédé d'infiltration croissance. Ces techniques font l'objet du chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- [1] Kammerlingh Onnes, Leiden Comm. (1911) 120b, 124c.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21 (1933) 787.
- [3] J.G Bednorz and K.A Müller, Z. Phys. B64 (1984) 189-193.
- [4] C. Michel and B. Raveau, Rev. de Chimie Mineral 21 (1984) 407.
- [5] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908-910.
- [6] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn J. Appl. Phys. 27 (1988) L209-L210.
- [7] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G.W. Hull, Y. Lepage, N. Stoffel and M. Giroud, Phys. Rev. B 38 (1988) 8885-8892.
- [8] M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, C. Acha, K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, S.N. Putilin and E.V. Antipov, Physica C 408-410 (2004) 23-24.
- [9] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63-64.
- [10] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian and T. Sasaki, Nature 422 (2003) 53-58.
- [11] <http://www.lema.phys.univ-tours.fr/Materiaux/Supra/Historique/HISTSUP.HTM>
- [12] F. London and H. London, Physica 2 (1935) 341-354.
- [13] P.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zhur. Eksperin. Theoret. Fiz., 20 (1950) 1064.
- [14] A. Fevrier and P. Dubots, RGE n° 4 (1998) 3-14.
- [15] M. Cyrot and D. Pavuna, Introduction to superconductivity and high-  $T_c$  materials, World Scientific (1992).
- [16] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 250-253.
- [17] E.M. Gyorgy, R.B. Van Dover, K.A. Jackson, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 283-285.
- [18] S. Earnshaw, Trans. Camb. Phil. Soc. 7 (1839) 97-112.
- [19] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, T. Taguchi, S. Gotoh, Y. Shiohara, N. Koshizuka and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L1991-1994.
- [20] A. Sanchez and C. Navau, Physica C 268 (1996), 46-52.

- [21] M. Chen, L. Donzel, M. Lakner and W. Paul, *J. Europ. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1815-1822.
- [22] W.G. Garlick, *Cryogenics* 37 (1997) 649-652.
- [23] M.C Gosselin, *l'Attracteur*, No 11, hiver 2001.
- [24] J.S. Wang, S.Y. Wang, Z.Y. Ren, H. Jiang, M. Zhu, X.R. Wang, X.M Shen and H.H. Song, *Physica C* 386 (2003) 431-437.
- [25] R.M. Stephan, R. Nicolsky, M.A. Neves, A.C. Ferreira, R. de Andrade Jr., M.A. Cruz Moreira, M.A. Rosário and O.J. Machado, *Physica C* 408-410 (2004) 932-934.
- [26] L.G. Yan and L.Z Lin, *Cryogenics* 35 (1995) 843-851.
- [27] L. Darrasse and J.-C. Ginefri, *Biochimie* 85 (2003) 915-937.
- [28] J.D. Hodge, H. Muller, D.S. Applegate and Q. Huang, *Appl. Supercond.* 3 (1995) 469-482.
- [29] W. Paul, M. Chen, M. Lakner, J. Rhyner, D. Braun and W. Lanz, *Physica C* 354 (2001) 27-33.
- [30] J. Passi, P.F. Herrmann, T. Verhaege, J. Lehtonen, J. Bock, L. Cowey, H.C. Freyhardt, A. Usoskin, G. Moulart and M. Collet, *Physica C* 354 (2001) 1-4.
- [31] Projet Européen BYFAULT (Bulk YBCO and High Voltage Fault Current Limiter, contrat n° : BRPR-CT98-0713).
- [32] <http://www.nexans.fr>
- [33] N. Steve, M. Nassi, M. Bechis, P. Ladiè, N. Kelley and C. Wakefield, *Physica C* 354 (2001) 49-54.
- [34] R. Wesche, A. Anghel, B. Jakob, G. Pasztor, R. Schindler and G. Vécsey, *Cryogenics* 39 (1999) 767-775.
- [35] T. Horigome, *Cryogenics* 15 (1975) 91-94.
- [36] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hittermen, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang and M.S. Kleefish, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3608-3616.
- [37] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 1863-1877.
- [38] B. Janossy, H. Gu, R. Cabanel and L. Fruchter, *Physica C* 193 (1992) 344-352.
- [39] R.S. Roth, K.L. David and J.R. Dennis, *Adv Ceram. Mater.* 2 (1987) 303.
- [40] T. Aselage and K. Keefer, *J. of Mater. Res.* 3 (1988) 1279-1291.

- [41] S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. Van Dover, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht and H.D Keith, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 2074-2076.
- [42] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 2352-2357.
- [43] P. Mc Ginn, W. Chen, N. Shu, M. Lanagan and U. Balachandran, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1455-1457.
- [44] D. Müller and H.C. Freyhardt, *Physica C* 242 (1995) 283-290.
- [45] N. Vandewalle, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 35-43.
- [46] I. Monot, J. Wang, M.P. Delamare, S. Marinel, M. Hervieu, J. Provost and G. Desgardin, *Physica C* 282-287 (1997) 507-508.
- [47] C.J. Kim, K.B. Kim, I.H. Kuk and G.W. Hong, *Physica C* 281 (1997) 244-252.

# CHAPITRE II- METHODES DE TEXTURATION ET DE CARACTERISATION

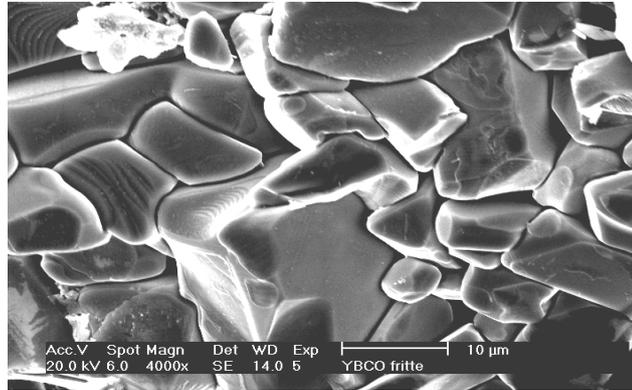
## Introduction

Différentes méthodes d'élaboration [48-54] ont été développées afin d'optimiser les propriétés des échantillons d'  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Elles consistent à augmenter le courant qui peut circuler dans le matériau à l'état supraconducteur. Pour cela, il faut que le courant puisse circuler au sein du matériau sans rencontrer d'obstacle. La solution est de texturer le matériau, c'est-à-dire d'induire une orientation cristallographique préférentielle des grains dans le but d'éliminer au maximum les joints de grains et ainsi d'obtenir un matériau proche d'un monocristal. La méthode la plus fréquemment utilisée pour texturer les massifs supraconducteur YBCO est le procédé TSMTG « Top-Seed Melt Texture Growth ». Son principe est décrit au paragraphe II de ce chapitre, permet d'obtenir des échantillons de bonne qualité. Néanmoins plusieurs inconvénients tels que la présence de fissures et de porosités ainsi que des variations dimensionnelles importantes limitent les performances des échantillons. Afin de pallier à ces problèmes, un nouveau procédé a été développé, baptisé « Infiltration et Croissance ». Cette technique est basée sur le même principe que celui de la méthode conventionnelle. Une autre solution aux problèmes de fissuration et création de porosité a été envisagée. Il s'agit de la perforation des disques avant le traitement thermique de texturation. Cette opération a pour but d'obtenir des échantillons à parois minces, facilitant ainsi l'oxygénation du matériau lors du recuit et son refroidissement lors de l'utilisation à l'azote liquide. Ces procédés sont présentés dans ce chapitre, ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons utilisées au cours de cette étude.

## I. Le principe de la texturation

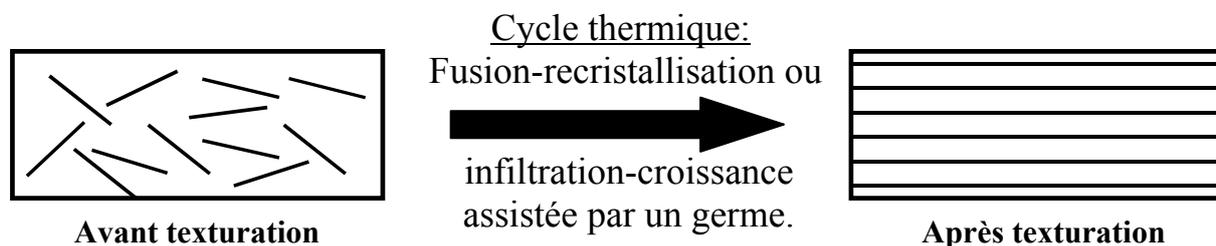
Nous souhaitons obtenir des échantillons pouvant transporter des densités de courant élevées en vue de les utiliser pour des applications technologiques innovantes notamment dans le domaine médical (imagerie par résonance magnétique), en informatique, dans le transport ou pour la lévitation magnétique. Il faut donc que le courant puisse circuler librement. Or, dans les supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , le courant circule préférentiellement

dans les plans  $\text{CuO}_2$  c'est-à-dire selon les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  du cristal. Dans le cas des échantillons polycristallins, les liaisons entre les cristallites constituent une barrière importante au passage du courant. Cette barrière peut être due à la désorientation entre grains voisins, à la présence de joints de grains (Figure 18) ou encore à celle de défauts (intrinsèques ou extrinsèques).



**Figure 18 : Céramique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  frittée présentant de nombreux joints de grains.**

Afin d'optimiser la densité de courant transportée dans le matériau, l'étape de texturation est nécessaire. La texturation d'un matériau (Figure 19) est l'opération consistant à obtenir un « monodomaine », ou échantillon ne présentant qu'une seule orientation cristallographique préférentielle. Au départ les cristallites de l'échantillon sont aléatoirement réparties. Pendant le cycle thermique, dans un premier temps, le matériau va fondre. Puis, grâce à un refroidissement très lent et éventuellement l'adjonction d'une pression unidirectionnelle [55] ou d'un germe [56] les cristallites vont s'orienter.



**Figure 19 : Représentation schématique de la texturation (les traits noirs représentent la trace des plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  sur les bords de l'échantillon).**

L'avantage de l'utilisation d'un germe réside dans la croissance hétéroépitaxiale du matériau néoformé en respectant l'alignement des directions cristallines dans le plan de

l'interface avec le germe. Cette croissance peut alors conduire à l'obtention d'un monodomaine, ce qui est impossible à réaliser par croissance sous pression unidirectionnelle seule, qui impose l'alignement que d'une seule direction cristalline dans l'espace.

Parmi les techniques de texturation, certaines utilisent un germe qui permet d'initier la croissance du monodomaine. L'une des techniques utilisées dans cette étude en fait partie ; il s'agit de la méthode appelée « Top-Seed Melt Texture Growth » développée dans le paragraphe suivant.

## II. La méthode “Top Seeding Melt Texturation Growth”

La méthode « Top Seeded Melt Texturation Growth » (TSMTG) consiste à fondre le matériau puis à le recristalliser tout en le texturant par solidification lente (en contrôlant les sites de nucléation et l'orientation de la croissance du cristal), grâce à un germe à plus haut point de fusion placé au-dessus de l'échantillon avant la texturation [57]. Appliquée à l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123), cette technique permet d'obtenir de grands monodomains pouvant atteindre 70 à 100 mm de diamètre [58].

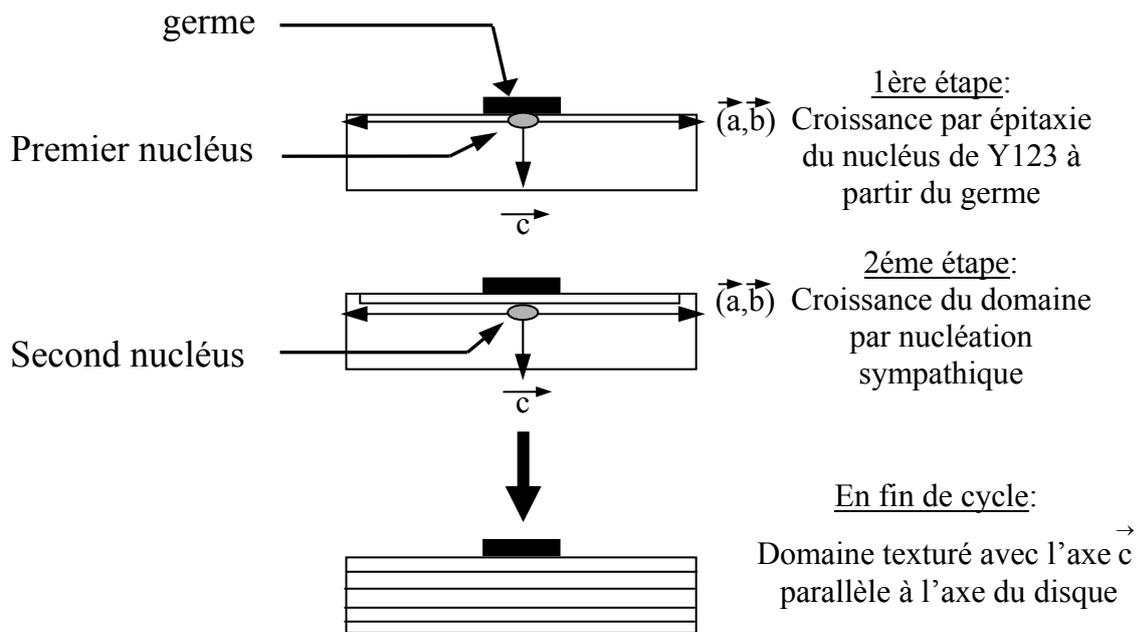
### A. Principe

La technique de texturation est basée sur la réaction péritectique de recombinaison de Y123 à partir de la phase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) et de la phase liquide riche en barium et en cuivre :  $\text{Y211} + \text{liquide (Ba, Cu)}$ . Afin d'améliorer les conditions directionnelles de cristallisation, un excès de Y211 est ajouté initialement au mélange de poudres pour jouer le rôle de réservoir d'yttrium lors de la croissance de Y123. Plus les particules de phase verte (Y211) seront fines, meilleure sera la densité de courant critique. Cela vient du fait que les fines particules de Y211 englobées par la matrice Y123 jouent le rôle de pièges à vortex [59-60]. Afin d'obtenir de fines particules de Y211 et d'améliorer les propriétés supraconductrices du matériau texturé, l'ajout de dopants tels que cérium et étain est effectué dans le mélange initial de poudres.

Ce procédé de synthèse suit le principe suivant : un germe monocristallin (paragraphe II B 2, Figure 20) ayant une structure proche de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mais une température de fusion

supérieure (germe utilisé :  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Sm123) ou  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Nd123)) est déposé sur un disque compacté du mélange désiré,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  + 25 % mol  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  + 0.5 % masse  $\text{CeO}_2$  + 0.25 % masse  $\text{SnO}_2$ . Cette composition a été choisie pour cette étude car elle a déjà été optimisée au laboratoire et donne des résultats satisfaisants [61]. L'ensemble est soumis à un traitement thermique adapté. La première étape du cycle est basée sur la décomposition péritectique de Y123. Le disque est porté à une température, légèrement supérieure à la température de décomposition péritectique  $T_p$  de cette phase. Cette température est maintenue pendant quelques heures. La phase solide Y123 se décompose en une phase liquide composée essentiellement de BaO et CuO et en particules solides de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Dans la deuxième partie du cycle, nous refroidissons lentement (2 °C/h) jusqu'à une température inférieure à  $T_p$ . Ensuite, vient la fenêtre de solidification dans laquelle le refroidissement est ralenti (0.25 °C/h). La recombinaison péritectique peut alors se produire :  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{liquide (Ba,Cu)} \rightarrow \text{Y123}$  : la croissance depuis l'état liquide de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a lieu préférentiellement à partir de la surface du germe qui impose ainsi l'orientation cristalline du monodomaine formé. Les germes de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  orientés (001) sont placés à la surface supérieure des disques d'Y123. La cristallisation de Y123 s'opère par épitaxie sur ces germes lors du refroidissement lent en dessous de la température péritectique. Le domaine croît ensuite par nucléation sympathique sur le premier nucleus de Y123 formé. Si le processus thermique est bien contrôlé, l'axe cristallographique  $\vec{c}$  du domaine est imposé par l'orientation du germe et est parallèle à l'axe du disque. Nous refroidissons plus rapidement le matériau jusqu'à la température ambiante après avoir passé la fenêtre de solidification. Le composé obtenu cristallise dans la structure quadratique isolante  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

Nous soumettons dès lors l'échantillon à un cycle thermique d'oxygénation en vue de lui conférer les propriétés supraconductrices attendues. Durant le cycle d'oxygénation, la plus grande absorption d'oxygène se fait pendant la montée à 500 °C (la cinétique est plus rapide mais le taux d'équilibre  $7-\delta$  n'est pas optimal). La phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  supraconductrice est obtenue après un temps d'oxygénation suffisamment long vers 430°C (la cinétique est plus lente mais le taux d'équilibre est proche de 6.9). Typiquement, le temps de palier à 430 °C dépend de la taille du monodomaine; des disques de diamètres 16 à 40 mm sont recuits entre 100 et 250 heures afin de permettre la diffusion de l'oxygène jusqu'au cœur du matériau.



**Figure 20 :** Principe de la texturation par la méthode TSMGT, nous pouvons remarquer que la croissance épitaxiale conduit à un empilement des plans cristallographique  $\vec{a}, \vec{b}$ .

Les céramiques supraconductrices Y123 obtenues peuvent contenir différents types de défauts structuraux (fissures, macles). Ces défauts sont principalement dus aux tensions développées lors du refroidissement au cours de la synthèse ou lors du cycle d'oxygénation au cours de la transition structurale quadratique-orthorhombique [62].

## B. **Elaboration des échantillons**

La qualité des domaines obtenus avec le procédé TSMGT dépend beaucoup de la qualité et de la taille du germe utilisé, du cycle thermique de texturation, de la quantité de phase Y211 initiale et de la taille finale du disque domaine désiré.

### 1. **Mise en forme des matériaux**

Le mélange ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  + 25 % mol  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  + 0.5 % poids  $\text{CeO}_2$  + 0.25 % poids  $\text{SnO}_2$ ) est préparé à partir des poudres commerciales, Y123 (SR 30, Solvay, 99.9 %), Y211 (Seattle Speciality Ceramics Neyco 3N, pureté 99.9 %) et les dopants  $\text{CeO}_2$  (Aldrich, pureté

99.9 %) et SnO<sub>2</sub> (Prolabo, pureté 99 %). Les caractéristiques des poudres Y123 et Y211 sont données en annexe I. La pesée de ces poudres est effectuée selon les proportions désirées à l'aide d'une balance électronique de précision (Precisa 180a, +/-0.1mg). Ces poudres sont ensuite mélangées à sec pendant 40 minutes au moyen d'un broyeur planétaire appelé commercialement « pulvérisette VI » de marque Fritsch. Celui-ci est constitué d'un bol en agate dans lequel sont placés les constituants à broyer et des billes en agate. Ce bol est animé d'un mouvement de rotation dans un plan horizontal à vitesse constante. Le mélange est récupéré au pinceau dans un mortier et rebroyé manuellement dans le but de réduire les agglomérats obtenus en fines particules.

Les disques sont ensuite pressés à l'aide d'une presse uniaxiale. Le pressage uniaxial se fait dans un moule cylindrique en acier inoxydable sous une pression d'environ 380 MPa exercée par une presse pneumatique. Le disque obtenu d'environ 20 g a un diamètre de 24 mm et une épaisseur de 10 mm.

## 2. Choix du germe

### a) Critères essentiels

La qualité du germe influence directement l'obtention du monodomaine Y123. Il doit être choisi avec beaucoup de soin. Les paramètres de maille cristallographiques du germe doivent être proches de ceux de Y123 afin que la croissance par épitaxie puisse se produire. L'orientation désirée correspondant à des plans cristallographiques ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) dans le plan de l'interface avec le germe, seuls les paramètres a et b (qui sont identiques) de la structure quadratique sont pris en compte.

La température de fusion du germe doit être supérieure à la température maximale du cycle thermique de texturation. Cette température de fusion plus élevée du germe a pour but d'éviter que celui-ci ne fonde au cours de l'élaboration et puisse jouer son rôle de surface de germination et initier ainsi la croissance du domaine recherché. Les monocristaux de Sm123 ou de Nd123 sont de bons candidats et sont généralement utilisés comme germes. Le succès de l'élaboration d'un échantillon monodomaine de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, nécessite que le germe utilisé ne réagisse pas avec le disque. Cependant, la fusion des germes Sm123 et Nd123 est souvent observée même à des températures inférieures à leur température de fusion. Il a été montré [63] que les germes Sm123 et Nd123 pouvaient se dissoudre partiellement ou complètement en liquide Ba-Cu-O au niveau de l'interface germe/liquide (Ba,Cu). Pendant le

refroidissement, il se forme alors une solution solide  $(Y_{1-x}Sm_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$  et ceci affecte la croissance du monodomaine. La croissance en surface de Y123 est également influencée par l'épaisseur du germe utilisé [64]. En effet, un germe trop fin réagit avec le liquide et se dissout partiellement ou complètement. Dans ce cas, la croissance à partir du germe est multidomaine ou bien n'a pas lieu. Dans d'autres cas, si le germe est trop fin, il peut se déplacer sous l'influence de la phase liquide (Ba, Cu). Le domaine de Y123 qui croît à partir de ce germe peut être désorienté par rapport à l'axe du disque. L'utilisation d'un germe fin conduit à la formation de grains Y123 subsidiaires, ce qui provoque aussi la diminution de la force de lévitation et du champ piégé de la céramique finale. Il existe une taille limite minimum ( $\approx 1$  mm) de l'épaisseur du germe au-dessus de laquelle nous pouvons obtenir des monodomains.

Reddy et al. ont étudiés les effets de différentes formes géométriques des germes sur la microstructure et la durée d'élaboration des domaines [65]. Il s'avère que pour un germe de forme parallélépipédique, la vitesse de croissance est d'autant plus rapide que ses dimensions sont grandes. Récemment [66], Y. Shi et al. ont élaboré de nouveaux germes qui peuvent être utilisés pour texturer des monodomains de (RE)BCO (RE= La, Nd, Sm, Gd, Eu, Ho, Er, Y et Yb). Ces nouveaux germes ont pour composition (LRE)YBCO dopé au Mg (LRE est une terre rare légère : Sm, Nd, Eu et Gd). Ils sont fabriqués par « Melt processing », et sont particulièrement adaptés à la méthode TSMGT grâce à leur température de fusion élevée et leur grande stabilité lorsqu'ils sont en contact avec la phase liquide aux températures élevées.

## **b) Sélection**

Les germes SmBCO sont préparés par le procédé « Melt Texture Growth (MTG) ». Un mélange homogène d'une mole de Sm123 avec 0.4 mole de Sm211 dans une pulvérisette en agate est obtenu au bout de 30 minutes. La poudre est pressée pour obtenir des disques qui sont ensuite texturés sous air. Le germe utilisé pour la croissance des germes Sm123 est un germe de MgO. Les germes utilisés dans le procédé conventionnel de texturation de Y123 proviennent à leur tour des disques de  $Sm_{1.8}Ba_{2.4}Cu_3O_2$  (Sm1.8) texturés. L'échantillon Sm1.8 est clivé afin de séparer les plus gros morceaux « monodomains » de Sm1.8. L'examen de ces morceaux permet de choisir des cristaux de Sm1.8 clivés selon les plans cristallographiques  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Le choix des germes s'effectue par une étude au microscope en lumière polarisée, afin d'observer une bonne réflexion optique résultant de la « mono-

crystallinité » du germe. Les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  du germe procurent une réflexion intense entre polariseur et analyseur parallèles, alors qu'entre polariseur et analyseur croisés ces plans sont éteints. La forme préférentielle du germe doit être parallélépipédique avec une surface d'environ  $2 \text{ mm}^2$  et une épaisseur supérieure à 1 mm.

### 3. Traitements thermiques

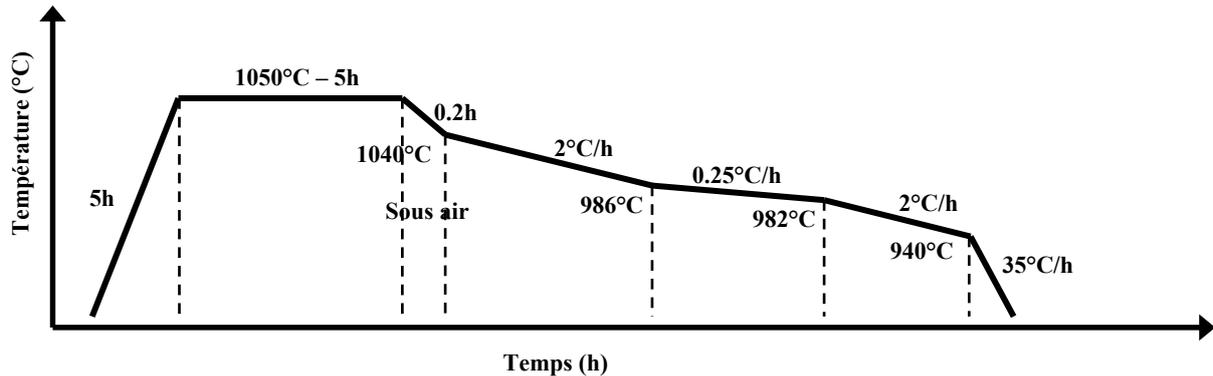
#### a) Texturation

Le support utilisé pour la croissance monodomaine de Y123 est généralement  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais ce support absorbe très facilement la phase liquide péritectique et change la composition des échantillons, il est donc nuisible pour la croissance du domaine. Les échantillons sont donc isolés de ce support par un lit de poudres de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ . La poudre de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Rhône Poulenc, pureté 99 %) sert de couche isolante empêchant la diffusion d'aluminium à haute température. Celle de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  évite toute contamination ou nucléations parasites de l'échantillon [67].  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  réagit avec Y123 pour former Yb123, qui possède une température péritectique égale à  $920 \text{ }^\circ\text{C}$  (inférieure à celle de Y123) et se trouve donc à l'état liquide lors de la recombinaison de Y123.

Le germe est placé au centre de la surface du disque de Y123. L'ensemble est placé dans un four box avec 6 zones de chauffage et soumis au cycle thermique de la Figure 21 pour un traitement sous air. Le cycle thermique a été déterminé pour la composition étudiée et adapté pour la texturation de disques de 20 mm de diamètre [68] :

- Une montée de 5 heures à partir de la température ambiante jusqu'à  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Un palier de 5 heures à  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  pour faire fondre partiellement l'échantillon et homogénéiser la composition. Cette température est supérieure à la température de décomposition péritectique de Y123 mais inférieure à la température de fusion du germe.
- Une trempe jusqu'à  $1040 \text{ }^\circ\text{C}$  en 12 minutes.
- Un refroidissement lent à  $2 \text{ }^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $986 \text{ }^\circ\text{C}$ , juste au-dessus de la température de solidification de Y123. Pendant ce refroidissement, la nucléation commence à partir du germe [69].
- Un refroidissement très lent à  $0.25 \text{ }^\circ\text{C/h}$  entre  $986 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $982 \text{ }^\circ\text{C}$ , c'est la fenêtre de solidification, pendant laquelle le domaine de Y123 continue de croître.

- Un refroidissement lent à 2 °C/h jusqu'à 940 °C, amorce le retour à la température ambiante suffisamment lentement afin de réduire la formation et la propagation de microfissures.
- Une descente en température à 35 °C/h de 940 °C jusqu'à la température ambiante. Ce refroidissement est également relativement lent de façon à limiter les contraintes thermiques de même que la formation de fissures dans le domaine texturé.

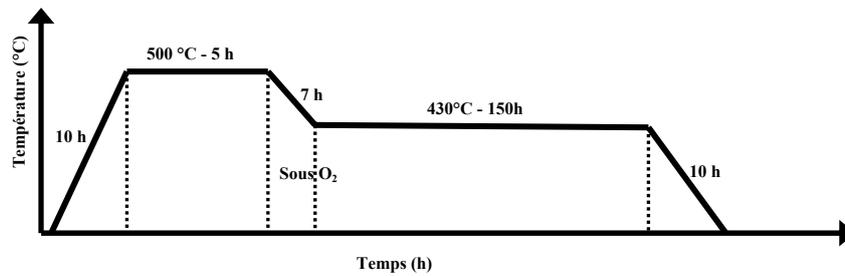


**Figure 21 : Traitement thermique de texturation pour le procédé TSMTG. Au cours du cycle thermique la phase  $YBa_2Cu_3O_y$  est formée suivant la réaction chimique:  $Y_2BaCuO_5 + (3 BaCuO_2 + 2 CuO) \rightarrow 2 YBa_2Cu_3O_y$ .**

### b) Oxygénation des domaines

Après l'étape de texturation, l'échantillon obtenu est composé de phase Y123 de structure quadratique, sous oxygénée et non supraconductrice. Il est donc nécessaire d'oxygéner le matériau par un recuit (Figure 22 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) afin d'obtenir la phase optimale Y123 de structure orthorhombique supraconductrice. Ce recuit présente cinq étapes :

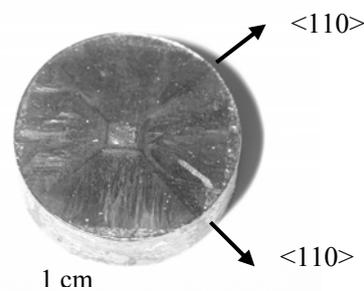
- Une montée de la température ambiante à 500 °C en 10 heures, qui permet la diffusion d'une grande quantité d'oxygène dans le matériau,
- Un palier à cette température de 5 heures,
- Un refroidissement à 430°C en 7 heures,
- Un second palier à 430°C de 150 heures qui permet d'atteindre l'équilibre en oxygène à 6.9,
- Une descente à la température ambiante en 10 heures.



**Figure 22 : Cycle thermique de recuit sous oxygène.**

L'échantillon obtenu après ce cycle de recuit sous oxygène est composé de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de précipités de la phase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . La Figure 23 montre le résultat du procédé de texturation pour un échantillon classique. Nous pouvons observer la croissance du domaine jusqu'aux bords du disque sans la formation de domaines parasites sur la surface supérieure ainsi que la « trace » caractéristique de la croissance significative des directions  $\langle 110 \rangle$ . Cependant la taille de l'échantillon a diminué par rapport à sa taille de départ. En effet son diamètre initial était de 24 mm et après le cycle thermique il ne fait plus que 20 mm, soit un retrait dimensionnel de l'ordre de 30 à 40 % en volume. Il y a donc une perte de matière (phase liquide), qui est perçue comme un inconvénient, et une diminution de porosité lors du traitement, ce qui est un avantage car nous augmentons ainsi la qualité des contacts intergranulaires. Durant sa thèse, J-P Mathieu a observé, grâce au système de four couplé à une caméra, que le retrait se produit durant la première étape du cycle thermique. Le retrait peut être assimilé à une étape de frittage, il débute aux alentours de 920 °C et se termine avant la température de décomposition péritectique.

Mais le retrait en lui-même reste un inconvénient si nous désirons fabriquer des pièces à géométrie définie. Cependant, pour des formes géométriques simples, dans le domaine de technologie céramique, des composants sont fabriqués avec de grandes précisions dimensionnelles malgré le retrait.



**Figure 23 : Photographie de la surface d'un échantillon supraconducteur YBCO élaboré par le procédé conventionnel de texturation (TSMTG).**

### C. *Limitations de ce procédé*

Bien que cette méthode soit performante pour élaborer des échantillons Y123 monodomains, elle reste limitée par quelques inconvénients. Les échantillons obtenus par cette méthode sont sujets à un retrait dimensionnel important qui s'accompagne de tensions importantes qui pourront être source de fissures. Il a été également observé que les échantillons subissent un fléchissement vers le centre de leur surface. Cette déformation, qui a lieu pendant le palier à haute température, est due à la perte d'une quantité de phase liquide. Une solution à ce problème est d'utiliser un support très dense, comme par exemple un disque de poudre  $Y_2O_3$ .

De nombreuses études ont été réalisées sur la microstructure des échantillons [70-71] et ont révélé la présence de fissures et de porosité dans le matériau. Ceci est un inconvénient majeur pour le passage du courant. Plusieurs types de fissures peuvent être observées dans les échantillons Y123 obtenus par TSMTG. Les plus courantes sont les microfissures  $\vec{a}/\vec{b}$ , observées parallèles aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Leur formation a deux origines. La première, d'après Diko et al., est due à la différence de coefficient de dilatation thermique et d'élasticité entre la phase Y123 et les particules Y211. Ces fissures apparaissent pendant le refroidissement lors du cycle thermique. La deuxième est due à une différence de changement de paramètres de maille des phases Y123 lors de la transition quadratique/orthorhombic (T-O) au cours de l'oxygénation. Le rôle de ces fissures est controversé. Elles augmentent de manière significative la pénétration de l'oxygène dans l'échantillon et raccourcissent le temps d'oxygénation. Cependant, elles influencent négativement la densité de courant critique et la tenue mécanique de l'échantillon. Le second type de fissures observées est appelé macrofissures  $\vec{a}/\vec{b}$ , qui s'étendent le long de grandes surfaces de l'échantillon et délimitent les interfaces Y211/Y123. Il a été supposé [72] que ces macrofissures sont formées à cause du stress macroscopique qui est induit par l'hétérogénéité macroscopique de la concentration en Y211 dans l'échantillon. Récemment il a été révélé [73] que la formation de ces macrofissures commence à la surface de l'échantillon durant le stade initial de l'oxygénation.

### III. La méthode d'infiltration et croissance

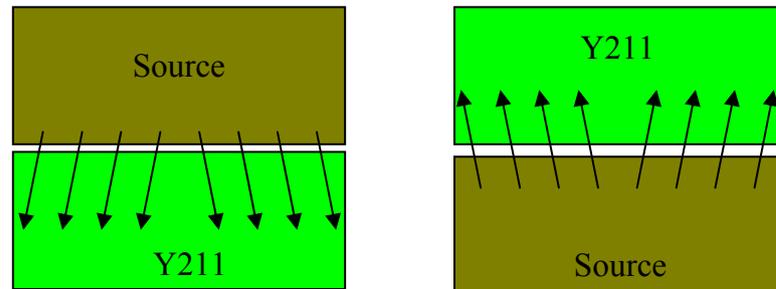
Afin de surmonter les inconvénients du processus de texturation TSMTG, qui était jusqu'ici la seule manière de produire les matériaux Y123 supraconducteurs massifs exempts de joints de grains, de nouvelles méthodes de texturation ont été étudiées durant ces dernières années. Parmi elles, le procédé d'infiltration-croissance ou Infiltration-growth (IG) [74] consiste à placer un disque de Y211 sur un disque de phase liquide riche en baryum et en cuivre pour former Y123. Cette méthode [75-78] possède plusieurs avantages par rapport à la technique conventionnelle:

- l'obtention d'un matériau ayant peu de macro et microfissures,
- les inclusions de particules  $Y_2BaCuO_5$  sont très fines sans ajout de dopant (tels que  $CeO_2$ ,  $PtO_2$ ...) et distribuées de façon homogène dans la matrice Y123,
- les problèmes tels que le fléchissement de l'échantillon et la réaction du substrat sont évités,
- sous certaines conditions, le même matériau pourra être utilisé comme germe (exemple un cristal d'Y123 pour initier la croissance en vue d'élaborer un monodomaine d'Y123),
- et la forme initiale de l'échantillon est conservée, puisqu'il n'y a pratiquement pas de retrait.

#### A. Principe

La méthode d'infiltration permet d'élaborer par solidification assistée par un germe des monodomains d'Y123 texturés. Dans cette méthode nous utilisons un disque de Y211 placé sur ou sous un disque de phase liquide riche en baryum et en cuivre, appelé source, pour former Y123. Fondamentalement, le processus peut être divisé en deux étapes caractéristiques, à savoir l'étape d'infiltration et l'étape de croissance. Lors du cycle thermique, ces deux disques sont chauffés au-dessus de la température péritectique, la phase liquide qui est présente dans le « disque source » infiltrera le « disque réservoir » Y211 par gravité et/ou capillarité et réagira pour former Y123. Afin de produire un monodomaine Y123 texturé à partir du germe placé au dessus, le disque est refroidi à partir de la température péritectique avec un refroidissement lent. L'infiltration, schématisée à la Figure 24, peut être définie par

une « source » possédant un bas point de fusion qui s'infiltré dans une matrice Y211 appelé aussi « réservoir ». La seconde étape est la texturation, comme dans le cas de la méthode conventionnelle.



*Figure 24 : Représentation schématique de l'infiltration.*

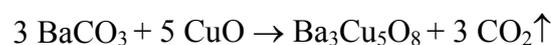
Le mécanisme du procédé d'infiltration n'étant pas bien maîtrisé, il fera l'objet d'une étude dans un chapitre suivant.

## **B. Protocole expérimental**

### **1. Préparation des échantillons**

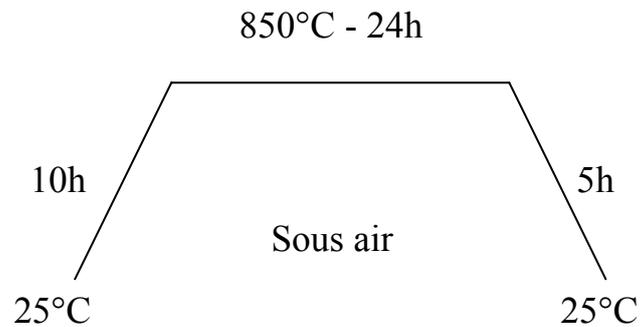
Le disque réservoir est formé à partir de la poudre commerciale de Y211 (SSC Neyco 3N).

La phase source  $Ba_3Cu_5O_8$  (appelée aussi Y035) est préparée à partir des précurseurs commerciaux  $BaCO_3$  (Diopma 4N) et  $CuO$  (Diopma 4N). La pesée de ces poudres est effectuée selon les proportions stœchiométriques de la composition souhaitée ( $Ba_3Cu_5O_8$ ) à l'aide d'une balance électronique de précision (Precisa 180a,  $\pm 0.1mg$ ). Ces précurseurs sont ensuite mélangés à sec pendant 40 minutes au moyen du broyeur planétaire, et le mélange est récupéré au pinceau et rebroyé manuellement. La phase Y035 est formée avant la mise en forme du disque « source ». En effet, l'un des précurseurs étant un carbonate, une calcination est nécessaire afin d'éliminer le gaz carbonique : son départ provoquerait l'éclatement de la préforme lors du cycle thermique d'infiltration. Le chamottage permet alors d'effectuer la synthèse de Y035 suivant la réaction suivante :



Le mélange de poudre est contenu dans une barquette en alumine que nous plaçons au centre d'un four Pyrox. Le cycle thermique illustré sur la Figure 25 s'effectue sous air :

- Une montée de la température ambiante à 850 °C pendant 10 heures,
- Un palier de 24 heures à 850 °C,
- Une descente en température en 5 heures.



**Figure 25 : Traitement thermique de chamottage de la phase source Y035.**

Pour former la phase désirée une étape de deux chamottages séparés par un broyage manuel au mortier est requise. Le chamottage est une opération thermique dont le but est de transformer par voie solide un mélange de poudre en une nouvelle phase par décomposition des précurseurs (décarbonatation, déshydratation...). A la suite des chamottages un nouveau broyage manuel est effectué pour désagglomérer les grains.

La poudre de Y123 utilisée pour améliorer la viscosité de la source est une poudre commerciale (SR 30, Solvay). La source utilisée est un mélange de Y035 avec x % molaire de Y123, x variant de 0 à 100. Les quantités des deux composants sont pesées à la balance électronique puis mélangées à sec pendant 40 minutes dans la pulvérisette en agate.

Les disques de Y211 sont obtenus à partir de quelques grammes de poudre mélangés avec un liant organique (Rhodoviol), puis séchés 45 minutes sous épiradiateur et réduits en fine poudre à l'aide d'un mortier en agate. Deux systèmes de presse peuvent être utilisés pour la mise en forme des échantillons :

- Le pressage uniaxial dans un moule en acier sous une pression d'environ 380 MPa exercée par une presse pneumatique. Le disque obtenu a un diamètre de 16 mm et une épaisseur de 7 mm.

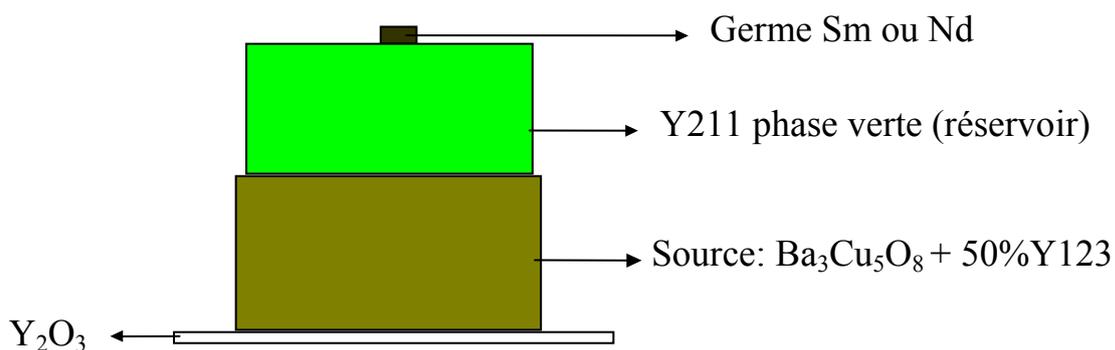
- La presse isostatique où la poudre est contenue dans une gaine en caoutchouc souple. Le pressage isostatique demande une montée et une descente en pression très lente pour minimiser les risques de microfissures et les non homogénéités de pressage. Les disques ainsi obtenus, de 9 mm de diamètre et de 9 mm d'épaisseur, sont bien densifiés.

Les disques de la phase source de diamètre de 16 mm et d'épaisseur égale à 9 mm sont pressées uniaxialement dans le moule en acier.

Le germe utilisé dans la méthode d'infiltration-croissance est le même que celui utilisé dans la méthode conventionnelle, il provient de disques de  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_2$  ( $\text{Sm}_{1.8}$ ) texturés. Il est donc choisi à partir des mêmes critères qui ont été développés dans le chapitre II paragraphe II.B.2.

## 2. Traitements thermiques

Le diagramme schématique d'infiltration (par capillarité, (Germe/ Y211/ Source)) représenté Figure 26 regroupe plusieurs pièces essentielles. D'abord le disque réservoir de Y211 (température de fusion  $> 1300$  °C), qui va récupérer le liquide de la phase « source »  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  (température de fusion  $\approx 940$  °C). Ensuite un germe de Sm ou de Nd préalablement sélectionné (cf.II.B.2) est déposé sur la phase « réservoir », et qui initiera la croissance du monodomaine.

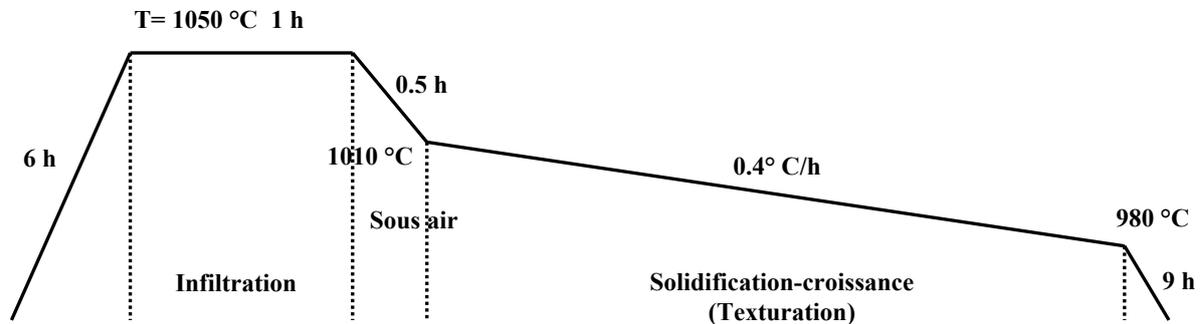


**Figure 26 : Mise en place de l'échantillon avant le traitement thermique de texturation par infiltration.**

Les échantillons préparés sont isolés de leur support en alumine par un lit de poudres de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  pour les raisons expliquées dans le paragraphe II. Quand la phase verte est

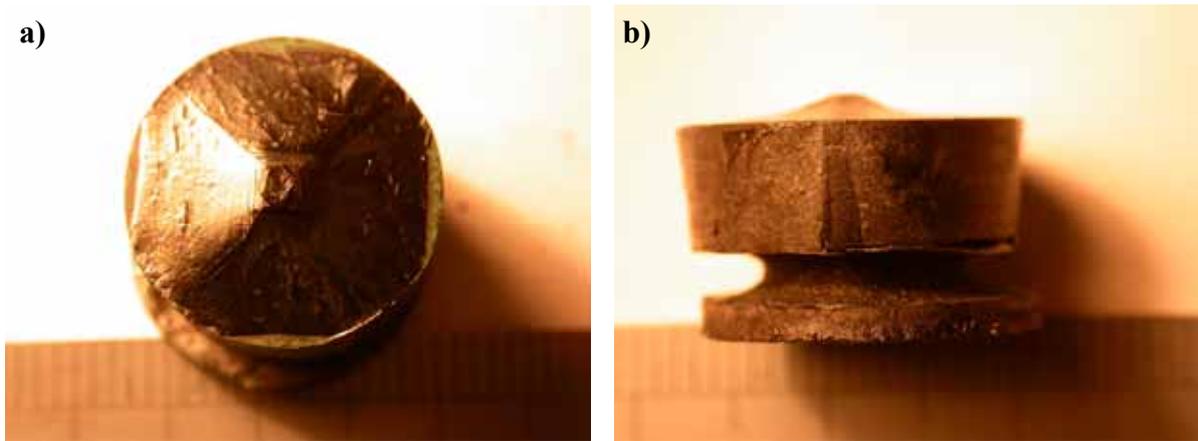
placée au-dessus de la phase source (Germe/ Y211/ Source), il n'est pas nécessaire d'utiliser le lit de poudre  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  puisque l'échantillon est isolé du support grâce à la phase source. Nous pouvons noter cet avantage économique car le prix de cette poudre  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  est très élevé. L'ensemble est mis en place dans un four (Pyrox MG 35) et soumis à un cycle thermique schématisé à la Figure 27 pour un traitement sous air. Ce cycle thermique doit comporter deux phases importantes comme cela a été décrit précédemment (principe de la méthode). Fang et Al.[79] ont étudié et déterminé un cycle pour ce processus, celui-ci constitue la base de notre travail. Le traitement peut être schématisé comme suit :

- Une montée en 6 heures à partir de la température ambiante jusqu'à  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Un palier à  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 heure : période au cours de laquelle la source (Y035) est complètement fondue et s'infiltré dans le réservoir (Y211).
- Un refroidissement rapide de  $80\text{ }^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $1010\text{ }^\circ\text{C}$  en 30 minutes.
- Un refroidissement très lent à  $0.4\text{ }^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $980\text{ }^\circ\text{C}$  pendant lequel le domaine de Y123 se forme et croit à partir du germe : c'est la texturation.
- Une descente en 9 heures de  $980\text{ }^\circ\text{C}$  à la température ambiante.



**Figure 27 : Cycle thermique d'infiltration- texturation des échantillons  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .**

L'échantillon ainsi obtenu présente un monodomaine d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  comme le montre la Figure 28. L'un des avantages de la méthode est observé ici, puisque l'échantillon a gardé sa forme initiale avec cependant une conicité faible. Au départ le diamètre de l'échantillon était de 16 mm et après le cycle thermique il est de 15.5 mm, ce qui en considérant aussi la réduction de la hauteur fait un retrait de 9 % en volume. Le disque a peu rétréci par rapport à la méthode conventionnelle où le diamètre serait de 14 mm pour un retrait volumique compris entre 30 et 40 %.



*Figure 28 : Echantillon  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtenu par le procédé d'infiltration-croissance. a) vue de dessus avec la formation du monodomaine, b) vue sur la tranche, nous pouvons observer le fort rétrécissement de la phase source qui a fondu au cours du traitement thermique pour alimenter la phase réservoir et former Y123.*

Nous remarquons (Figure 28) que la source a subi un retrait important, comme signature de l'effet de capillarité très prononcé dans le réservoir. Comme avec le procédé conventionnel l'échantillon obtenu Y123 a cristallisé dans sa structure quadratique non supraconductrice. Il faut donc recuire l'échantillon sous oxygène, afin d'obtenir la structure orthorhombique supraconductrice. Le cycle utilisé est identique à celui de la méthode conventionnelle (Figure 21 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

## IV. Perforation avant texturation

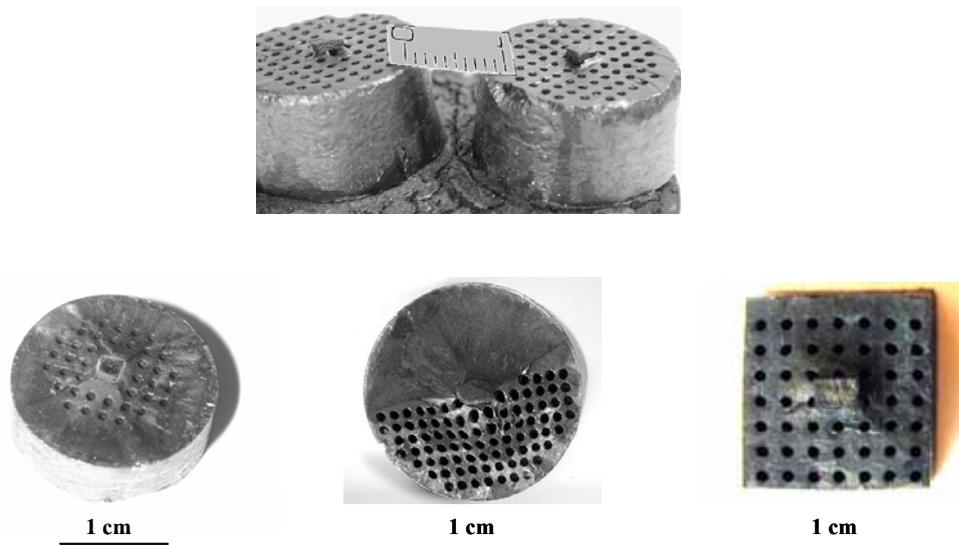
Les principaux défauts observés dans les échantillons texturés par TSMTG sont la présence des fissures et de porosités importantes au sein du matériau. En plus de ces défauts, certains problèmes majeurs demeurent, tels que le refroidissement lent lors de l'utilisation du matériau à l'azote liquide, l'oxygénation hétérogène et longue. Une étude a été menée sur l'étape d'oxygénation en vue de diminuer les fissures. Grâce à un processus d'oxygénation progressif [80], les gradients du taux d'oxygène peuvent être maintenus en-dessous de la limite où ils induisent des fissures. Mais cette stratégie est limitée par la diffusion de l'oxygène: seulement les échantillons minces, c'est-à-dire dont l'épaisseur est inférieure à 2 mm peuvent être traités dans un temps raisonnable. Le problème est que les dimensions de tels échantillons ne satisfont pas pour des applications. Une solution est de former l'échantillon massif puis de le transformer en structure avec des parois minces [81-84]. En outre de cette solution apportée aux problèmes de fissures, la morphologie perforée peut apporter des solutions à d'autres problèmes qui demeurent jusqu'ici ouverts :

- La perforation pourrait diminuer la porosité au cœur des monolithes supraconducteurs, puisque le gaz emprisonné dans le noyau de l'échantillon peut être facilement évacué pendant l'étape de fusion le long des trous.
- Les trous devraient faciliter l'oxygénation des échantillons, réduisant au minimum le développement de fissures pendant l'étape d'oxygénation.
- Une telle structure pourrait avantageusement aider pendant l'utilisation et la caractérisation d'échantillon. Par exemple en surmontant la formation de point chaud « hot spot » qui a fréquemment été observée pendant les mesures de courants critiques des échantillons massifs. Ou bien, l'accélération des transferts thermiques entre le matériau massif et le liquide réfrigérant cryogénique dû à une plus grande surface d'échange.

Les échantillons sont élaborés selon le même principe et le même protocole expérimental que le procédé TSMTG détaillé dans ce chapitre au paragraphe II. Une étape supplémentaire permet la perforation mécanique, verticale et éventuellement horizontale, des disques. Cette étape a lieu juste avant le cycle de texturation sur le disque fritté. Il est nécessaire de fritter le disque avant sa perforation, pour une meilleure tenue mécanique.

La perforation est réalisée mécaniquement avec des forets dont les diamètres varient de 0.5 mm à 2 mm. Pour simplification et en vue d'une bonne reproductibilité, ce réseau est régulier avec un espacement des trous de 3 mm entre axes.

Plusieurs types de moules peuvent être utilisés pour préparer les échantillons. C'est ainsi que plusieurs tests ont été réalisés et ont permis d'obtenir des monodomains de Y123 perforés comme le montre la Figure 29.



**Figure 29 : Plusieurs types d'échantillons perforés**

Des disques de 16 mm à 40 mm de diamètre ainsi que des cubes d'environ 15 mm de côté ont été élaborés à partir du procédé TSMTG. Les lignes de croissance mettent en évidence la formation d'un domaine jusqu'aux bords du disque, elles sont analogues à celles observées pour les massifs élaborés dans les mêmes conditions mais sans les trous artificiels. La croissance du monodomaine des matériaux perforés est mise en évidence pour l'échantillon mi-plein, mi-perforé où nous pouvons remarquablement observer les lignes de croissance à partir du germe. Ceci est d'ailleurs confirmé par le film vidéo réalisé par X. Chaud [85] montrant la croissance et la formation d'un domaine unique pour cette nouvelle géométrie à « trous ».

## V. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les échantillons sont exposées. Pour chacune des techniques, l'appareil employé est décrit brièvement ainsi que son fonctionnement et les informations apportées.

### A. *Analyses microstructurales*

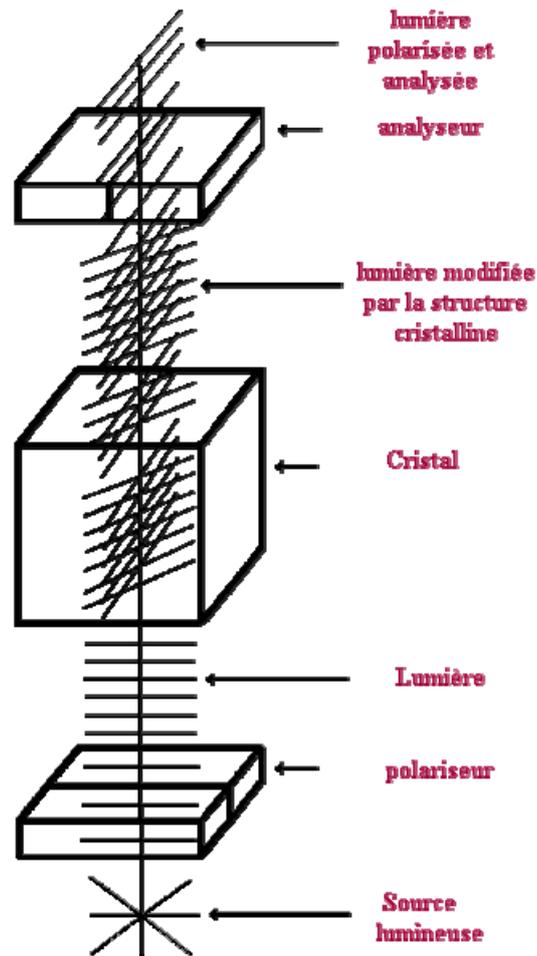
Les méthodes à notre disposition pour étudier en détail la microstructure des échantillons sont la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

#### 1. Microscopie optique en lumière polarisée

##### a. Description de la méthode

Le microscope dans sa forme la plus réduite est constitué d'un simple objectif et d'un oculaire, c'est-à-dire de deux lentilles convergentes. Ces deux lentilles forment une image très agrandie de l'objet et permettent d'observer les détails fins dans l'échantillon.

Le microscope en lumière polarisée est un microscope optique qui utilise la lumière polarisée. Il comporte deux filtres polarisants (appelés respectivement polariseur et analyseur) dont les deux directions de polarisation peuvent être choisies. La lumière polarisée ne peut traverser l'analyseur que si les plans de polarisation des deux filtres sont parallèles. Toutefois, si les plans de vibration sont perpendiculaires, l'analyseur intercepte les rayons lumineux et nous disons alors que le polariseur et l'analyseur sont croisés. La Figure 30 illustre le principe d'un microscope optique en lumière polarisée.



*Figure 30 : Représentation schématique d'un microscope optique à lumière polarisante.*

### **b. Informations apportées**

Le but du microscope est de donner accès à la structure microscopique des objets observés. Un microscope sert donc à voir des détails plus fins de l'objet et pas seulement à en faire une image agrandie. La performance principale de cet instrument est donc sa résolution, c'est-à-dire sa capacité à séparer ces détails. La microscopie optique à lumière polarisée permet de caractériser la microstructure et la texture des échantillons, car elle permet de visualiser les différentes phases en présence et de mettre en évidence leur orientation cristallographique. Tout échantillon optiquement anisotrope donnera une image colorée : cette couleur varie avec la rotation du polariseur et de l'analyseur, et avec l'orientation des axes optiques du cristal par rapport à  $\vec{P}$  et  $\vec{A}$ .

Deux microscopes optiques ont été utilisés lors de cette étude. Celui du laboratoire est un microscope Olympus BH2-UMA, il nous a permis essentiellement d'observer les plans

$\vec{a}, \vec{b}$  du Sm123 lors de la recherche et de la sélection de germes. Ces plans procurent une réflexion intense entre polariseur et analyseur parallèles, alors qu'ils sont éteints lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés.

Le second microscope est celui du laboratoire IRC in Superconductivity de l'université de Cambridge où j'ai passé trois mois au cours de ma thèse (échange européen SCENET). Il s'agit d'un microscope Nikon ECLIPSE ME600. Ce dernier a permis d'obtenir des micrographes de très bonne qualité des échantillons infiltrés élaborés à Cambridge (Chapitre III), et ainsi d'observer la taille et la répartition des inclusions de Y211 dans la matrice Y123.

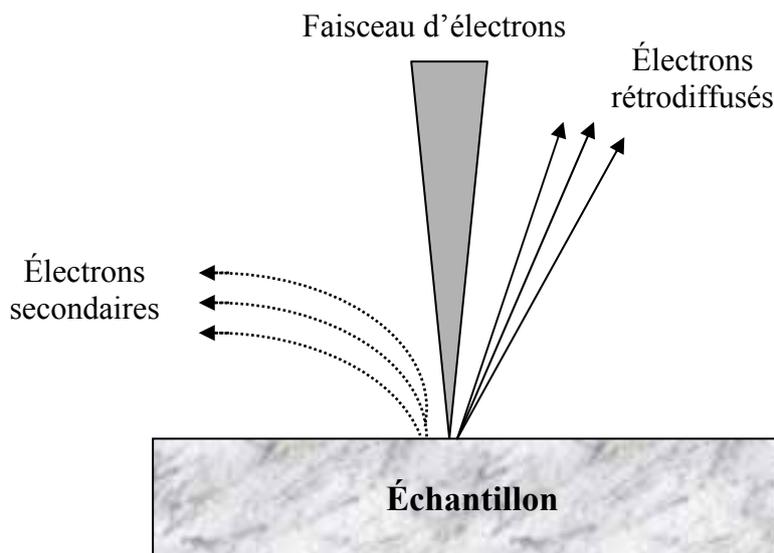
## 2. Microscopie électronique à balayage

### a. Description de la méthode

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est un MEB Philips XL-30 FEG, c'est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'étude de matériaux. Il peut aider à comprendre les causes de mauvaises propriétés supraconductrices.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) duquel sont arrachés des électrons. Ces derniers sont attirés par une anode grâce à une tension d'accélération modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défléctrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes. Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés :

- d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie;
- d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons-volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.



**Figure 31 : Rayonnements produits par les atomes sous l'action du faisceau d'électrons**

Le système EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est le plus couramment associé au MEB; son principe de base est le suivant: au contact avec le faisceau incident, les photons X émis par l'échantillon sont captés sur une diode à semi-conducteur (Silicium dopé Lithium ou Germanium), puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaîne d'analyse qui va classer les différentes raies des éléments en fonction de leur énergie.

### **b. Informations apportées**

La microscopie électronique à balayage permet l'observation d'échantillons massifs, sans préparation particulière, avec une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de fois plus grande qu'en optique et permettant l'observation d'échantillons à très fort relief) et une résolution spatiale en image pouvant atteindre le micromètre (voire quelques centaines de nanomètre) autorisant des grossissements pouvant dépasser 100 000. Cette technique permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie d'un objet solide.

Dans notre cas, le microscope électronique à balayage nous a permis de caractériser la microstructure des échantillons texturés et plus particulièrement les tailles et répartitions de particules isolantes Y211 dans la matrice supraconductrice Y123.

L'analyse de surface de céramiques polies en spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDS), permet d'obtenir une analyse qualitative de tous les éléments du tableau de Mendeleïev détectés à partir du carbone. Une quantification de ces derniers peut être réalisée de même qu'une cartographie élémentaire de la surface analysée.

## B. *Analyse de la texture*

Il est nécessaire de contrôler la texture des échantillons élaborés de façons différentes. La qualité des propriétés supraconductrices des échantillons dépend de la qualité de leur texture. La technique la plus efficace est la diffraction neutronique car elle permet une analyse en volume de la texture de l'échantillon.

### 1. **Diffraction de neutrons et analyse combinée par diffraction de rayonnements**

#### a. **Description de la méthode**

Les analyses de texture par diffraction neutronique ont été effectuées sur le diffractomètre D1B de l'institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble en collaboration avec Bachir Ouladdiaf. La longueur d'onde des neutrons utilisée est égale à  $\lambda = 2.523 \text{ \AA}$ . Les neutrons diffractés par l'échantillon sont collectés par un détecteur courbe composé de 400 cellules réparties sur  $80^\circ$  (résolution  $0.2^\circ$ ). Un schéma du dispositif est représenté en Figure 32. Pour effectuer les analyses de texture, un cercle d'Euler est utilisé (Figure 33a). Le disque peut ainsi être tourné selon les deux angles  $\chi$  et  $\varphi$ . L'angle  $\omega$  est l'angle d'incidence du faisceau de neutrons sur l'échantillon.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme cubique d'environ  $10 \text{ mm}^3$ , coupés dans les domaines obtenus. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon du cercle d'Euler de telle façon que l'axe  $\vec{c}$  moyen corresponde à l'axe de rotation en  $\varphi$ . Pour étudier la texture, un balayage en  $\chi$  de  $0$  à  $90^\circ$  et en  $\varphi$  de  $0^\circ$  à  $355^\circ$  est effectué pour une position fixe de  $\omega$ . Nous utilisons des pas de  $5^\circ$  en  $\chi$  et  $\varphi$ . Ainsi l'analyse par diffraction neutronique consiste à mesurer le diagramme de diffraction complet pour les 1368 orientations d'échantillon successives. Des diagrammes, nous extrayons les figures de pôles  $\{hkl\}$  expérimentales correspondant aux pics considérés. La mesure de ces figures de pôles expérimentales pour plusieurs familles  $\{hkl\}$  non coplanaires permet de calculer la Fonction de Distribution des Orientations (FDO) qui donne une représentation complète de la texture. L'analyse combinée [86] permet de construire les figures de pôles normalisées (dont les valeurs ne dépendent que de l'orientation et non par exemple de la porosité de l'échantillon) à partir des spectres de diffraction et de calculer la fonction de distribution d'orientation. Nous choisirons de représenter les figures de

pôles d'indices simples  $\{003\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{010\}$  correspondant respectivement aux distributions des axes  $\vec{c}$ ,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  de Y123, et  $\{200\}$ ,  $\{002\}$  et  $\{020\}$  pour la phase Y211.

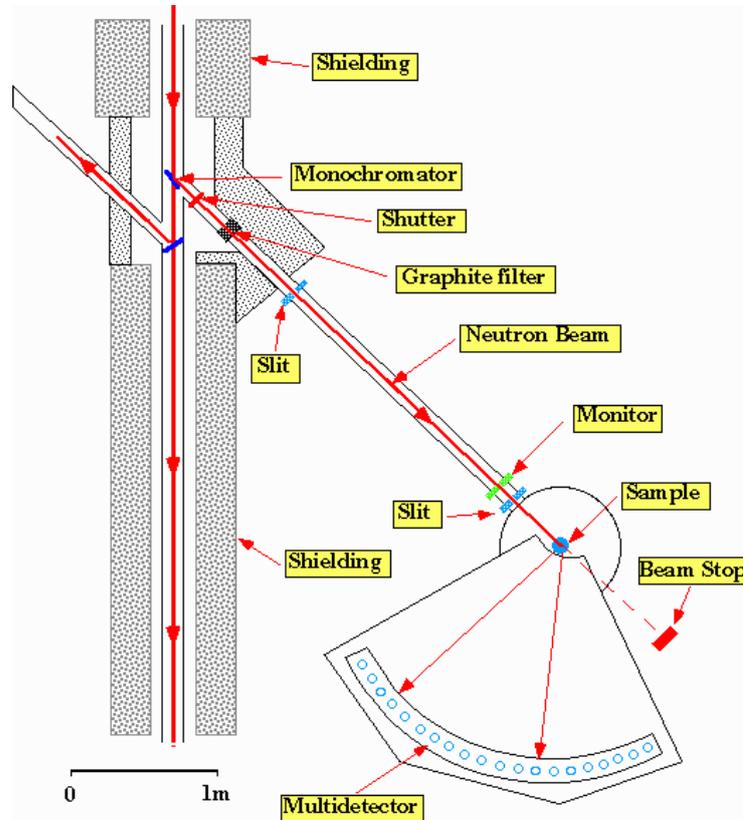


Figure 32 : Schéma du diffractomètre D1B à l'ILL.

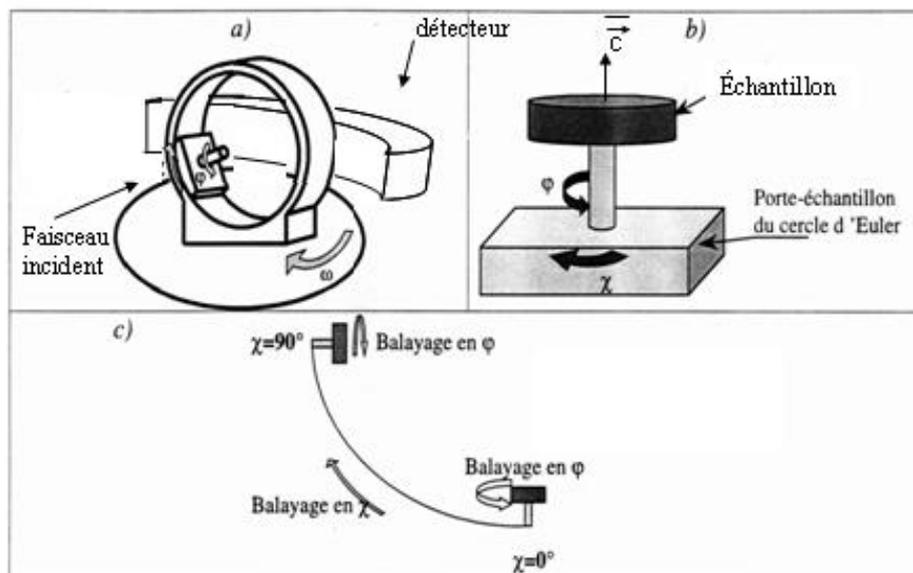


Figure 33 : a) Schéma du cercle d'Euler  
 b) Schéma précisant le positionnement de l'échantillon sur le cercle d'Euler  
 c) Schéma représentant les balayages angulaires effectués

## **b. Informations apportées**

A la différence des rayons X ou de l'EBS (paragraphe ci-après) qui donnent des informations en surface, la diffraction de neutrons est une méthode efficace pour analyser en volume la texture de gros échantillons. L'analyse des textures permet de préciser la distribution des orientations cristallines des grains d'un solide, pour la relier aux propriétés macroscopiques anisotropes. Cela permet d'obtenir des données précises sur la qualité des échantillons. Les mesures de texture par diffraction neutronique permettent d'obtenir des figures de pôles complètes, de haute qualité, et de déterminer la texture globale d'un échantillon massif. Les résultats ainsi obtenus doivent être corrélés avec ceux acquis grâce aux autres techniques de caractérisation décrites dans ce chapitre.

## **2. EBSD**

### **a. Description de la méthode**

La diffraction des électrons rétrodiffusés ou EBSD (Electron BackScattering Diffraction) dans un microscope à balayage spécifique permet de caractériser l'orientation des cristallites au niveau local, à l'échelle de taille moyenne de 0,5  $\mu\text{m}$ , voire 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  sur YBCO. L'échantillon est orienté à 70° vers le détecteur CCD. Le microscope est utilisé pour sélectionner les points à analyser. Les électrons issus du canon sont diffractés par les plans (hkl) du cristal et se projettent vers la caméra sous forme de deux cônes de diffraction symétriques correspondants à  $\pm \theta_{\text{Bragg}}$ . Si nous interceptons ces cônes sur un écran plat, nous observons des bandes qui s'entrecroisent appelées bandes de Kikuchi. Une série de bandes de Kikuchi, correspondant aux différentes familles de plans cristallographiques diffractés, permet l'analyse en orientation.

Le microscope qui a été utilisé pour cette étude est un microscope électronique de type ESEM : Philips ESEM XL30 FEG. L'étude EBSD a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique Structurales (LCIS) à Liège sous la direction du Professeur Rudi Cloots pendant un stage de deux mois au cours de ma thèse (échange européen).

## **b. Informations apportées**

L'indexation des diagrammes donne des informations sur la phase (Y123 ou Y211) et sur l'orientation du cristal. Cette orientation se réfère aux axes de l'échantillon. Cette technique, très employée afin d'étudier les relations d'orientations entre grains et remonter à l'orientation préférentielle globale, ne sonde cependant que la surface de l'échantillon, et est très sensible à l'état de cette surface, ce qui la rend inopérante pour la plupart des matériaux. Pour nos céramiques, une méthode de polissage performante a permis de rendre exploitable les diagrammes de Kikuchi.

## **C. Etude des propriétés magnétiques**

### **1. Cartographie de champ piégé**

#### **a. Description de la méthode**

La cartographie par sonde de Hall est une méthode rapide et non destructive permettant d'obtenir des informations sur le caractère mono-domaine des échantillons. Un champ magnétique est appliqué à l'échantillon pendant son refroidissement à 77 K (FC) ou une fois qu'il est refroidi si le champ est produit par une bobine d'induction (ZFC). Puis nous stoppons le champ, en retirant l'aimant ou en coupant l'alimentation de la bobine, tout en laissant l'échantillon plongé dans l'azote liquide. Le champ magnétique piégé par l'échantillon est mesuré à hauteur fixe par une sonde de Hall reliée à un gaussmètre. La sonde de Hall mesure environ un mètre de longueur, elle est maintenue pratiquement sur toute sa longueur par un bras afin d'éviter les vibrations. Ce bras est monté sur un assemblage de trois moteurs pouvant se déplacer dans les trois directions de l'espace ( $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ ). La sonde mesure le champ dans un rayon de 0.38 mm environ.

Le flux piégé est produit par des courants rémanents circulant dans les grains, il est maximum au centre des grains. La représentation 3D, de l'intensité du flux magnétique en fonction des déplacements horizontaux sur la surface de l'échantillon, a une forme proche de la forme gaussienne pour un domaine magnétique parfait.

Plusieurs études [87-90] ont été effectuées pour déterminer la formule permettant de calculer la valeur du champ piégé en fonction de la densité de courant dans le matériau. En 1997, Nagashima et al. [87] ont utilisé le modèle du champ critique, qui suppose que des

courants circulent dans les grains en formant des boucles de courant, pouvant être assimilées à des spires. Le courant circulant dans chaque spire est fonction de la densité de courant et le champ magnétique piégé  $B$  produit par l'ensemble des spires peut être calculé grâce à la loi de Biot-Savart. D'autres auteurs [88-89] ont remarqué que la cartographie de champ magnétique piégé obtenue grâce à la sonde de Hall fournit une mesure globale d'aimantation de l'échantillon, ainsi elle renseigne sur la densité de courant dans le matériau. Par conséquent, les cartographies peuvent être mesurées et analysées pour récupérer la  $J_c$  en résolvant le problème inverse. Un modèle a été établi à partir de quelques hypothèses sur la densité de courant  $J_c(J_x, J_y, J_z)$  qui circule dans l'échantillon :

(i) la circulation est horizontale ( $J_z = 0$ ),

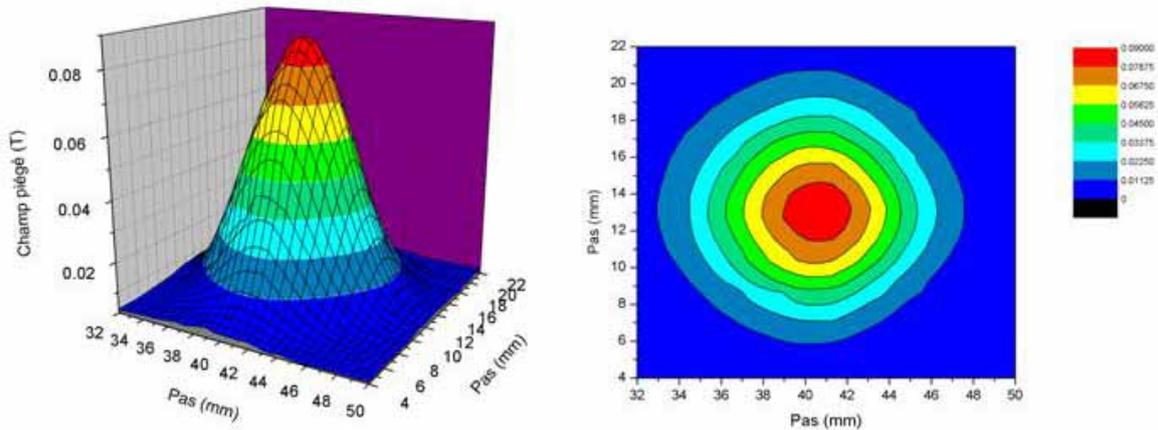
(ii) la densité de courant est uniforme dans un plan ( $J_x, J_y$  ne dépendent que de  $x$  et  $y$ ). Ainsi, une relation a été établie à partir de la loi de Biot et Savart en considérant que chaque mesure est faite sur une zone assimilée à un élément parallélépipédique  $dx dy dz$  :

$$B(x_m, y_n, h) = \sum_{i,j} M(i,j) \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\Delta_{ij \times l}} \frac{3z^2 - r^2}{r^5} dx dy dz \quad \text{où } r = |(x_m, y_n, h) - (x, y, z)|, \quad M(i,j) \text{ est}$$

l'aimantation supposée constante dans chaque zone mesurée. L'intégration numérique de cet algorithme permet de déterminer avec précision la valeur du champ magnétique piégé. Cette relation est valable dans le cas où le domaine Y123 a cru de façon à ce que l'axe  $\vec{c}$  soit parallèle à l'axe de l'échantillon. De nombreux chercheurs travaillent encore pour établir une relation précise entre la valeur de champ piégé et la densité de courant critique dans le matériau.

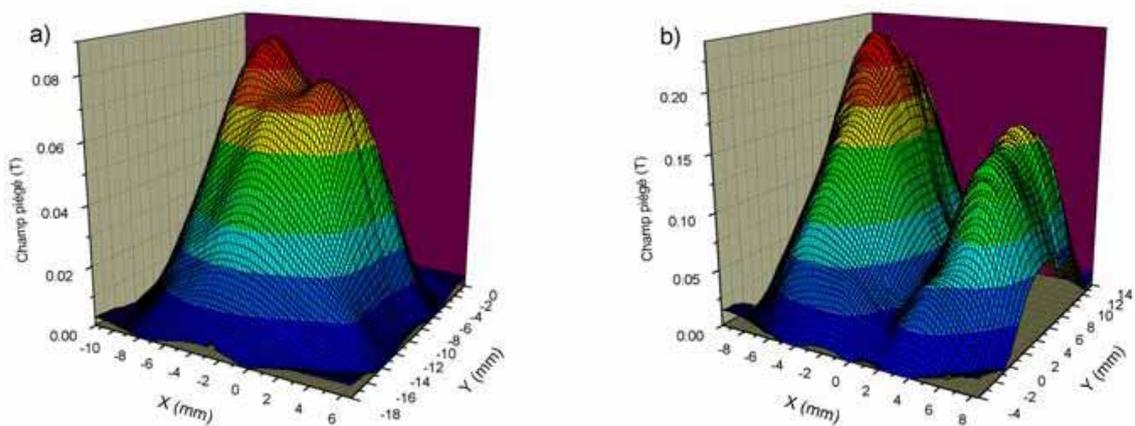
## **b. Informations apportées**

Cette technique apporte des informations sur l'homogénéité des courants rémanents dans les échantillons et sur leurs propriétés magnétiques macroscopiques. Elle permet donc de repérer les macro-fissures présentes dans les échantillons ou tout autre obstacle aux courants supraconducteurs. La Figure 34 est le résultat d'une cartographie de champ mesurée sur un échantillon monodomaine, la distribution de champ présente une seule composante, bien régulière, avec toutefois quelques écarts minimes à la symétrie cylindrique.



**Figure 34 :** *Cartographie de champ piégé d'un échantillon monodomaine en vue de perspective isométrique et en vue de dessus.*

Dans d'autres cas, en présence de fissures ou des non homogénéités dans l'échantillon, les distributions obtenues sont formées de plusieurs pics. Il est toutefois intéressant de différencier la présence de fissures de celle de plusieurs domaines sur la signature magnétique. En effet, la Figure 35a représente le résultat de la cartographie d'un échantillon monodomaine mais contenant une fissure de surface, alors que la Figure 35b représente le résultat de la cartographie d'un échantillon perforé à deux domaines, désorientés l'un par rapport à l'autre.



**Figure 35 :** *Cartographie de champ piégé de deux échantillons a) qui contient une fissure en surface et b) qui possède deux domaines.*

Une différence entre les deux cartographies est évidente. Dans le premier cas, le dôme est formé d'une unique base et ce n'est qu'à son sommet que le dôme se divise en deux pics. Dans le deuxième cas, les deux pics sont distinctement séparés depuis leur base.

L'intensité du flux piégé dépend également du champ appliqué. Lorsque le champ appliqué n'est pas suffisant pour saturer le supraconducteur, le flux piégé ne reflète pas les capacités réelles de l'échantillon en terme de piégeage. Il faut faire aussi attention lors de la comparaison des valeurs de champ piégé obtenues dans les différents laboratoires, car les conditions de mesures sont souvent différentes.

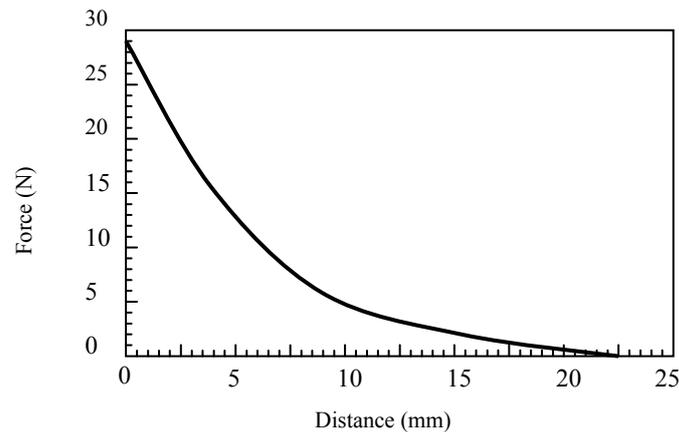
## **2. Force de lévitation**

### **a. Description de la méthode**

La mesure de la force de lévitation consiste à évaluer la force de répulsion exercée par un supraconducteur sur un aimant permanent en fonction de la distance aimant-échantillon. Un ordinateur commande un moteur qui agit sur une vis micrométrique permettant le déplacement contrôlé de l'aimant. La position zéro de l'aimant est repérée lorsque celui-ci vient au contact de l'échantillon. Ensuite l'aimant est remonté jusqu'à une distance de 20 mm de l'échantillon. Ce dernier est alors refroidi dans de l'azote liquide loin de l'aimant, c'est-à-dire refroidi sans champ. Une fois le matériau refroidi, la mesure consiste à avancer l'aimant vers le supraconducteur à vitesse constante. La force de répulsion est mesurée à intervalles de temps de plus en plus rapprochés.

### **b. Informations apportées**

Cette manipulation renseigne sur les capacités de lévitation d'un échantillon. La courbe obtenue (Figure 36) par cette méthode donne la force de répulsion en fonction de la distance aimant-échantillon. Cette force dépend de plusieurs facteurs liés à la qualité du domaine supraconducteur, comme la densité de courant critique  $J_c$  et la taille du volume supraconducteur. Elle dépend aussi des caractéristiques de l'aimant utilisé telles que sa taille et sa force. La mesure réalisée sonde la force de lévitation dans la direction de l'axe des cylindres de nos échantillons. Cette force dépend donc également de l'orientation du/des domaines en présence.



**Figure 36 : Force de lévitation en fonction de la distance aimant-supraconducteur.**

La valeur de la force est très fortement dépendante de la façon dont nous la mesurons, il est par conséquent difficile de comparer les résultats avec ceux obtenus par d'autres groupes.

### 3. Magnétomètre à Squid

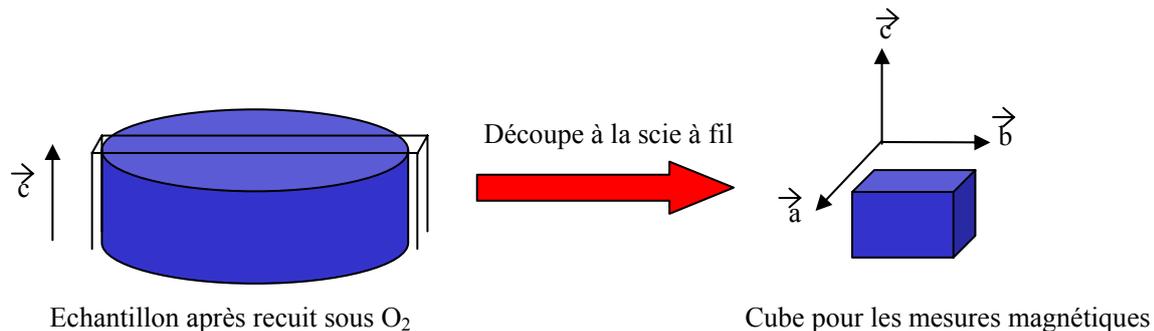
#### a. Description de la méthode

Le magnétomètre à SQUID est un détecteur de champ magnétique très sensible et il s'impose depuis sa découverte comme le magnétomètre le plus sensible actuellement disponible. Il est basé sur un détecteur supraconducteur qui est nommé "SQUID" (Superconducting QUantum Interference Device: détecteur supraconducteur à interférence quantique). C'est un instrument très sensible pour la détection de très faibles changements de flux magnétiques. Il est possible de mesurer avec l'appareil utilisé des champs magnétiques aussi faibles que  $10^{-10}$  Oersted en utilisant des bobines de détection de taille macroscopique.

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines captrices (gradientmètre), à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Les bobines du gradientmètre sont très exactement compensées. Lorsque nous introduisons un échantillon dans le gradientmètre, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant dans les bobines du gradientmètre. Ce courant ne peut s'amortir, car les fils sont supraconducteurs. Nous réalisons ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre du gradientmètre, une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradientmètre au SQUID. C'est donc un

convertisseur flux-tension. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Les mesures sont faites sur des morceaux d'échantillons parallélépipédiques d'environ 2 mm de côté. Pour obtenir un échantillon de cette taille nous découpons les échantillons (qui sont sous forme de disques) avec une scie à fil comme le montre la Figure 37 . Il faut faire attention à bien repérer les plans ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) car ce qui nous intéresse ici est la mesure de la densité de courant critique dans ces plans,  $J_c^{ab}$ , valeur maximale de  $J_c$  pour la structure considérée.



**Figure 37 : Principe du découpage d'un échantillon pour une mesure au SQUID.**

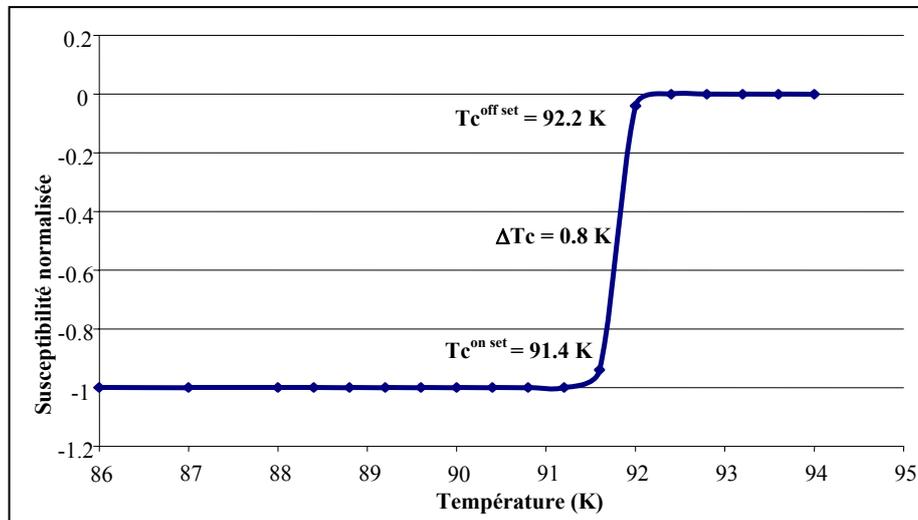
Le porte échantillon est une longue canne (environ 1.50 m) au bout de laquelle nous attachons une paille qui contient l'échantillon à analyser. Ce dernier doit être placé de façon à ce que son axe  $\vec{c}$  moyen soit parallèle à l'axe de la paille. L'ensemble (canne + paille) est introduit dans la chambre du SQUID.

### **b. Informations apportées**

Cet appareil renseigne sur deux grandeurs physiques intéressantes des matériaux supraconducteurs qui sont la température critique et la densité de courant critique.

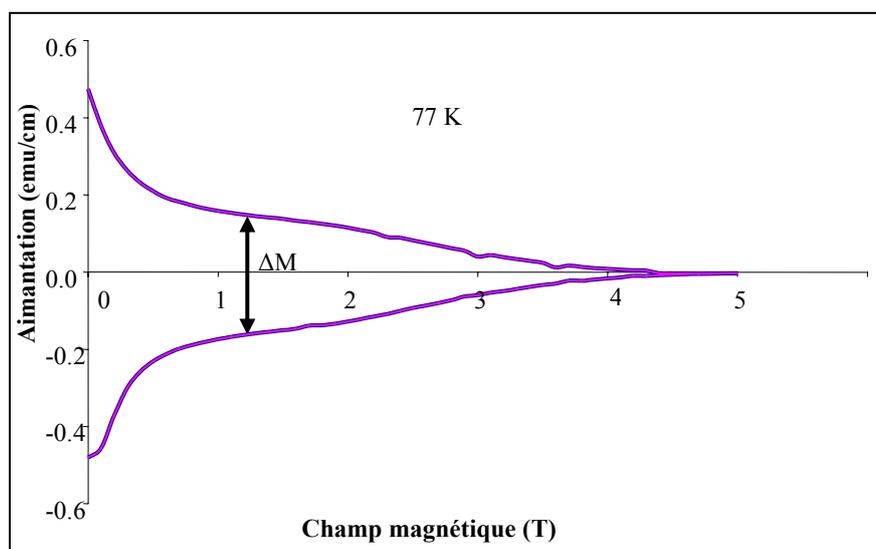
La température critique de Y123 pur est égale à 92 K. La comparaison de la mesure de la température critique des échantillons élaborés avec celle de Y123 pur permet de savoir si l'échantillon obtenu est de bonne ou mauvaise qualité. La mesure magnétique de la température critique  $T_c$  est effectuée sous un champ appliqué de 10 Gauss. La courbe obtenue est représentée sur la Figure 38. Elle donne l'évolution de la susceptibilité du matériau en fonction de la température. Les températures de début et fin de transition,  $T_c^{\text{onset}}$  et  $T_c^{\text{offset}}$  (valeur au niveau des genoux de la courbe), permettent de déterminer la température critique

$T_c$  grâce à la relation suivante:  $T_c = \frac{T_c^{\text{onset}} + T_c^{\text{offset}}}{2}$ . La transition magnétique de phases est mesurée par  $\Delta T_c = T_c^{\text{offset}} - T_c^{\text{onset}}$ .



**Figure 38 : Mesure de la susceptibilité en fonction de la température.**

Pour la mesure de la densité de courant critique l'échantillon est soumis à une température constante et à une variation du champ magnétique appliqué pour des champs successivement croissants puis décroissants. L'appareil mesure alors l'aimantation de l'échantillon en fonction du champ appliqué, soit parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  moyen de l'échantillon, soit perpendiculairement à celui-ci. La mesure totale forme un cycle d'hystérésis, représenté sur la Figure 39.



**Figure 39 : Cycle d'hystérésis**

Le cycle commence pour un champ magnétique appliqué H égal à -5 Teslas jusqu'à 0 T; l'aimantation, M, est alors négative. Le champ H est augmenté jusqu'à 5 T, ce qui a pour effet la pénétration progressive du flux magnétique dans l'échantillon, et M augmente jusqu'à la valeur 0 emu/cm<sup>3</sup> (approximativement). H est alors diminué jusqu'à 0 T et M continue d'augmenter. La forme du cycle d'hystérésis, en toute rigueur doit être symétrique par rapport à l'axe du champ appliqué (aimantation nulle).

Pour une valeur du champ magnétique extérieur H, nous remarquons deux valeurs de l'aimantation M; la différence entre ces deux valeurs est notée  $\Delta M = M_+ - M_-$ .

L'ouverture du cycle d'hystérésis  $\Delta M$  est directement proportionnelle au courant induit par la variation du champ. La densité de courant critique d'aimantation  $J_c^{ab}$  est déterminée à partir

de la relation du modèle de Bean[16]: 
$$J_c^{ab} = \frac{20\Delta M}{a\left(1 - \frac{a}{3b}\right)}$$

où a et b (cm) désignent les dimensions du cube, avec  $a < b$ , quand  $J_c^{ab}$  est donné en A/cm<sup>2</sup> et  $\Delta M$  en emu/cm<sup>3</sup>.

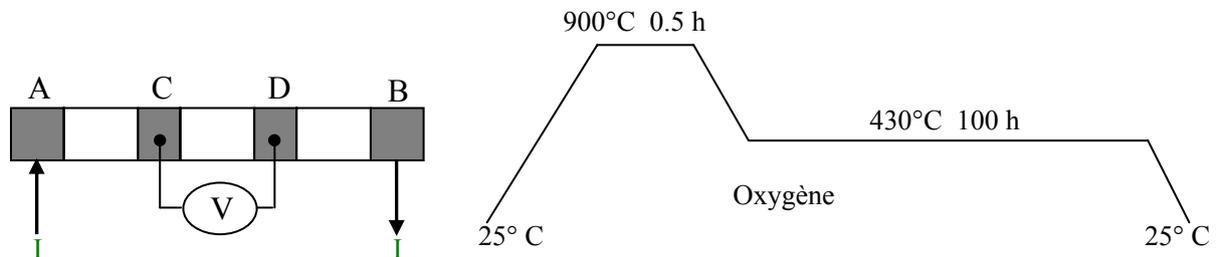
## 4. Caractérisations électriques

### Mesures de résistivité sous champ magnétique H

L'estimation de la température critique T<sub>c</sub> peut être réalisée en mesurant la résistivité en fonction de la température. La mesure se fait sur un échantillon en forme de barreau d'une section de 1 mm<sup>2</sup> et d'une longueur de l'ordre du centimètre. La méthode utilisée est appelée « mesure en quatre points » du fait de la répartition des contacts électriques sur l'échantillon (Figure 40 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les barrettes à mesurer sont préparées suivant le protocole :

- Les contacts sont réalisés en quatre points (A, B, C, D) avec une pâte conductrice d'argent (Dupont 4929). Deux des contacts (A et B) se trouvent aux extrémités du barreau où sont soudés des fils torsadés servant à l'amenée de courant dans l'échantillon. Les deux autres contacts servent à mesurer la différence de potentiel dans le but de déterminer la résistivité ou la densité de courant critique de l'échantillon.

- Les échantillons sont ensuite recuits (Figure 40 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) à 900 °C pendant 0,5 h afin de faire diffuser l'argent dans le matériau et assurer ainsi de bons contacts électriques. Mais cette montée à 900 °C entraîne la désoxygénation du matériau, il est alors nécessaire de poursuivre le cycle à 430 °C pendant 100h sous flux d'oxygène pour rendre les échantillons supraconducteurs.



**Figure 40 : Schéma d'un échantillon avec ses contacts et cycle de recuit des contacts.**

Le dispositif contient une canne de mesure formée par un tube d'inox plongé dans un cryostat d'hélium. Le cryostat contient une bobine supraconductrice pouvant produire des champs de 7 T. Un courant continu traverse le barreau à partir des amenées de courant. La résistivité de l'échantillon est mesurée, en fonction de la température ( $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) et aussi en fonction du champ magnétique appliqué ( $0 \text{ T} < H < 7 \text{ T}$ ). La courbe de résistivité en fonction de la température permet de déterminer la valeur de la température critique du matériau. Elle permet aussi de tracer la ligne d'irréversibilité et d'estimer le champ critique.

## Conclusion

Bien que de nombreux travaux aient été effectués en vue d'améliorer la qualité des domaines texturés d'YBCO, des défauts persistent et limitent les performances supraconductrices des matériaux. La technique qui s'est avérée la plus efficace jusqu'à aujourd'hui appelée « Top Seeding Melt Texturation Growth » consiste à fondre le matériau puis à le texturer par solidification lente grâce à un germe. Les recherches se sont orientées vers de nouvelles méthodes et de nouvelles géométries. Parmi elles, la méthode d'infiltration et croissance dont le principe est basé sur celui du procédé conventionnel semble prometteuse. Pour cette méthode, la phase Y211 et la phase liquide riche en baryum et en cuivre sont pressées séparément. Pendant le cycle thermique la phase liquide (Ba, Cu) s'infiltré dans le disque de Y211 puis pendant un refroidissement lent, le domaine Y123 croît à partir du germe. Plusieurs avantages, par rapport à la méthode conventionnelle, ont été observés avec cette méthode. Les matériaux possèdent moins de macro et micro fissures, les inclusions de Y211 sont très fines et distribuées de façon homogène dans la matrice Y123 et l'échantillon garde sa forme initiale c'est-à-dire qu'il ne subit pas de fléchissement ni de rétrécissement important. Il a été montré que les échantillons minces s'oxygénéaient mieux que les massifs. En effet, la diffusion de l'oxygène jusqu'au coeur des monolithes est plus facile pour un petit volume. Il est alors venu l'idée de produire des parois minces dans les échantillons massifs. La méthode utilisée est de perforer mécaniquement les disques avant le traitement thermique. Ainsi, les fissures et la porosité présentes au sein des échantillons sont diminuées. De nombreuses techniques d'analyses sont à notre disposition pour caractériser les échantillons élaborés. Des études peuvent être faites sur les microstructures, la texture et les propriétés magnétiques et électriques. Ces analyses vont permettre d'approfondir les connaissances sur l'élaboration des échantillons. Elles seront utilisées en particulier dans le chapitre suivant, en vue d'optimiser le procédé d'infiltration et croissance.

## Références bibliographiques

- [48] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott, and R. A. Fastnacht, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 7850-7853.
- [49] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto and H. Hamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L332.
- [50] M. Murakami, *Progress in Materials Science* 38 (1994) 311-357.
- [51] M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Wertz, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L715-L717.
- [52] K. Salama and D.F. Lee, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994) 177-193.
- [53] I. Monot, M. Lepropre, J. Provost, G. Desgardin and B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1992) 712-718.
- [54] S. Jin, Q.T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. Van Dover, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht and H.D. Keith, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 2074-2076.
- [55] E. Guilmeau, thèse de l'université de Caen (2003).
- [56] C. Leblond-Harnois, thèse de l'université de Caen (1996).
- [57] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, *Adv. Supercond.* 3 (1991) 733-736.
- [58] R. Tournier, E. Beaunon, O. Belmont, X. Chaud, D. Bourgault, D. Isfort, L. Porcar and P. Tixador, *Supercond. Sci. Technol* 13 (2000) 886-895.
- [59] S. Marinel, J. Wang, I. Monot, M.P. Delamare, J. Provost and G. Desgardin, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) 147-155.
- [60] D. F. Lee, V. Selvamanickam and K. Salama, *Physica C* 202 (1992) 83-86.
- [61] C. Leblond-Harnois, I. Monot-Laffez and G. Desgardin, *Physica C* 340 (2000) 299-307.
- [62] P. Diko, M. Ausloos and R. Cloots, *J. Mater. Res.* 11 (1996).
- [63] Y.A. Jee, G.W. Hong, T.H. Sung and C.J. Kim, *Physica C* 314 (1999) 211-218.
- [64] C.J. Kim, Y.A. Jee, G.W. Hong, T.H. Sung, Y.H. Han, S.C. Han, S.J. Kim, W. Bieger and G. Fuchs, *Physica C* 331 (2000) 274-284.
- [65] E. Sudhakar Reddy, N. Hari Babu, Y. Shi and D.A. Cardwell, *J. Europ. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2935-2938.
- [66] Y. Shi, N. Hari Babu and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. technol.* 18 (2005) L13-L16.
- [67] Y.A. Jee, G.W. Hong, T.H. Sung and C.J. Kim, *Physica C* 304 (1998) 255-264.

- [68] C. Leblond-Harnois, I. Monot and G. Desgardin, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5407-5413.
- [69] P. Gautier Picard, Thèse de l'université de Grenoble (1998).
- [70] P. Diko and G. Krabbes, *Physica C* 399 (2003) 151-157.
- [71] P. Diko, N. Pelerin and P. Odier, *Physica C* 247 (1995) 169-182.
- [72] P. Diko, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 1202-1213.
- [73] P. Diko and G. Krabbes, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) 90-93.
- [74] Y.L. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer, V.R. Todt, S. Sengupta and D. Shi, *Physica C* 234 (1994) 232-236.
- [75] E. Sudhakar Reddy and T. Rajasekhanan, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 523-234.
- [76] C.J. Kim, Y.A. Jee, K.W. Lee, T.H. Sung, S.C. Han, I.H. Kuk and G.W. Hong, *Appl. Supercond.* 6 (1998) 149-156.
- [77] N.V.N. Viswanathy, T. Rajasekharany, N. Harish Kumarz, L. Menonz and S.K. Malikz, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 420-425.
- [78] S. Meslin and J.G. Noudem, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 1324-1328.
- [79] H. Fang and K. Ravi-Chandar, *Physica C* 340 (2000) 261-268.
- [80] D. Isfort, X. Chaud, R. Tournier and G. Kapelski, *Physica C* 390 (2003) 341-355.
- [81] J.G. Noudem, S. Meslin, C. Harnois, D. Chateigner and X. Chaud, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 1-6.
- [82] C. Harnois, S. Meslin, J.G. Noudem, D. Chateigner, B. Ouladdiaf and X. Chaud, *IEEE* 15 (2005) 3094-3097.
- [83] X. Chaud, S. Meslin, J.G. Noudem, C. Harnois, L. Porcar, D. Chateigner and R. Tournier, *J. Crystal Growth* 275 (2005) e855-e860.
- [84] P. Diko, S. Kracunovska, L. Ceniga, J. Bierlich, M. Zeisberger and W. Gawalek, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1400-1404.
- [85] X. Chaud, D. Isfort, L. Porcar and R. Tournier, *J. E. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2955-2958.
- [86] D. Chateigner, *Analyse Combinée* (2004)  
<http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>
- [87] K. Nagashima, T. Higuchi, J. Sok, S.I. Yoo, H. Fujimoto and M. Murakami, *Cryogenics* 37 (1997) 577-581.
- [88] J. Amorós, M. Carrera, X. Granados, J. Fontcuberta and X. Obradors. *Proceedings of EUCAS 1997, Appl. Supercond.* 158 (1997) 1639-1642.

- [89] M. Carrera, J. Amorós, A.E. Carrillo, X. Obradors and J. Fontcuberta, *Physica C* 385 (2003) 539-543.
- [90] E. Bartolomé, X. Granados, B. Bozzo, S. Ilescu, T. Puig and X. Obradors, *J. Phys. Chem. Sol.* 67 (2006) 403-406.

# CHAPITRE III- OPTIMISATION DE LA METHODE D'INFILTRATION ET CROISSANCE

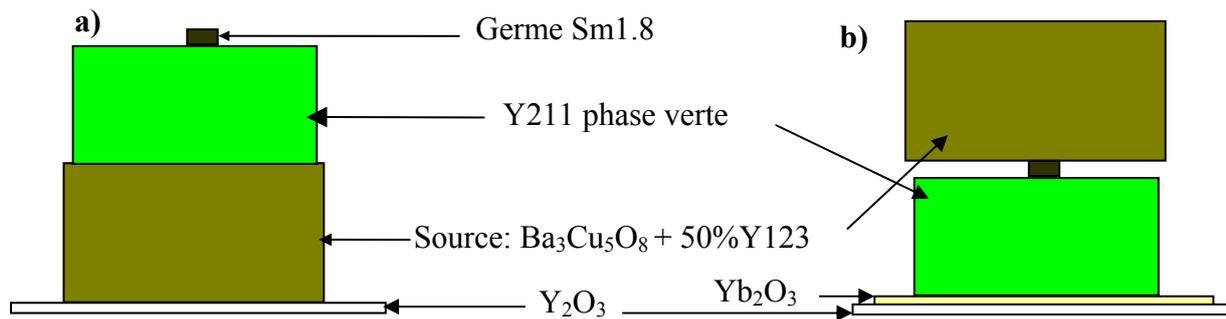
## Introduction

La méthode d'infiltration est une méthode récente [91-92] et très peu développée dans la littérature; le mécanisme et l'influence des paramètres d'élaboration sont encore peu connus. Plusieurs facteurs agissant sur le procédé tels que la mise en forme du disque  $Y_2BaCuO_5$  (Y211), la configuration d'infiltration (par gravité et/ou capillarité), la composition de la phase source ainsi que la granulométrie initiale du disque réservoir Y211 ont été étudiés au cours de ce chapitre. Toutefois, la compréhension du mécanisme du procédé est le premier objectif. Pour toutes les expériences menées, la nature du réservoir utilisé a toujours été un disque de Y211, la phase source le mélange  $Ba_3Cu_5O_8$  (Y035) + x % mol  $YBa_2Cu_3O_7$  (Y123) et le germe de samarium  $SmBa_2Cu_3O_x$  (Sm1.8).

## I. Mécanisme d'infiltration

### A. Compréhension du mécanisme

La méthode développée comporte principalement deux étapes importantes qui sont l'infiltration et la texturation. L'infiltration de la phase liquide Y035, se produit lorsque la température au cours du traitement thermique est au-dessus de la température de fusion de Y035. Deux cas de figure (Figure 41) sont envisagés, le premier avec la source en dessus du réservoir (Source/ Germe/ Y211) (montage « + ») et le second avec la source en dessous du réservoir (Germe/ Y211 / Source) (montage « - »).



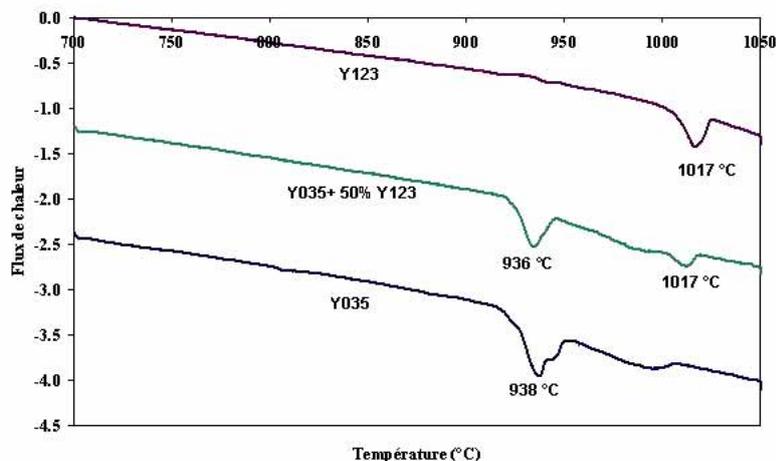
**Figure 41 : Schéma des configurations possibles lors de l'infiltration, a) par capillarité (montage « - ») et b) par gravité + capillarité (montage « + »).**

Dans les deux cas, deux types de force s'appliquent au liquide s'infiltrant dans le disque réservoir. La première force est la force de gravitation dirigée vers le bas. Le volume qui s'infiltré sous l'effet de cette force dépend de la granulométrie de la poudre utilisée et de la configuration des disques. Le second type de force concerne les forces de capillarité dues aux tensions superficielles mises en jeu. Ces forces sont réparties de façon isotrope et permettent par conséquent d'obtenir une remontée du liquide dans le montage « - » où elles doivent contrecarrer la gravité. La nature du liquide influence la montée capillaire par sa tension superficielle et sa masse volumique, ainsi que la granulométrie des poudres.

Dans le montage « + », les deux forces s'additionnent lors de l'infiltration du liquide dans le réservoir, alors que dans le montage « - » les forces de capillarité doivent être prédominantes. Dans les deux cas, nous observons une infiltration homogène du liquide sur l'ensemble du volume du matériau, dans les conditions détaillées dans le paragraphe suivant.

Comme dans le chapitre précédent, le traitement thermique doit être composé de deux phases, l'infiltration de la phase liquide dans la préforme Y211 suivi d'un refroidissement lent (cristallisation) permettant ainsi à la phase Y123 de croître. La première phase, l'infiltration, ne doit pas être négligée. Elle consiste à décomposer la phase source, choisie comme étant un mélange de (Y035 + 50 % mol Y123), pour former une phase liquide. Par conséquent, la première démarche à effectuer, afin de comprendre comment se passe cette étape d'infiltration, est de mesurer la température de décomposition de Y035. Cette mesure est faite par analyse thermique différentielle (ATD). La poudre à analyser est placée dans un creuset en platine, le tout est porté à 1050°C avec une vitesse de 2 °C/ min puis refroidi à température ambiante. L'étude (Figure 42) ne porte que sur la montée en température car il est possible

que durant le refroidissement, des pics liés à la réaction entre le platine du creuset et la phase liquide apparaissent.



**Figure 42 : Mesure de la température de décomposition de la phase source Y035 + 50% mol Y123 par ATD.**

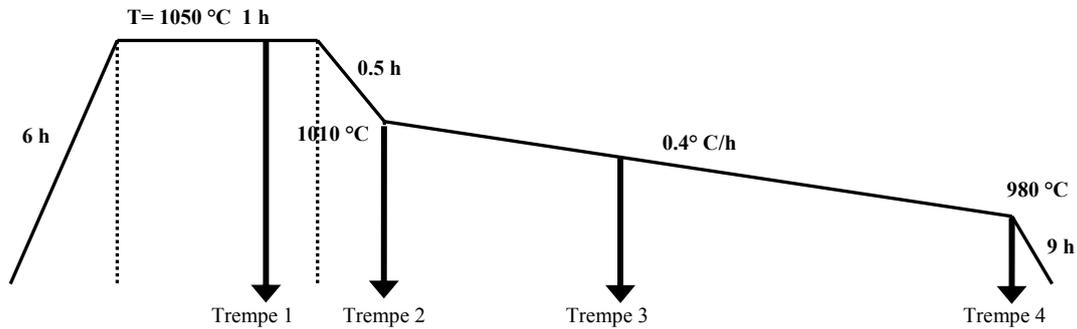
Il apparaît deux pics sur la courbe de décomposition de la phase source. Le premier pic à 936°C correspond à la fusion de la phase Y035. Le deuxième pic à 1017°C correspond à la décomposition péritectique de Y123 pur. La température péritectique pour Y123 sous air est 1017°C. Dans le but de s'affranchir des contraintes cinétiques et thermodynamiques la température du palier d'infiltration du cycle thermique est choisie suffisamment supérieure à la température péritectique, soit 1050°C.

En vue d'optimiser le procédé, il est indispensable de connaître le mécanisme d'infiltration et croissance du domaine. La Figure 43 montre l'état des disques avant le traitement thermique.



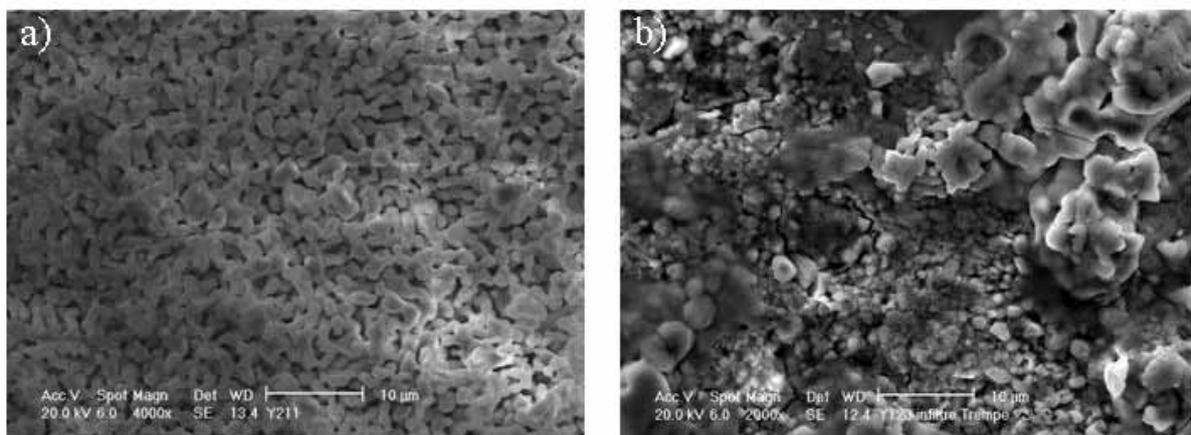
**Figure 43 : Photographie d'un échantillon avant le traitement thermique d'infiltration et croissance (montage « - »).**

Pour comprendre le mécanisme, des trempes ont été réalisées aux moments clés du cycle thermique indiquées Figure 44.



**Figure 44 : Schéma des trempes effectuées durant le cycle thermique d'infiltration et croissance.**

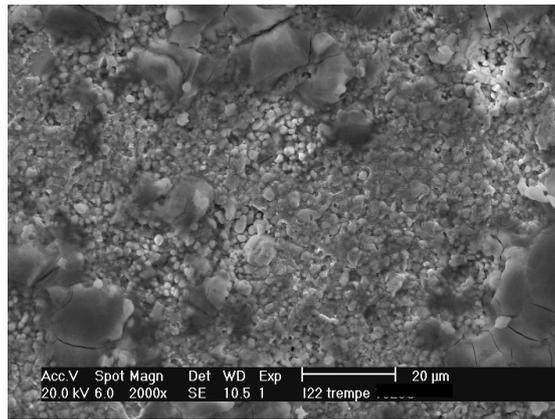
Avant l'infiltration, le disque de phase verte, constitué de particules Y211, a une microstructure poreuse comme le montre la Figure 45a). Au début du cycle thermique, l'échantillon est porté à haute température (1050 °C) pendant une heure, l'étape au cours de laquelle a lieu l'infiltration. Le palier ne dure qu'une heure pour éviter le frittage de la phase Y211. Durant cette phase, Y123 présent dans la phase source, fond et se décompose selon l'équation suivante :  $Y123 \rightarrow Y211 + \text{liquide (Ba,Cu)}$ . La phase Y035 fond également. La phase liquide ainsi obtenue s'infiltré dans les espaces interstitiels entre les particules de Y211 grâce aux forces capillaires et/ou de gravité. A haute température, une fois l'infiltration effectuée, l'échantillon est un mélange de particules de Y211 « baignant » dans un liquide riche en baryum et en cuivre. La Figure 45b), montre la microstructure d'un échantillon trempé à 1050°C (trempe 1) en cours d'infiltration.



**Figure 45 : Microstructures a) de la poudre Y211 avant le cycle thermique, b) d'un échantillon de Y123 infiltré trempé à 1050°C (trempe 1).**

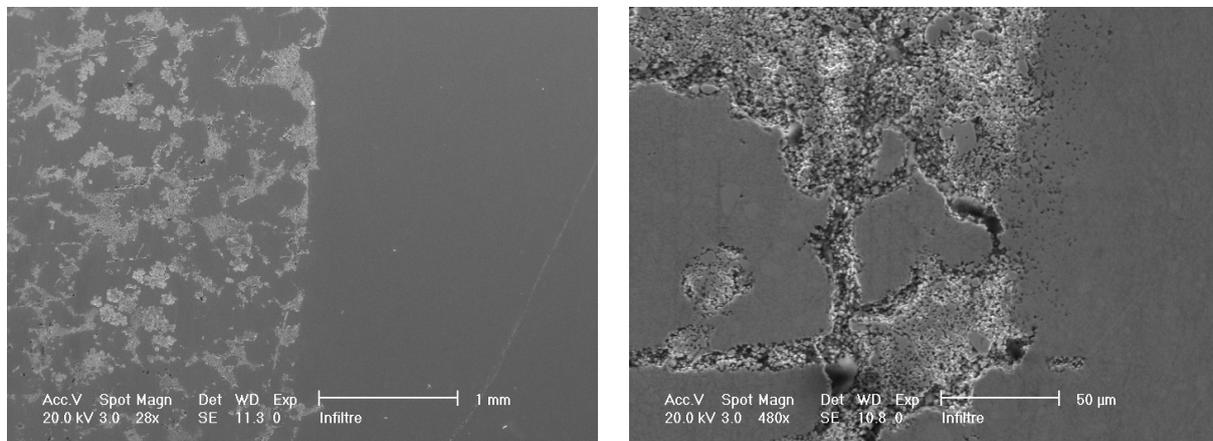
On observe, les particules de Y211 (en claires) entourées d'un liquide visqueux. C'est à partir de ce mélange que le composé Y123 va se former à plus basse température. Comme cela a déjà été démontré [93-95**Erreur ! Source du renvoi introuvable.****Erreur ! Source du renvoi introuvable.**], la transformation se produit par un mécanisme de dissolution/précipitation. La réaction de recombinaison péritectique de Y123 mène à la dissolution de la phase Y211 et au transport des ions Yttrium vers le front de croissance de Y123 par le liquide [96**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**]. En raison de la grande surface spécifique de Y211 en contact avec la phase liquide dans la préforme, la transformation en Y123 s'effectue suivant la réaction chimique  $Y211 + Y035 \rightarrow 2 Y123$ . De plus, les particules Y211 se dissolvent partiellement dans le liquide pour former Y123 par réaction péritectique, et chaque particule diminue de volume selon la quantité de Y211 dissoute et ayant contribué à la formation de Y123. La partie non dissoute apparaît dans le composé final. De ce fait, la taille des particules reste relativement petite après l'infiltration. De même que l'approvisionnement continu des particules Y211 en phase liquide a comme conséquence la croissance de grains Y123 dans les pores pour réaliser un composé 100 % dense. Dans le cas du procédé conventionnel de texturation de Y123, en plus que certaines soient dissoutes, les particules Y211 nucléent et croissent ce qui explique les inclusions Y211 plus grosses. D'autre part, au cours de ce procédé, une perte de matière et un frittage du disque sont à l'origine du fort rétrécissement des échantillons et quelques porosités et fissures qui peuvent apparaître.

La seconde étape du procédé d'infiltration-croissance est la texturation du matériau qui s'effectue pendant le refroidissement très lent du cycle thermique. Cette notion de texturation a été développée dans le chapitre précédent. Avant ce refroidissement (Figure 46, trempe 2) la phase liquide a bien infiltré la préforme de phase verte mais le domaine Y123 n'a pas encore crû à partir du germe.

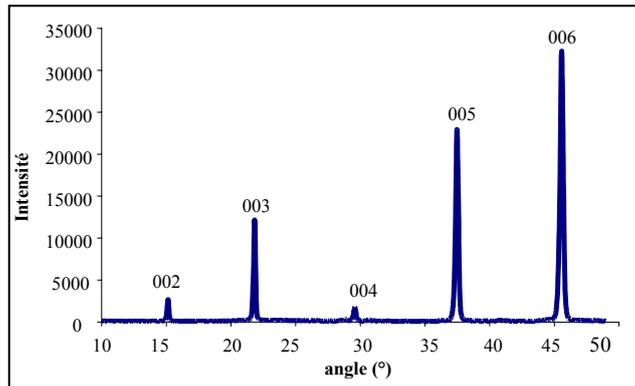


**Figure 46 : Microstructure d'un échantillon infiltré avant l'étape de texturation (trempe 2).**

La Figure 47 met en évidence le front « plan » de solidification de la phase Y123 au cours de la texturation, résultant d'une trempe (trempe 3) effectuée pendant la solidification. A gauche de la frontière, les particules Y211 sont réparties dans la phase liquide (Ba, Cu) et à droite la phase Y123 texturée est formée comme le prouve le résultat du cliché de rayons X (Figure 48) effectué dans cette zone. Une fois la solidification terminée (trempe 4) le domaine Y123 texturé est formé (Figure 49a), il a cru jusqu'au bord du disque. Il est nécessaire de revenir à la température ambiante.

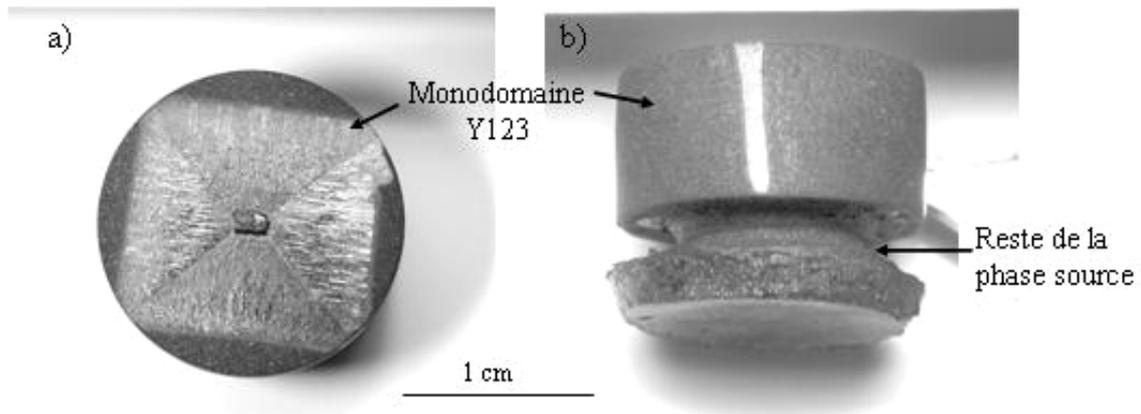


**Figure 47 : Microstructures d'un échantillon infiltré montrant le front de solidification au cours de la texturation (trempe 3).**



**Figure 48 : Diagramme de diffraction de rayons X montrant l'orientation de la phase Y123 pour laquelle seules les raies (00l) sont apparentes.**

La Figure 49 montre le résultat d'une infiltration par capillarité (montage « - »). Le reste du disque de phase source se trouve en dessous du domaine Y123 formé. La formation du domaine est illustrée par le contraste « clair » sur l'épaisseur du disque. Comme cela a déjà été rapporté au chapitre précédent, la source a subi un retrait important.

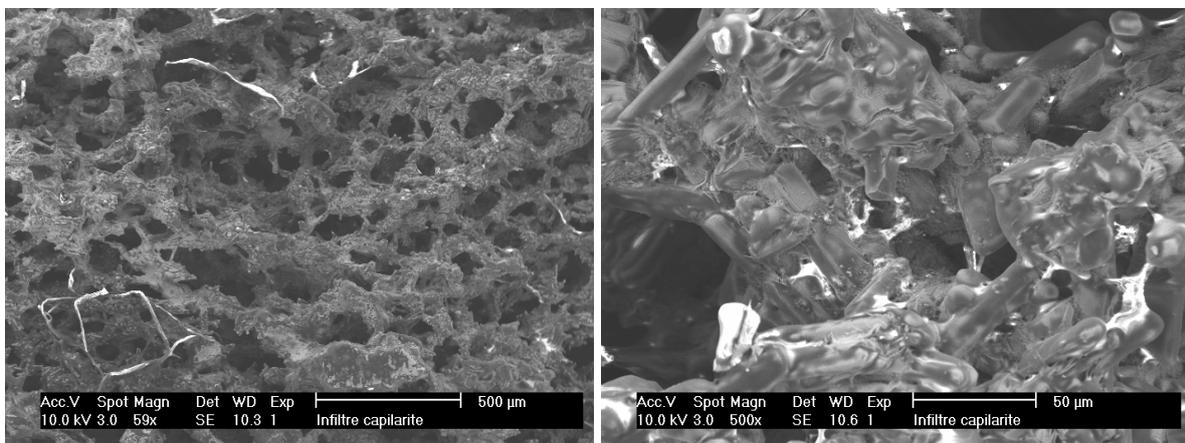


**Figure 49 : Monodomaine formé à la fin du cycle infiltration et croissance (montage «-»), a) lignes de croissance, b) contraste signature de la croissance en volume et retrait montrant le reste de la phase source.**

La facilité de l'infiltration de la phase liquide dans la préforme, sans aucune autre force d'entraînement externe (pression par exemple...) que celles de gravité et/ou capillarité, montre que les particules Y211 sont facilement mouillables par la phase liquide. Ceci permet d'expliquer la conservation de la forme du disque Y211. Le fait qu'un bon mouillage existe entre le liquide et les particules Y211, montre que les forces capillaires tendent à tirer les particules Y211 en contact plus étroit, maintenant ainsi la forme de la préforme et entraînant

un léger compactage (« rétrécissement ») de la préforme (de l'ordre de 10 %). C'est un point encourageant puisque même des préformes de géométries complexes et de grandes tailles peuvent être infiltrées sans difficulté, ceci fera l'objet d'un paragraphe du chapitre IV.

Les microstructures de la Figure 50 représentent la morphologie du reste de la phase source après le cycle d'infiltration et croissance. La structure est très poreuse, nous observons des particules de Y211 de forme aciculaire ainsi que de la phase liquide (Ba, Cu) solidifiée. Les particules Y211 aciculaires proviennent de la décomposition de Y123 ajouté à la phase Y035.



**Figure 50 : Photographies MEB de la phase source après le cycle thermique d'infiltration et croissance.**

Dans le procédé d'infiltration et croissance, les particules Y211 forment un cadre rigide où la transformation a lieu. Alors que pour d'autres méthodes, dans lesquelles le mélange des poudres Y211 et Y123 est simplement pressé, il y a une déformation de l'échantillon, un fléchissement vers le centre de leur surface causé par une perte de phase liquide au cours du traitement thermique.

## **B. Problèmes rencontrés lors de l'élaboration des échantillons**

La principale contrainte à laquelle nous nous sommes heurtés lors de l'élaboration d'échantillon par le procédé d'infiltration est l'apparition de fissures, certaines à la surface et d'autres parallèles aux plans  $(a, b)$  de l'échantillon. Ce problème est d'autant plus difficile à comprendre que les fissures n'apparaissent pas systématiquement. Suivant que les fissures

sont nombreuses et marquées elles n'ont pas le même effet. Elles sont néfastes aussi bien au passage du courant qu'à la croissance du domaine texturé. La Figure 51 montre certains échantillons obtenus et présentant différents types de fissures.

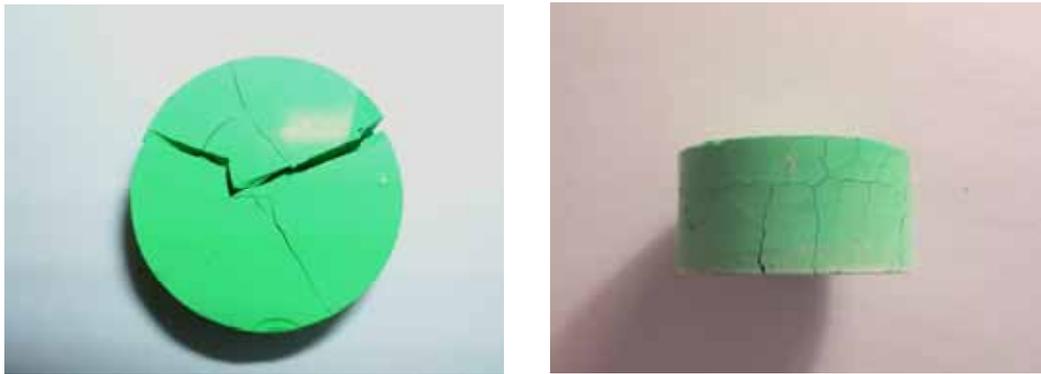


**Figure 51 : Photographies d'échantillons Y123 fissurés obtenus par le procédé d'infiltration. Différents types de fissures ont pu être observés : a) multiples petites fissures en surface, b) une grosse fissure en surface qui empêche le domaine de croître, c) quelques grosses fissures en surface, d) très grosses fissures parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .**

Différentes études ont été menées afin de comprendre à quel moment et pourquoi les fissures se forment dans les échantillons. L'observation des échantillons possédant des fissures a permis d'envisager l'influence de trois facteurs. Le premier, qui serait le plus contraignant, est que les fissures apparaissent durant l'étape d'infiltration, à cause des contraintes engendrées par l'infiltration du liquide dans la préforme Y211. Le second est l'effet de la différence de volume de phase source par rapport à celle de phase verte. En effet, après l'infiltration la phase source a diminué de volume et donc lorsque le disque de phase verte est placé au dessus il ne serait plus un support très stable. Enfin, le troisième effet est celui de la mise en forme (pression de compactage, granulométrie de la poudre, morphologie des grains Y211, comportement de la poudre à l'air...) des disques de phase verte. Ce dernier facteur sera étudié au paragraphe III.

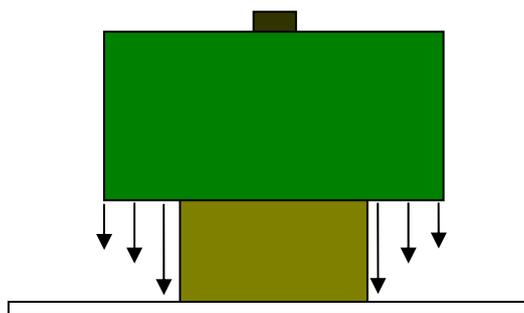
Afin de vérifier si les fissures obtenues sur les échantillons texturés ne sont pas dues au procédé d'infiltration, une étude a été réalisée sur le comportement d'un disque de Y211

pendant le cycle d'infiltration. Pour cela, un disque Y211 a été pressé uniaxialement et placé dans le four avec le cycle thermique d'infiltration, une trempe a été effectuée à 1050 °C après le palier d'une heure qui permet normalement l'infiltration. Le disque ainsi obtenu (Figure 52) possède plusieurs fissures qui le fragilisent. Ceci nous permet d'envisager le troisième facteur induisant des fissures, à savoir la mise en forme des disques Y211. En effet, les fissures ne sont pas induites par l'infiltration du liquide mais elles seraient présentes dans les disques suite à la mise en forme de ceux-ci. Une étude plus approfondie est faite au paragraphe III.



***Figure 52 : Disques de phase verte montrant que les fissures présentes dans les échantillons Y123 obtenus par infiltration ne sont pas dues à l'étape d'infiltration.***

Il a été remarqué, que les fissures observées à la surface de l'échantillon (c) de la Figure 51, sont peut être dues au fait qu'après l'étape d'infiltration le disque de Y211 n'est supporté que par une structure déformée de la phase source. En effet, la phase source initialement en dessous de la phase verte a perdu le composé liquide Y035, donc ce disque diminue de volume pendant l'infiltration. Après l'infiltration son diamètre est divisé presque par deux par rapport à la dimension initiale. Etant donné que le disque Y211 est placé au-dessus dans cette configuration, le mélange Y211 + Y123 ne repose plus que sur le reste du disque source et son contour ne repose plus sur de la matière. Une contrainte est alors engendrée par le poids du contour du disque et se ressent à sa surface comme l'illustre le schéma de la Figure 53. Ceci pourrait expliquer les fissures observées sur la surface des échantillons.



**Figure 53 : Schéma des contraintes engendrées sur le disque de phase verte pendant l'infiltration.**

Afin de pallier ce problème, un test a été réalisé en disposant un disque de phase source de diamètre plus grand que le disque de phase verte. Le but étant d'obtenir un reste de phase source, après l'étape d'infiltration, ayant un diamètre de l'ordre de celui du disque de phase verte et de supprimer ainsi l'affaissement des bords du disque mélange Y211 + Y123. L'échantillon obtenu ainsi contient des fissures, ce qui prouve que ce n'est pas la taille de la phase source qui est la cause de l'apparition des macro fissures.

### **C. Conclusion**

Cette étude a permis de mettre en évidence les deux étapes importantes du procédé d'infiltration et croissance. La première a lieu à haute température durant un palier suffisamment long pour fondre la phase source. La phase liquide ainsi obtenue s'infiltré dans le disque de phase verte grâce à des forces de capillarité et de gravité selon la configuration du système. Une étude approfondie des deux types de configuration fera l'objet du paragraphe suivant. La seconde étape, qui nécessite une solidification très lente, est la croissance et la texturation de Y123 à partir d'un germe selon le même principe que la méthode conventionnelle « Top Seeding Melt Texturation Growth ».

Les échantillons obtenus par ce procédé possèdent parfois des fissures en volume ou parallèles aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  qui sont néfastes pour les propriétés physiques. Plusieurs hypothèses ont été émises sur les causes de ces fissures. Elles peuvent être dues à la mise en forme de Y211, au fait que la phase source diminue de volume et donc lorsque le disque de phase verte est placée au dessus elle n'est plus sur un support stable. Enfin, la cause pourrait être l'étape d'infiltration elle-même. Les deux dernières hypothèses ont été écartées puisque le résultat du comportement de la phase Y211 seule soumise au cycle thermique montre que les

fissures sont présentes sans qu'il y ait eu infiltration. De même, le test réalisé avec un disque de phase source de diamètre supérieur à celui du disque de phase verte a donné un échantillon fissuré. Ces résultats confortent l'hypothèse que les fissures sont induites lors de la mise en forme de la phase réservoir Y211, que nous clarifions au paragraphe III.

## II. Choix de la configuration : gravité ou capillarité ?

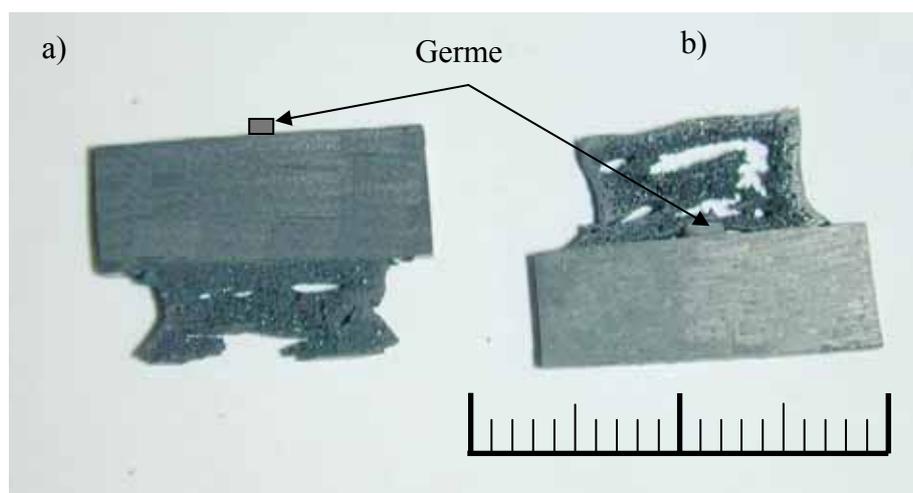
Pour le procédé d'infiltration et croissance, deux configurations sont possibles, le montage « + » et le montage « - ». La caractérisation de ses deux types de configuration va permettre de connaître leurs avantages et inconvénients pour déterminer laquelle des deux est la plus efficace.

### A. Préparation des échantillons

Des échantillons ont été élaborés selon les deux types de configuration qui sont représentées à la Figure 41. Dans chaque cas, le germe est placé au dessus du disque de Y211. Dans le cas du montage « + », Y211 est directement en contact avec le support, il est utile d'ajouter un lit de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  pour éviter les nucléations parasites. Le cycle thermique appliqué est celui de la Figure 27.

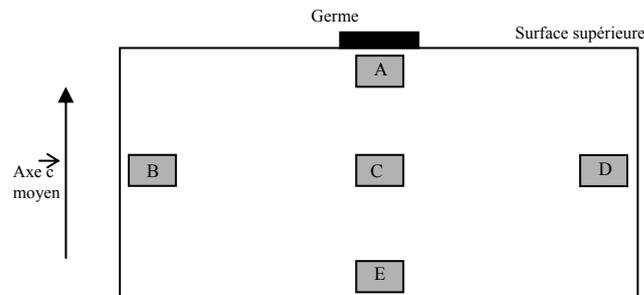
### B. Caractérisation des échantillons

Les échantillons obtenus présentent tous un monodomaine et un résidu de la phase source. Les photographies optiques (Figure 54) montrent la morphologie du reste de la phase source après le cycle thermique. Dans les deux cas, la structure est déformée et très poreuse.



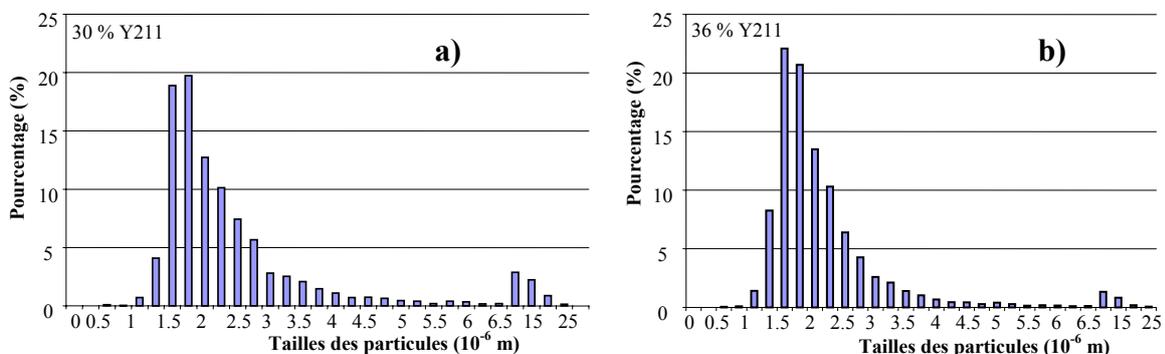
**Figure 54 : Photographies optiques de la coupe d'échantillons infiltrés montrant le reste de phase source après traitement thermique d'infiltration a) montage « - », b) montage « + ».**

Une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) des microstructures de la coupe des échantillons a été effectuée afin de vérifier si la phase liquide s'est infiltrée de façon homogène dans le disque reservoir Y211. Pour cela, les échantillons ont été découpés selon un diamètre de la surface, polis sur la coupe puis observés au MEB (Figure 57 et Figure 58). Différentes parties de la coupe ont été étudiées comme le montre le schéma de la Figure 55.

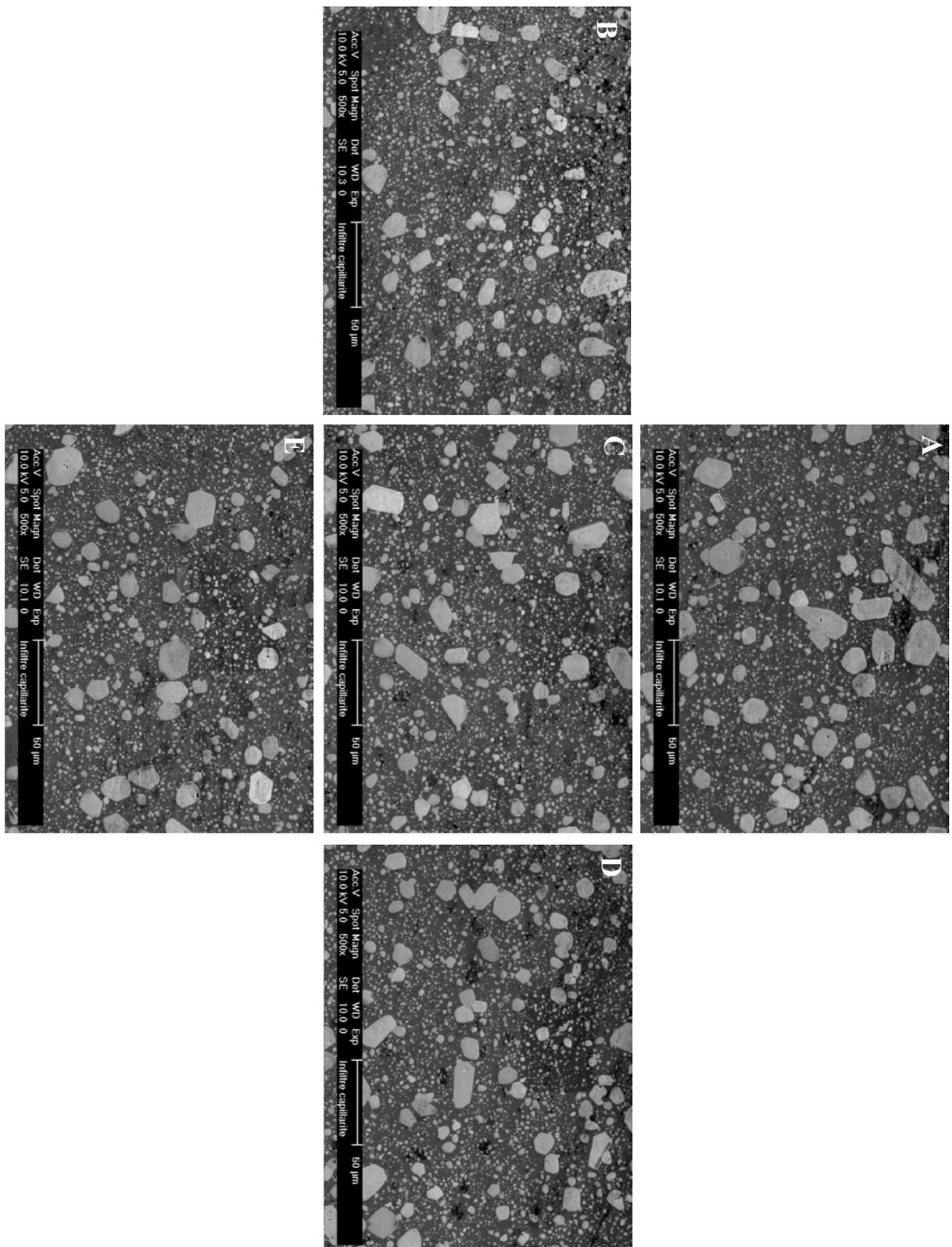


**Figure 55 : Schéma de la coupe d'un disque de Y123 texturé représentant les différentes zones caractérisées de A à E.**

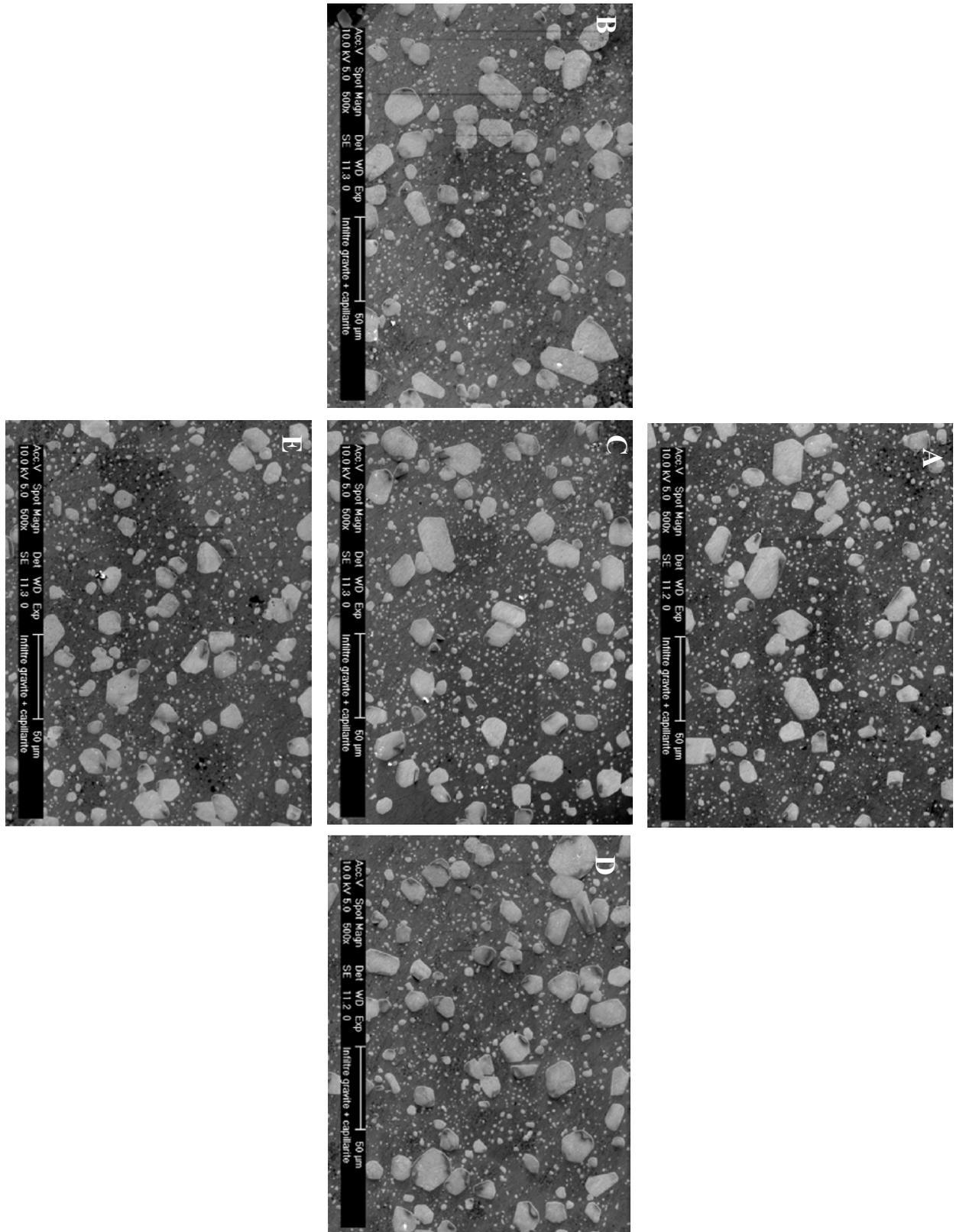
L'analyse des microstructures révèle une distribution homogène en taille, nombre et localisation des particules Y211 quel que soit le mode d'infiltration (montages « + » et « - »). L'analyse d'image réalisée avec le programme « Aphelion » a permis de déterminer la teneur des inclusions Y211 dans la matrice Y123, ainsi que la distribution (en pourcentage) de la taille de ces inclusions. La moyenne des résultats (Figure 56) montre deux modes de tailles de particules, les plus grosses font environ 15  $\mu\text{m}$  de diamètre et les plus petites, qui sont majoritaires sont distribuées autour de 2  $\mu\text{m}$ . Toutefois, le nombre de particules Y211 dont le diamètre est environ 15  $\mu\text{m}$  est plus élevé pour l'échantillon du montage « + » et le pourcentage volumique en Y211 est plus faible, 30 % (3500 particules analysées) contre 36 % (10100 particules analysées) pour le montage « - ».



**Figure 56 : Distribution de la taille des particules Y211 dans la matrice Y123, a) montage « + », b) montage « - ».**

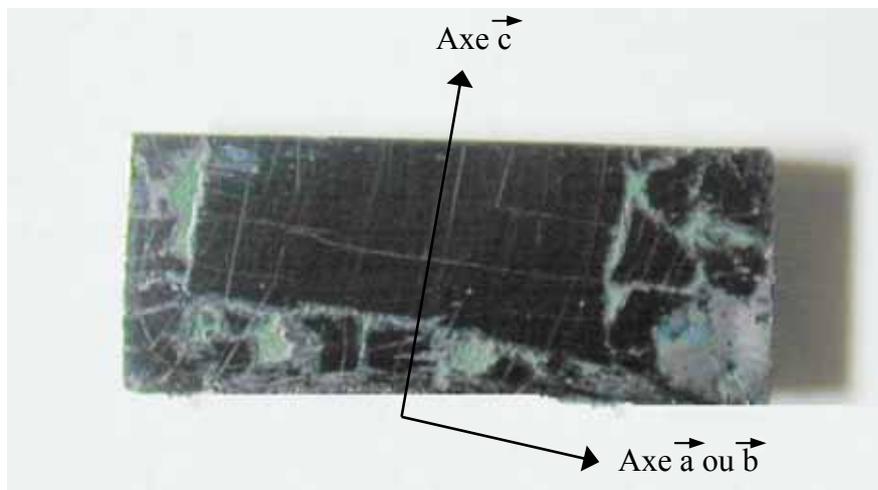


**Figure 57 : Microstructures des différentes zones d'un échantillon infiltré en montage « - » en fonction de la position par rapport au germe et à la profondeur.**



**Figure 58 :** *Microstructures des différentes zones d'un échantillon infiltré en montage « + » en fonction de la position par rapport au germe et à la profondeur.*

Nous pouvons cependant noter que le montage « - » présente quelques avantages : le principal est l'absence de nucléations parasites sur l'échantillon du fait que la phase source se trouve en dessous du réservoir et permet ainsi de l'isoler du support. Cela permet également d'éviter l'ajout d'une couche d'oxyde d'ytterbium ce qui est un avantage économique. De plus, la qualité des échantillons est meilleure. Dans le montage « + », la phase source placée au dessus de la phase « réservoir » verte, repose sur le germe et induit des forces sur celui-ci. Ces forces peuvent changer légèrement son orientation et provoquer une croissance inclinée du domaine texturé (Figure 59). Pour ces deux raisons, c'est la configuration « - » qui a été choisie pour la suite des expériences.



**Figure 59 :** Photographie de la trace inclinée de croissance d'un échantillon infiltré (montage « + »).

### III. Mise en forme de la phase « réservoir » $Y_2BaCuO_5$ - Y211

La mise en forme du disque de Y211 et la qualité de la poudre sont deux des conditions nécessaires pour obtenir un échantillon Y123 de bonne qualité. Au cours de l'élaboration d'échantillon, la formation de fissures a été observée, elles détériorent les échantillons et donc leurs propriétés supraconductrices. Deux études ont été menées, la première porte sur le type de poudre Y211 utilisée et la seconde sur l'effet de la pression de mise en forme.

#### A. *Effet de la pression de mise en forme*

##### 1. Préparation des échantillons

Deux types d'élaboration du disque de phase verte ont été étudiés. Le disque de phase source n'a pas besoin d'être élaboré dans les mêmes conditions que celui de la phase verte. En effet, la phase source va fondre et s'infiltrer dans le réservoir pendant le procédé, et n'a pas besoin d'être réalisée avec autant de soin. La phase  $Ba_3Cu_5O_8$  (Y035) est préparée à partir des précurseurs commerciaux qui sont mélangés puis chamottés. La poudre de Y123 utilisée pour améliorer la viscosité de la source est une poudre commerciale (SR 30, Solvay, 99.9 %). La source utilisée est un mélange de Y035 avec 50 % molaire de Y123. Les disques de phase source sont pressés uniaxialement dans un moule en acier. Le disque réservoir est formé à partir de la poudre commerciale de Y211 (Nexans, 99.9 %,  $d_{50\%}$  : 5.64  $\mu m$ ). Deux systèmes de presse ont été utilisés pour la mise en forme des échantillons :

- Une presse pneumatique où la poudre est pressée uniaxialement dans un moule en acier sous une pression pouvant varier de quelques dizaines de MPa à plusieurs centaines de MPa. Ce système est couramment utilisé pour la formation des disques. Le problème qui peut être rencontré avec cette méthode est qu'elle induit des contraintes assez fortes sur le disque. Ces contraintes provoquent la formation de microfissures au sein du disque. Les disques obtenus ont un diamètre de 16 mm et une épaisseur comprise entre 7 mm et 9 mm.

- Le second système est une presse isostatique où la poudre est contenue dans une gaine en caoutchouc souple et grâce à une montée et une descente en pression très lente les

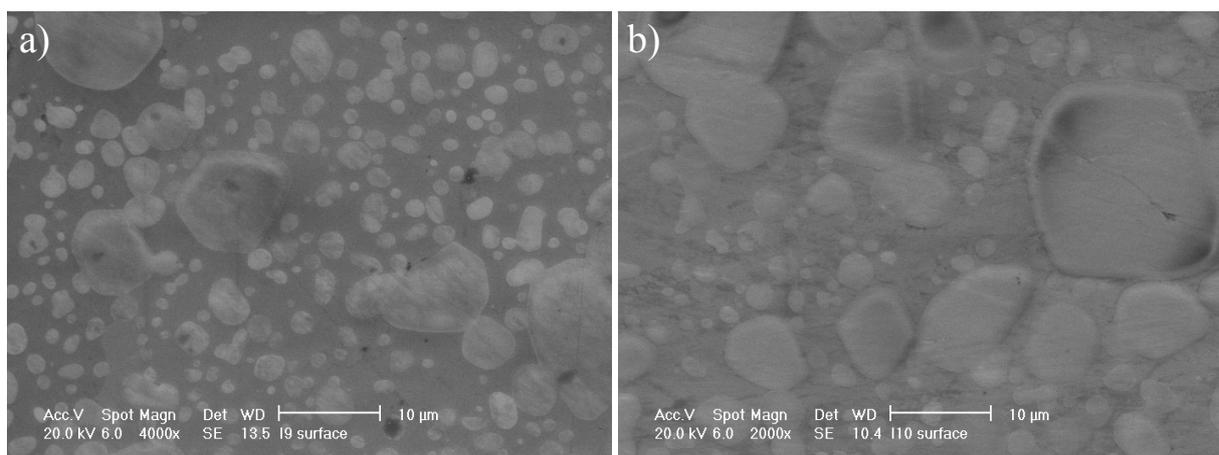
risques de microfissures et les hétérogénéités de pressage sont minimisés. Les disques ainsi obtenus, de 9 mm de diamètre et de 9 mm d'épaisseur, sont bien densifiés.

Le germe de samarium est placé au-dessus de la phase verte et l'ensemble est déposé sur un disque de la phase source (Germe/ Y211 /Source). Les échantillons préparés sont isolés de leur support en alumine  $Al_2O_3$  par un « lit » de poudres de  $Y_2O_3$ . L'ensemble est mis en place dans un four box et soumis au cycle thermique de la Figure 27 du chapitre II pour un traitement sous air.

## 2. Analyse des résultats

Après le traitement thermique de texturation, des échantillons monodomaines ont été obtenus. Le domaine de l'échantillon obtenu après une mise en forme (380 MPa) à la presse uniaxiale (échantillon a), a crû jusqu'aux bords du disque. En revanche, celui de l'échantillon préformé isostatiquement (échantillon b) est plus petit. Une explication à cette croissance limitée dans le cas de l'échantillon b) est probablement due à une infiltration insuffisante du réservoir très dense.

Les observations MEB (Figure 60), montrent que les inclusions de Y211 sont plus petites dans l'échantillon (a), soit inférieures à 5  $\mu m$  pour la majorité et environ 10  $\mu m$  pour les plus grosses, que dans l'échantillon (b), avec une majorité de grains Y211 d'environ 5  $\mu m$  et pour les plus gros de l'ordre de 15  $\mu m$ .



**Figure 60 : Microstructures d'échantillons Y123 infiltrés obtenus a) réservoir Y211 mis en forme par pressage uniaxial b) Y211 préformé à la presse isostatique.**

L'échantillon obtenu à l'aide de la presse isostatique étant plus dense que celui obtenu grâce à la presse uniaxiale, les particules Y211 sont plus coalescées lors du pressage. Le disque obtenu dans ce cas est moins poreux. Or d'après le mécanisme, pendant l'étape d'infiltration le liquide pénètre dans les espaces interstitiels entre les particules Y211 qui se dissolvent pour former Y123. Chaque particule de Y211 devient alors plus petite selon la quantité de Y211 ayant contribué à la formation de Y123. Plus les interstices sont petits et moins la quantité de phase liquide peut s'infiltrer. Il reste donc une importante quantité de Y211, c'est pourquoi les inclusions de Y211 sont plus grosses dans l'échantillon mis en forme à l'aide de la presse isostatique. Durant sa thèse, J.P. Mathieu [97] a observé qu'une augmentation de la pression de mise en forme conduit à une augmentation du pourcentage volumique final des particules Y211 pour les raisons précédentes. De plus, une mise en forme avec une pression plus élevée (500 MPa) que celle utilisée habituellement provoque l'éclatement de l'échantillon (Figure 61) pendant le traitement thermique.



*Figure 61 : photographie d'un échantillon dont le disque de phase verte a été mise en forme sous très haute pression (500 MPa).*

## **B. Effet du type de poudre Y211**

La poudre commerciale Y211 (SSC Neyco 3N, 99.9 %) utilisée est préparée par spray drying (pulvérisation-séchage). Cette poudre est constituée d'agglomérats très volumineux de grains de Y211 submicrométriques, ces agglomérats formant des sphères creuses de diamètre médian d'environ 15  $\mu\text{m}$  (annexe I). Une hypothèse peut être émise : les fissures orientées dans le plan horizontal du disque peuvent être dues à la mise en forme lors du pressage de cette poudre. L'évacuation de l'air dans les sphères creuses, au cours du traitement thermique, pourrait être une explication aux macro fissures observées. Il est difficile d'introduire la

totalité de la poudre et de la tasser correctement dans le moule. Ceci provoque des hétérogénéités lors du pressage surtout dans les plans parallèles à la surface.

Une autre poudre Y211 (Nexans) a été testée, elle est constituée de grains de Y211 (sans sphères creuses) de diamètre médian d'environ 6  $\mu\text{m}$  (annexe I). Le disque obtenu à partir de cette poudre est plus dense que celui obtenu à partir de la poudre Y211 (SSC). Il reste toutefois moins dense que le disque obtenu grâce à la presse isostatique. Elle est plus facile à mettre en forme. L'échantillon préparé à partir de cette poudre par infiltration et croissance ne présente pas de fissures extérieures.

La microstructure étant liée aux propriétés supraconductrices, l'échantillon préparé avec la presse uniaxiale semble le meilleur candidat. En effet, il a été démontré [98] que plus les particules de Y211 étaient petites, meilleures étaient les propriétés supraconductrices, telle que la densité de courant critique. De plus la mise en forme par pressage uniaxial est plus simple. La suite de cette étude a donc été orientée dans ce sens, la mise en forme est effectuée par presse uniaxiale et la poudre Y211 qui sera utilisée est la poudre Y211 (Nexans).

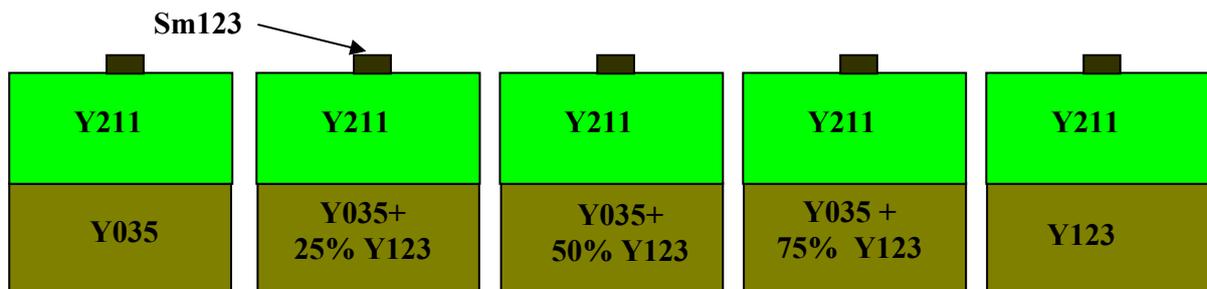
## IV. Effet de la phase « source » $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$

La phase liquide qui est riche en barium et en cuivre, peut être produite par différents précurseurs tels que Y035 et Y123. La phase source retenue dans nos expériences, tirée de la littérature, est un mélange de Y035 avec 50 % molaire de Y123 qui permet de diminuer la viscosité du liquide et faciliter alors l'infiltration.

Nous nous sommes intéressés dans le paragraphe suivant à deux paramètres influençant la quantité de phase liquide qui s'infiltré dans la matrice. Dans un premier temps, une étude a été menée sur la composition de la phase source Y035 + x % mol Y123. Puis une deuxième étude a été menée sur les proportions entre la phase source et la phase verte.

### A. Variation de la composition de la phase source

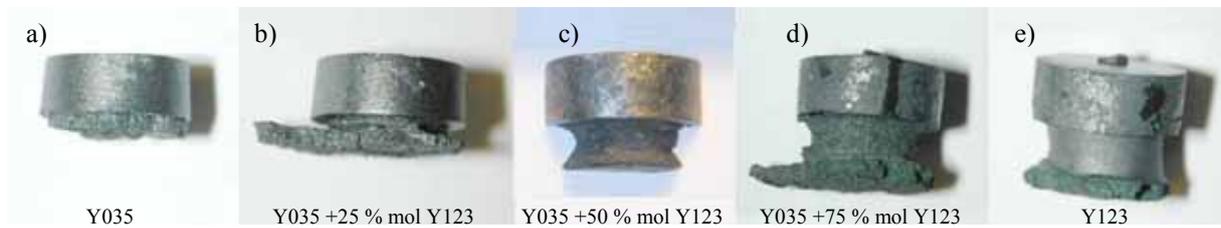
Une première série d'échantillons a été préparée en faisant varier la composition (Figure 62) de la phase source (Y035 + x % Y123) dans le but de modifier sa viscosité et surtout d'étudier l'influence de la source sur la teneur en Y211 dans la composition finale  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123). Les pourcentages de x expérimentées sont les suivantes : x = 0, x = 25, x = 50, x = 75 et x = 100. Les échantillons ont été soumis au même traitement thermique d'infiltration et croissance de la Figure 27.



**Figure 62 : Diagramme montrant différentes configurations des échantillons élaborés par infiltration.**

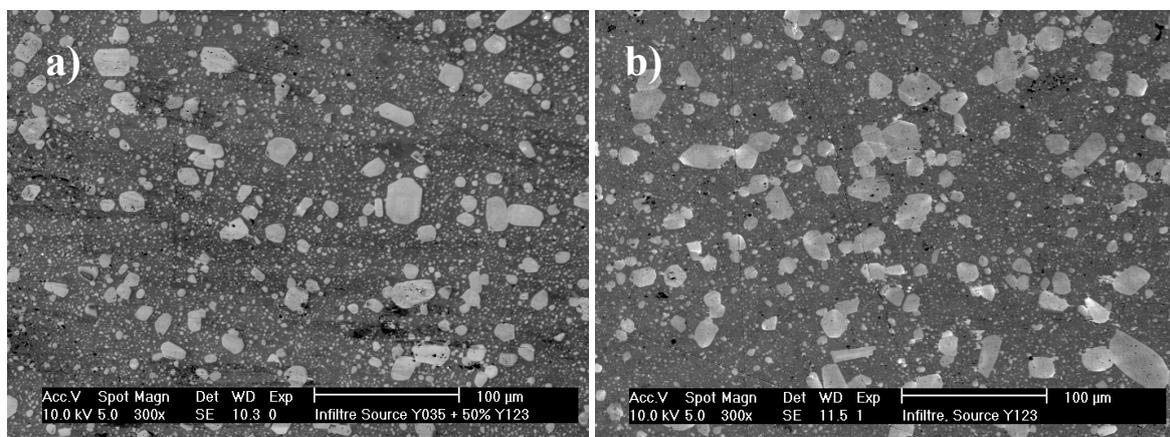
Les échantillons élaborés (Figure 63) présentent un monodomaine texturé qui a crû jusqu'aux bords du disque. Toutefois nous avons remarqué que la reproductibilité était moins bonne dans le cas des échantillons de phase source Y035 pure et Y035 + 25 % mol Y123. La quantité de phase source restante est proportionnelle au pourcentage de Y123 ajouté. En effet, plus la quantité de Y123 dans le disque de phase source est importante, plus la quantité de

Y211 engendrée par décomposition péritectique est grande, et moins la phase liquide est présente.



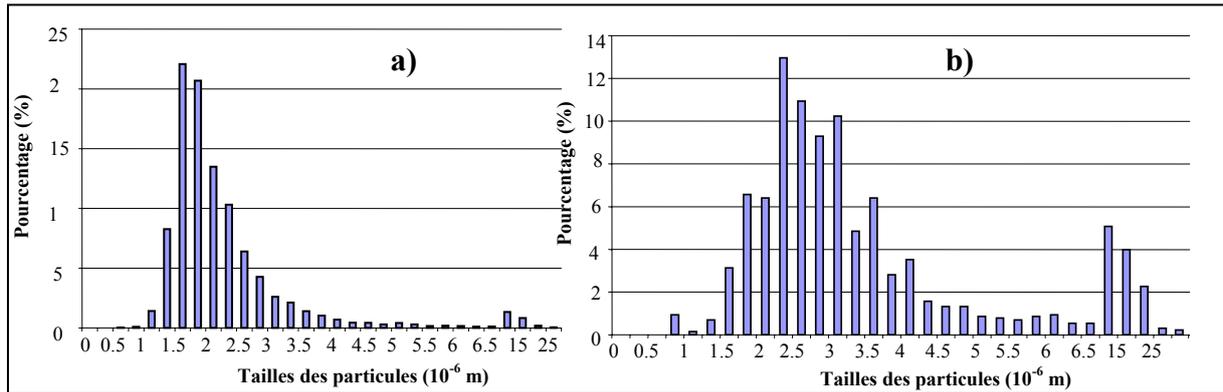
**Figure 63 :** *Echantillons Y123 obtenus par infiltration et croissance à partir de différentes compositions de phase source. a) Y035 pure, b) Y035 + 25 % mol Y123, c) Y035 + 50 % mol Y123, d) Y035 + 75 % mol Y123 et e) Y123 pure.*

Comme cela a été observé dans le paragraphe I la phase source restante après traitement thermique est surtout composée de Y211. Dans le cas d'une phase source de Y035 pure il ne reste pratiquement plus rien du disque source (Figure 63a). Au contraire, lorsque la source est la phase Y123 pure, seul un léger retrait, dû au traitement thermique, est observé par rapport à la taille du disque initial.



**Figure 64 :** *Microstructures de Y123 obtenues par infiltration et croissance à partir de compositions différentes de phase source. a) Y035 + 50 % mol Y123 et b) Y123 pure.*

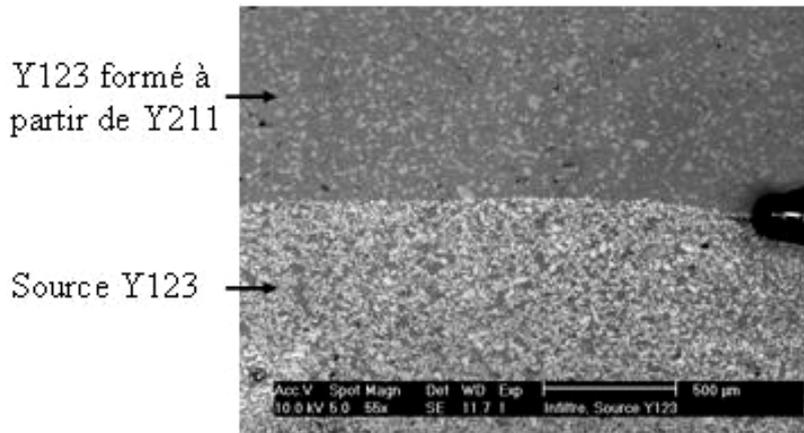
L'observation et l'analyse (logiciel «Aphelion» ADCIS) des microstructures (Figure 64), révèle que dans tous les cas les inclusions de Y211 sont distribuées de façon uniforme dans la matrice Y123. Pour une phase source de pure Y123 (Figure 65b), les inclusions de plus grandes tailles ( $\text{\O} > 10 \mu\text{m}$ ) sont plus nombreuses (12 %) et il y a présence de quelques particules très grosses (15-25  $\mu\text{m}$ ). Dans les autres cas (Figure 65a), le nombre, la taille et la distribution des inclusions de Y211 sont sensiblement les mêmes.



**Figure 65 : Distribution de la taille des inclusions de Y211, a) Y035 + 50 % mol Y123 et b) Y123 pure.**

Lorsque Y123 se décompose, il y a formation de phase liquide et de Y211. Une partie de la phase liquide s'infiltré dans le disque réservoir Y211. La quantité de phase liquide produite initialement lors de la décomposition de Y123 est inférieure à celle obtenue dans les autres cas, où la phase Y035 est utilisée. La dissolution des particules Y211 semble alors insuffisante pour obtenir des inclusions de petites tailles. Il apparaît donc qu'une certaine quantité de phase liquide est nécessaire pour obtenir des échantillons de bonne qualité microstructurale (affinement des particules Y211). Dans les cas où la phase source est Y035 et (Y035 + 25 % mol Y123) il ne reste qu'une très petite quantité du disque initial de phase source. Lors du cycle thermique la phase source a fondu et une partie de la phase liquide ne s'est pas infiltrée dans le disque réservoir mais a coulé sur le support. La présence de phase Y123 dans la phase source n'est pas nécessaire pour obtenir des monodomains de Y123, mais elle permet de diminuer la viscosité de la phase liquide et le retrait de l'échantillon. La composition choisie pour la suite des études est Y035 + 50 % mol Y123, qui génère une viscosité suffisamment importante pour ne pas perdre trop de liquide.

Pour une phase source de Y123 pure, le domaine peut se prolonger dans le disque de phase source, mais étant donné qu'une partie du liquide s'est infiltré dans la préforme Y211 le domaine formé est très riche en particules Y211 (Figure 66).



**Figure 66 : Photographie MEB de la frontière des domaines obtenus dans le disque Y211 et le disque source Y123 pure après traitement thermique.**

### **B. Choix des quantités de phase respective**

En ce qui concerne la quantité utile de la phase source par rapport à celle de la phase verte à infiltrer, nous pouvons estimer les proportions en mole en se basant sur la méthode conventionnelle. Nous savons que dans ce cas, le mélange Y123 + 25 % mol Y211 porté à haute température (où a lieu la réaction de décomposition  $2 \text{Y123} \rightarrow (\text{Y035})_{\text{liq}} + \text{Y211}$ ) donne un mélange des phases Y211 + Y035.

Pour réaliser un disque de 100 g du mélange de Y123 + 25 % mol Y211, il faut 0.128 moles (85.3 g) de Y123 et 0.032 moles (14.7 g) de Y211. Mais à haute température Y123 se décompose en Y035 et Y211 : 0.064 moles de Y035 et 0.064 moles de Y211. Le mélange initial de 100 g porté à haute température donne donc: **0.064 moles de Y035** et  $0.032 + 0.064 = \mathbf{0.096 \text{ moles de Y211}}$ .

En utilisant le procédé d'infiltration, pour obtenir les mêmes proportions, il faut partir des quantités suivantes : 0.096 moles (44 g) de Y211 et 61 g de phase source (Y035 + 50 % mol Y123). Pour la phase source, nous avons donc 0.051 moles (44 g) de Y035 et 0.026 moles (17 g) de Y123. Mais Y123 fond à haute température et donne 0.013 moles de Y035 et Y211 qui n'intervient pas dans la réaction car c'est seulement la phase source qui s'infiltré. Ce qui fait au total dans le mélange fondu  $0.051 + 0.013 = \mathbf{0.064 \text{ moles de Y035}}$  et **0.096 moles de Y211**.

Ces calculs sont schématisés dans le Tableau 3.

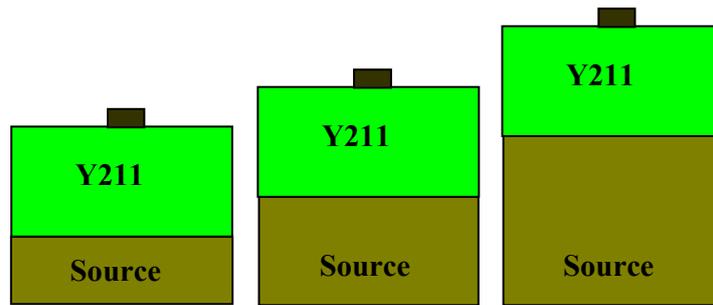
Méthode	TSMTG			Infiltration et croissance		
Phase	Y123	Y211	Y035	Y211	Y035	Y123
Disques (poudre de départ)	100 % mol 0.128 mol 85.3 g	25 % mol 0.032 mol 14.7 g	/	0.096 mol 44 g	100 % mol 0.051 mol 43.9 g	50 % mol 0.026 mol 17 g
Réaction de décomposition 2Y123 → Y035 + Y211	→	0.064 mol 29.4 g	0.064 mol 54.9 g	<i>0.013 mol</i> 5.9 g	0.013 mol 11 g	←
Résultat à haute température	/	0.096 mol 44 g	0.064 mol 55 g	0.096 mol 44 g	0.064 mol 55 g	/

**Tableau 3 : Tableau permettant de comparer les quantités de phases utilisées dans la méthode TSMTG et le procédé d'infiltration et croissance.**

Quelle que soit la méthode utilisée, les quantités molaires de Y035 et de Y211 dans le mélange fondu sont les mêmes. Cette étude reste incomplète puisque dans toutes les méthodes utilisées une perte partielle de phase liquide qui coule sur le support est occasionnée. Cette perte n'a pas été évaluée.

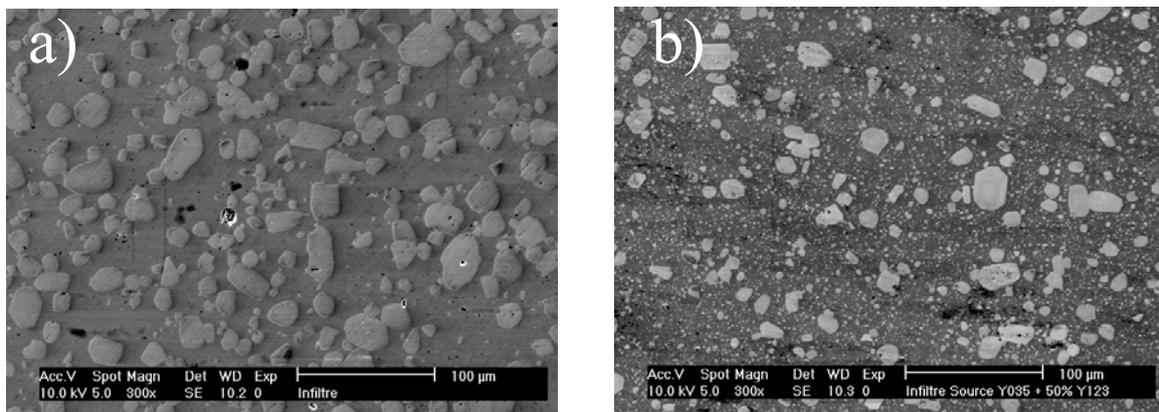
### **C. Différents volumes de phase source**

Une série d'échantillons (Figure 67) a été préparée en faisant varier la quantité (en gramme) de phase source par rapport à la phase verte. Trois échantillons ont été préparés, l'un avec des quantités stoechiométriques de phase source et de phase verte calculées précédemment, un autre avec un excès de phase source et le troisième avec une déficience de phase source.



**Figure 67: Diagramme montrant des configurations d'échantillons élaborés par infiltration avec différentes stoechiométries entre la phase source et la phase verte.**

Les photographies MEB des microstructures des échantillons réalisés à partir de différents volumes de phase source (Figure 68) montrent qu'un excès de phase source n'a pas d'influence sur la distribution des particules Y211 (Figure 68b). Une fois la quantité maximale de phase source absorbée par le disque réservoir, l'excès de phase source est expulsé et reste en dessous de l'échantillon. Par contre, pour une quantité de phase source déficitaire par rapport à la phase verte (Figure 68a), les inclusions de grosse taille (15-25  $\mu\text{m}$ ) sont plus nombreuses (45 %) dans la matrice Y123. Dans ce cas, la quantité maximale de phase source pouvant s'infiltrer n'est pas atteinte, et la dissolution des particules Y211 n'est pas complète.



**Figure 68 : Photographies MEB montrant les microstructures d'échantillons infiltrés obtenus à partir de différentes stoechiométries entre la phase source et la phase verte ; a) Y211 en excès, b) stoechiométrie idéale.**

Les études entreprises dans ce paragraphe ont montré que, bien qu'il soit possible de réaliser des échantillons Y123 grâce au procédé d'infiltration et croissance à partir de plusieurs stoechiométries entre la phase liquide et la phase verte, il est préférable d'être au

plus proche des conditions stoechiométriques. Un excès de phase liquide, par rapport à la phase Y211, n'aura pas d'effet néfaste sur la microstructure de l'échantillon. Par contre si la phase liquide est en défaut, les inclusions Y211 présentes dans la matrice Y123 seront plus grosses, et conduiront probablement à des propriétés de piégeage insuffisantes.

## V. Comparaison avec le procédé conventionnel

A partir des trois paragraphes précédents, nous avons pu déterminer les paramètres qui semblent les meilleurs en vue d'obtenir un échantillon de Y123 texturé performant grâce au processus d'infiltration. En résumé, la configuration choisie est celle de l'infiltration en montage « - », un disque de phase verte « réservoir » pressé uniaxialement et une composition pour la phase source Y035 + 50 % mol Y123. En vue de définir les avantages et les inconvénients du procédé d'infiltration et croissance par rapport au procédé conventionnel (TSMTG), nous comparerons ci-après les deux types d'échantillons :

- Le premier type d'échantillons est élaboré par la méthode d'infiltration et croissance telle qu'optimisée précédemment.
- Le second type d'échantillon est élaboré par la méthode conventionnelle de texturation TSMTG. A partir d'un disque de composition Y123 + 25 % mol Y211 sur lequel est déposé un germe de samarium. Il est plus convenable de comparer un échantillon préparé grâce à la méthode d'infiltration avec un échantillon obtenu par le procédé conventionnel mais dont la composition et les traitements thermiques ont été optimisés et ont donné des résultats performants. La composition choisie est celle étudiée par C. Harnois [99] Y123 + 25 % mol Y211 + 0.5 % masse CeO<sub>2</sub> + 0.25 % masse SnO<sub>2</sub>.

Les échantillons ainsi obtenus ont été recuits sous oxygène pendant 150 heures puis caractérisés.

### A. *Retrait*

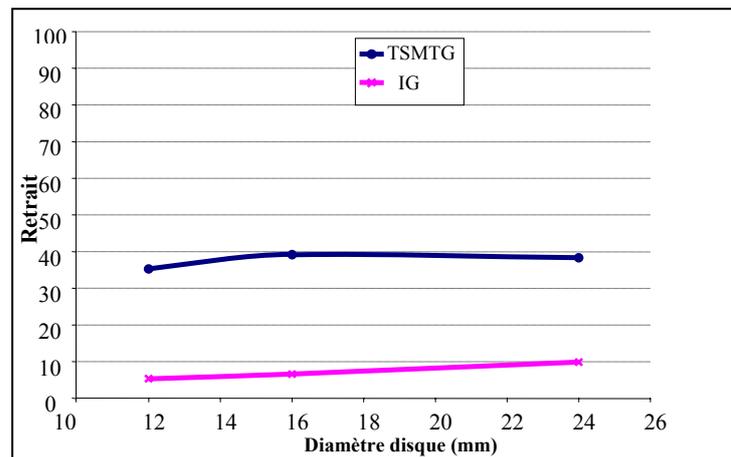
Les disques obtenus par infiltration et croissance ne montrent, après traitement thermique, qu'un très faible retrait par rapport à leur taille initiale. En vue de vérifier cette information deux séries d'échantillons ont ainsi été réalisées. Les échantillons de la première série ont été préparés en utilisant le procédé d'infiltration et croissance et ceux de la seconde série à partir du procédé TSMTG (optimisé). Dans chaque série, trois échantillons de

diamètres différents (12 mm, 16 mm et 24 mm) ont été élaborés. Les mesures des dimensions des disques avant et après traitement sont regroupées dans le tableau 3.

Diamètre (mm)	12		16		24	
Volume initial (mm <sup>3</sup> )	TSMTG	IG	TSMTG	IG	TSMTG	IG
	266	245	396	332	752	462
Volume final mm <sup>3</sup>	172	232	241	310	464	417
Retrait (%)	35	5	39	7	38	10

**Tableau 4: Mesures du retrait obtenu sur les disques avec les procédés TSMTG et IG.**

Le retrait calculé à partir des dimensions des disques permet de montrer (Figure 69) que quelle que soit la méthode utilisée, les disques subissent un retrait constant mais que celui-ci est plus faible avec la méthode d'infiltration et croissance. En effet, lorsque les échantillons sont préparés avec le procédé TSMTG le retrait est de l'ordre de 35 à 40 % alors qu'il n'est que de 5 à 10 % avec le procédé d'infiltration et croissance.

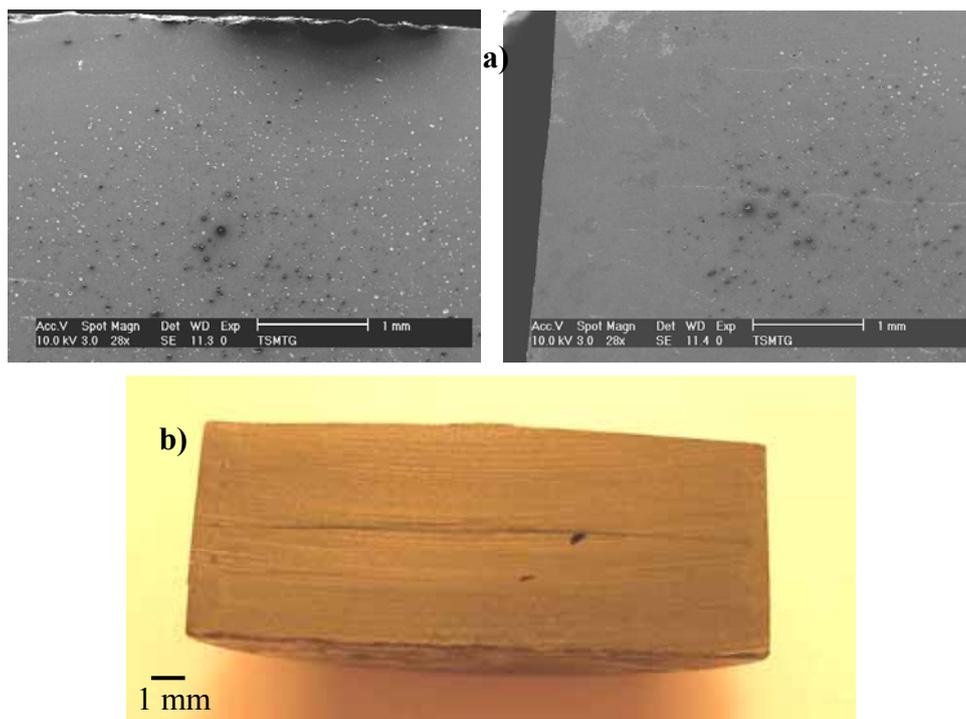


**Figure 69 : Pourcentage de retrait en fonction du diamètre initiale des disques**

## B. Porosité

Les photographies MEB d'un échantillon TSMTG (Figure 70a) montrent une microstructure avec un cœur d'échantillon poreux. Cette observation a déjà été remarquée par d'autres auteurs [100-102]. La porosité résulte du fait que les bulles de gaz libérées par la phase liquide sont piégées dans le matériau. Toutefois à la circonférence du disque, sur une distance d'environ 1 mm, les bulles de gaz sont évacuées par les bords ce qui explique l'absence de porosité dans cette zone.

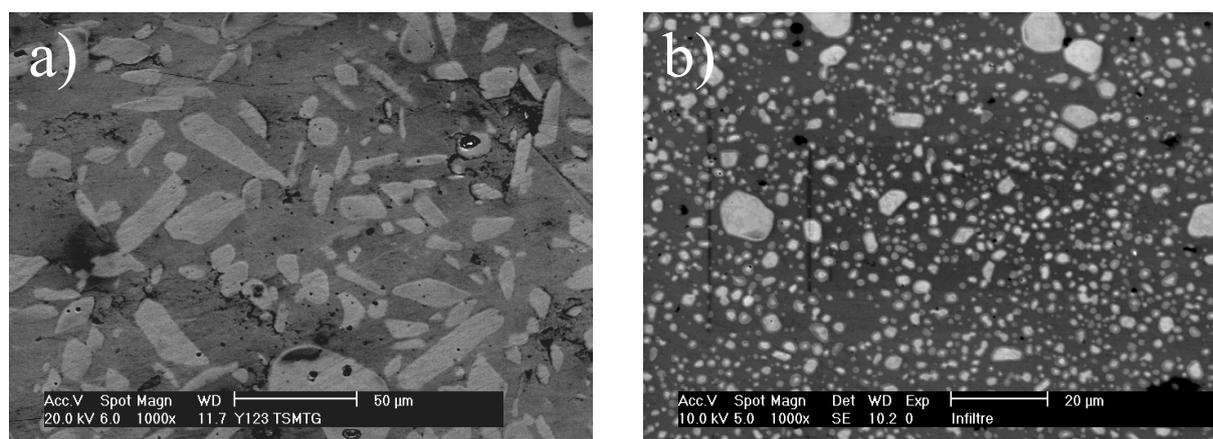
La photographie de la Figure 70b montre la coupe d'un échantillon infiltré complètement exempt de porosité. Dans ce cas, les bulles de gaz libérées lors de la fusion de la phase source n'ont pas pénétré la préforme de phase verte « réservoir initial ». Les fissures observées dans l'échantillon ont probablement été induites lors de la mise en forme.



**Figure 70 :** Photographies montrant la différence de porosité entre a) un échantillon préparé par TSMTG (à gauche, au niveau du centre de l'échantillon et à droite près du bord) et b) un échantillon préparé par infiltration et croissance.

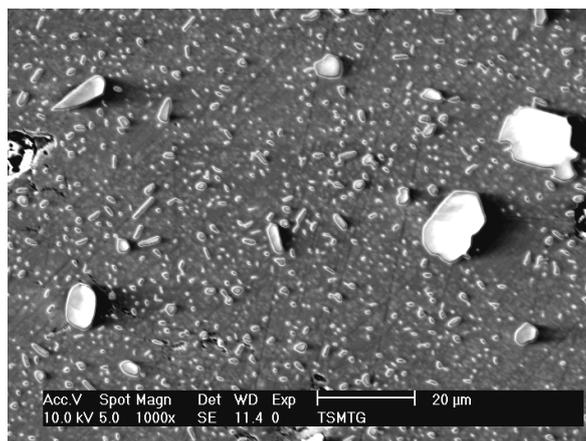
## C. Microstructures

L'observation des micrographies MEB d'un échantillon obtenu par infiltration et croissance (Figure 71b) révèle que dans le domaine texturé, les inclusions plus ou moins sphériques de Y211 sont réparties de manière homogène dans la matrice Y123. L'analyse des images obtenues montre une distribution de tailles de particules bimodale. Les plus petites qui sont comprises entre 1 et 2.5  $\mu\text{m}$  sont majoritaires (70 %) par rapport à celles qui font environ 15  $\mu\text{m}$  de diamètre (1 %).



**Figure 71 : Microstructures des céramiques Y123 sans ajouts de dopants : a) méthode conventionnelle-TSMTG grosses inclusions Y211 aciculaires, b) procédé d'infiltration (Y211 + Y035 + 50 % mol Y213) fines particules Y211 sphériques.**

La comparaison des microstructures (Figure 71) révèle très clairement une diminution de la taille des particules Y211 pour le matériau obtenu par infiltration par rapport à celui obtenu par la méthode conventionnelle sans ajout de dopant. De plus, les particules Y211 sont sphériques pour l'échantillon infiltré alors qu'elles sont aciculaires dans l'échantillon élaboré par la méthode conventionnelle. Cependant avec une composition optimisée (Y123 + 25 % mol Y211 + 0.5 % pt  $\text{CeO}_2$  + 0.25 % pt  $\text{SnO}_2$ , Figure 72) la microstructure d'un échantillon TSMTG montre des particules de Y211 distribuées de façon homogène dans la matrice Y123, sphériques et de deux tailles différentes. L'avantage de la méthode d'infiltration et croissance, montage « - », réside donc dans la non nécessité de l'ajout de dopants (avantage économique) par rapport aux échantillons TSMTG.



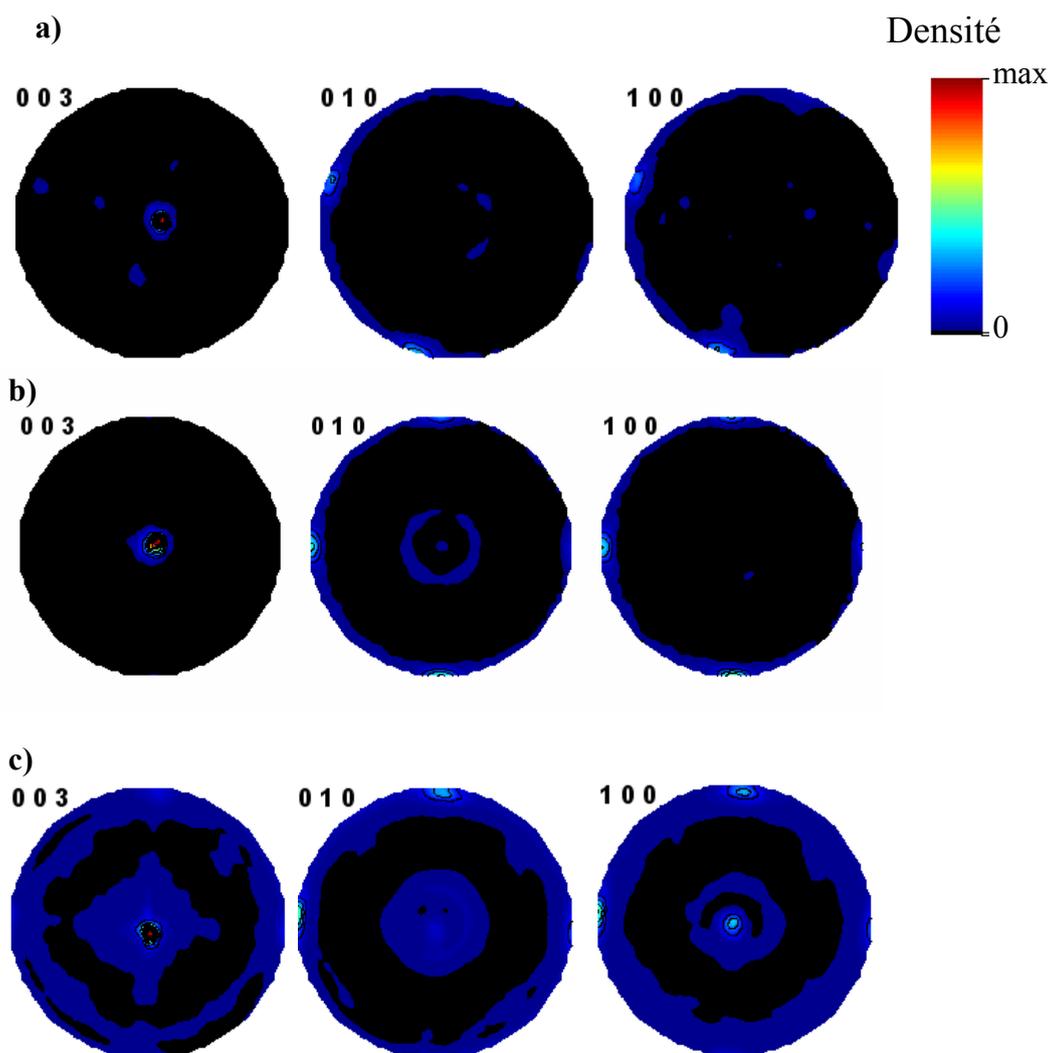
**Figure 72 : Microstructure d'une céramique Y123 : méthode conventionnelle-TSMTG avec ajout de dopants (Y123 + 25 % mol Y211 + 0.5 % pt CeO<sub>2</sub> + 0.25 % pt SnO<sub>2</sub>) petites particules Y211 sphériques.**

#### **D. Qualité de la texture**

Afin de mettre en évidence la forte texture de nos échantillons dans tout leur volume, des analyses de texture par diffraction neutronique ont été réalisées, sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL), Grenoble, en collaboration avec Dr. Bachir Ouladdiaf.

L'analyse combinée [103] permet de construire les figures de pôles à partir des spectres de diffraction et de calculer la fonction de distribution d'orientation (FOD). L'affinement de la FOD permet de reconstruire les figures de pôles normalisées. La Figure 73 montre ces dernières pour les plans principaux de la structure, {003}, {010} et {100}. Sur ces lignes les valeurs de densité d'orientation sont exprimées en valeurs normalisées (m.r.d. pour multiple of a random distribution). Une poudre aléatoire présente des figures de pôles homogènes de 1 mrd de densité. Des échantillons texturés présentent des figures de pôles avec des minima et maxima de densités. Le maximum de distribution d'orientation (OD) sur les figures de pôles permet de comparer les échantillons entre eux.

Les figures de pôles de la Figure 73a correspondent à l'échantillon de référence préparé par TSMTG et les figures de pôles de la Figure 73b et c sont celles de deux échantillons préparés par infiltration et croissance. Ces dernières illustrent clairement la présence d'un seul domaine dans l'échantillon. Puisqu'un seul domaine est présent, nous pouvons conclure que les perturbations d'orientations introduites par notre processus d'infiltration et croissance reste modérée. Les paramètres de mailles (Tableau 5) des deux phases ont été affinés à partir de la somme des diagrammes correspondants aux 1368 diagrammes de mesures de texture de chaque échantillon.



**Figure 73 :** Figures de pôles réalisées par diffraction neutronique sur des échantillons Y123 texturé ( $1 \text{ cm}^3$ ), a) échantillon de référence élaboré par la méthode conventionnelle, b) et c) élaborés par infiltration et croissance. Projections à aires égales. Echelle logarithmique de densités.

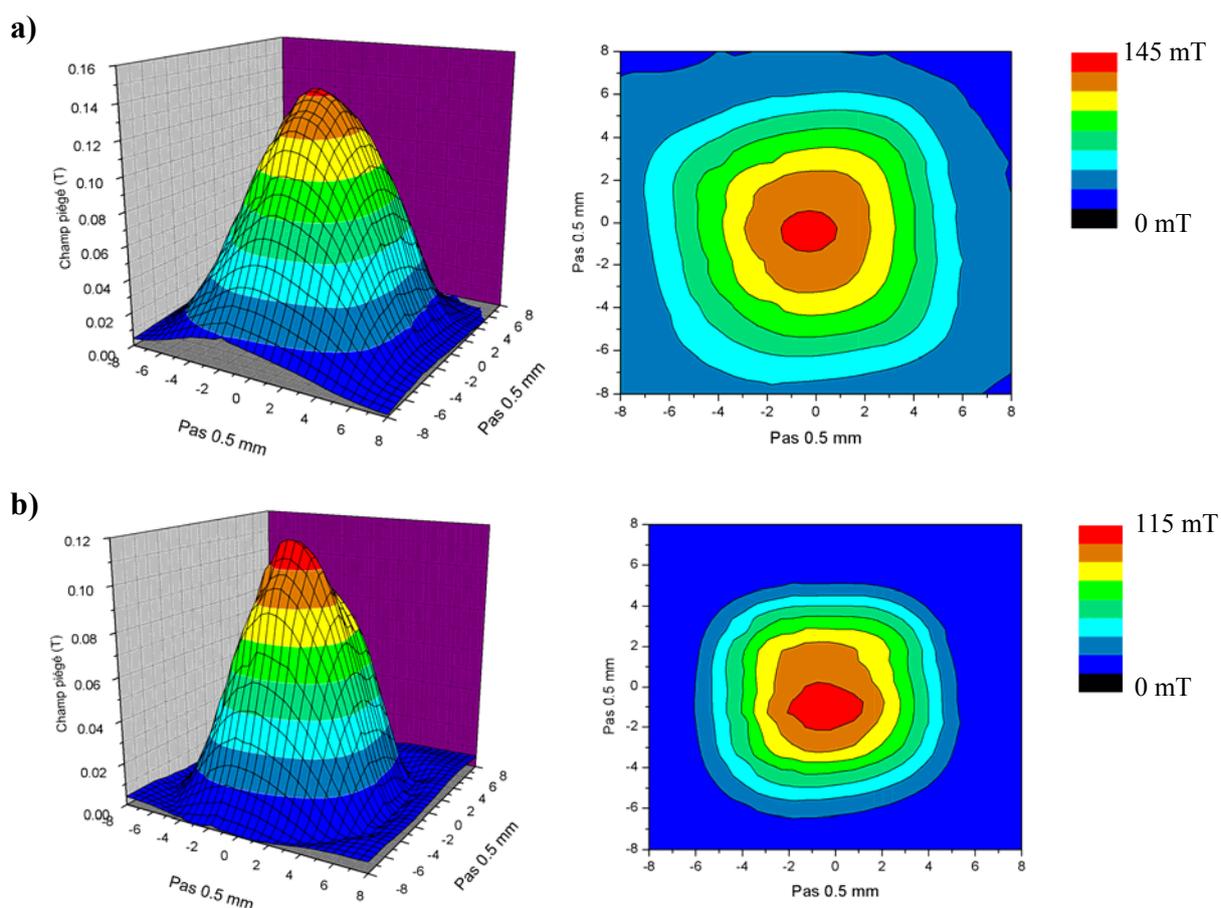
	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	facteur de fiabilité $R_w$ (%)	Maximum OD (m.r.d)
Réf Y123	3.8390 (1)	3.8690 (2)	11.8241 (8)	84.5	114
Y211	12.1693 (2)	5.6508 (1)	7.1223 (1)	75.5	
b) Y123	3.83113 (9)	3.8846 (6)	11.7047 (1)	61.7	88
Y211	12.1869 (6)	5.6525 (3)	7.1245 (3)	98.6	
c) Y123	3.8213 (1)	3.8836 (1)	11.6479 (2)	96.7	42
Y211	12.1660 (10)	5.6506 (4)	7.12 (0)	46.2	

**Tableau 5 :** Paramètres de mailles et facteur de fiabilité obtenus grâce à l'affinement structural.

Les figures de pôles montrent que les échantillons infiltrés sont bien texturés malgré des densités d'orientation au maximum légèrement inférieures à celles de l'échantillon référence TSMTG. Toutefois une différence d'étalement des pôles est observée entre les échantillons infiltrés b) et c). Ceci peut être expliqué par le fait que l'échantillon c) a été élaboré dans des conditions non optimisées.

### E. Propriétés supraconductrices

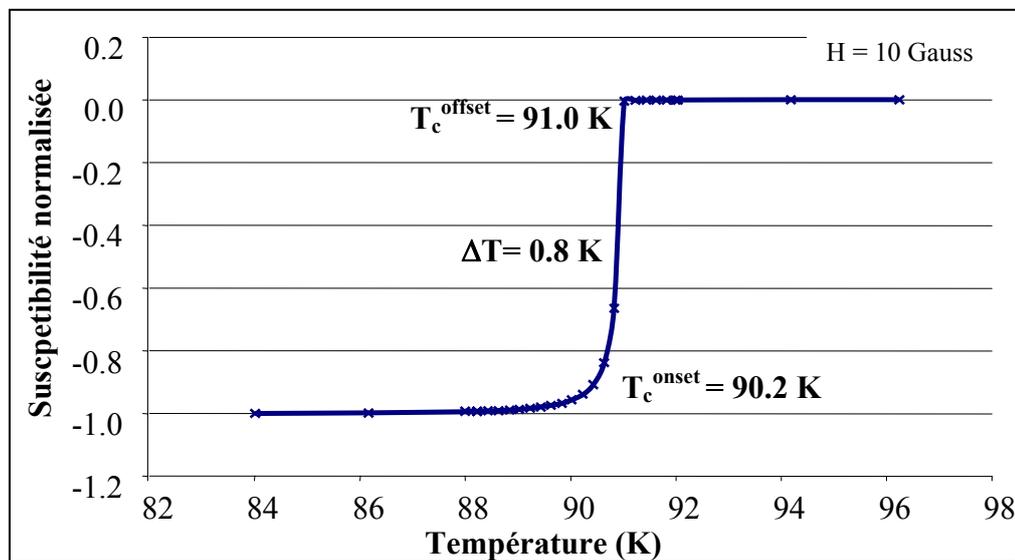
La mesure du champ piégé permet de se renseigner sur le caractère monodomaine de l'échantillon. Les résultats obtenus pour un échantillon infiltré et un échantillon de référence de diamètre 16 mm sont présentés sur la Figure 74. Les mesures ont été réalisées grâce à un aimant permanent NdFeB de diamètre 15 mm et de champ surfacique 0.35 T.



**Figure 74 : Cartographie de champ piégé d'échantillon Y123 (diamètre 16 mm) obtenue par a) le procédé infiltration et croissance ; b) le procédé conventionnel.**

La distribution de champ obtenu montre que les deux échantillons sont constitués d'un seul domaine. La valeur maximale de champ piégé par l'échantillon infiltré est 145 mT et l'échantillon de référence piège 115 mT à 77 K. La différence de champ magnétique piégé (30 mT) peut être associée soit à la différence de volume des échantillons (car le matériau infiltré présente moins de retrait), soit à un fort piégeage dans le cas de l'échantillon infiltré dû à une distribution plus homogène des inclusions.

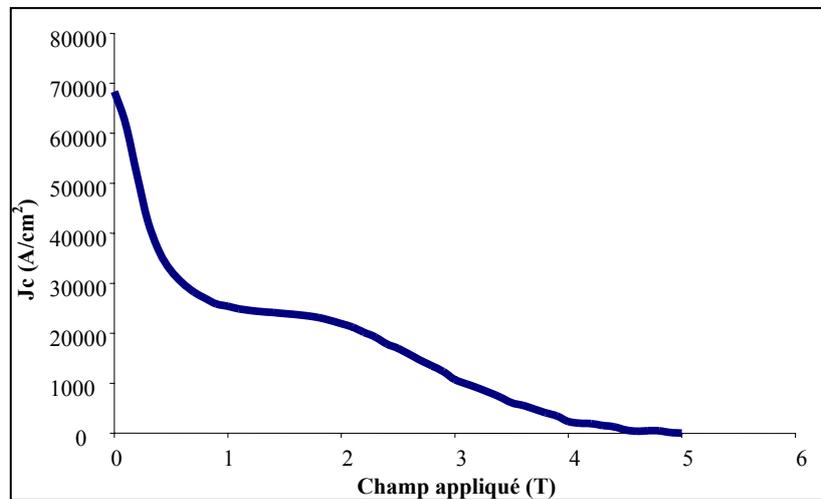
Des mesures de susceptibilité en fonction de la température ont été réalisées sur un cube d'environ 2 mm<sup>3</sup> prélevé sur l'échantillon infiltré. La courbe obtenue est représentée sur la Figure 75. La mesure, effectuée sous un champ de 10 Gauss, indique une transition très étroite ( $\Delta T < 1$  K) avec une température critique de l'ordre de 91 K. Selon les auteurs [104-106], la température critique de Y123 pur est comprise dans l'intervalle 90-92 K. Les études menées [107] sur la composition Y123 + 25 % mol Y211 montrent que les échantillons transitent à 89-91 K avec une largeur de transition de 2-3 K. Toutefois, la composition Y123 + 25 % mol Y211 + 0.5 % pt CeO<sub>2</sub> + 0.25 % pt SnO<sub>2</sub> permet d'obtenir des valeurs de T<sub>c</sub> compris entre 91-92 K avec une transition très étroite ( $\Delta T < 1$  K).



**Figure 75 : Susceptibilité d'un échantillon infiltré texturé**

L'aimantation de cet échantillon (cycle d'hystérésis) a été mesurée à 77 K sous un champ appliqué parallèle à l'axe  $\vec{c}$  moyen du cube. La valeur de J<sub>c</sub> sous champ (Figure 76) diminue comme attendu lorsque le champ magnétique augmente. En champ propre, la valeur de J<sub>c</sub> est de l'ordre de 68 kA/cm<sup>2</sup>, à comparer à des valeurs de l'ordre de 10 kA/cm<sup>2</sup> sur un

échantillon de composition Y123 + 25 % mol Y211 en champ propre [108], et 90 kA/cm<sup>2</sup> sur une composition optimisée (Y123 + 25 % mol Y211 + 0.5 % masse CeO<sub>2</sub> + 0.25 % masse SnO<sub>2</sub>).



**Figure 76 :** Densité de courant critique à 77K pour un champ appliqué parallèle à l'axe  $\vec{c}$  moyen d'un échantillon infiltré.

Ce travail a montré plusieurs avantages de l'utilisation du procédé d'infiltration et croissance par rapport à la méthode conventionnelle TSMTG. En effet, les échantillons obtenus avec le nouveau procédé gardent leur forme initiale, les variations dimensionnelles observées sont faibles, de l'ordre de 5 à 10 % alors qu'avec le procédé TSMTG les échantillons diminuaient d'environ 40 % en volume. De plus, les échantillons infiltrés sont totalement exempts de porosité puisque les bulles de gaz présentes dans la phase liquide ne pénètrent pas dans la matrice Y211. L'étude en microscopie électronique à balayage des microstructures a montré que les inclusions de Y211 piégées dans la matrice Y123 sont de forme sphérique et réparties uniformément et ce sans l'ajout de dopants. Les microstructures d'un échantillon infiltré sont similaires à celles d'un échantillon texturé par TSMTG dopés avec les oxydes de cérium et d'étain. La texture des échantillons infiltrés est comparable (Figure 73b) à celle des échantillons références TSMTG, dans les conditions optimales de synthèse. Les densités d'orientation au maximum sont toutefois légèrement inférieures, sans pour autant que cela n'affecte les propriétés supraconductrices. Dans des conditions non optimisées (Figure 73c) un élargissement des distributions est observé, et une détérioration des propriétés ( $J_c = 10 \text{ kA/cm}^2$ ). L'élargissement légèrement supérieur de l'échantillon infiltré (et donc sa densité d'orientation maximum un peu plus faible) est corrélé à un élargissement

notable de la distribution de flux piégé. Là aussi les propriétés de piégeage sont cependant supérieures à l'échantillon référence, comme déjà remarqué sur les valeurs de  $J_c$ .

En cohérence avec la microstructure, les propriétés supraconductrices donnent des résultats améliorés par rapport à l'échantillon Y123 texturé sans ajout. La température critique obtenue est d'environ 91 K avec une transition très étroite. La densité de courant critique ( $68 \text{ kA/cm}^2$ ) est plus faible que celle obtenue pour la composition dopée au cérium et étain mais elle est augmentée largement par rapport à celle d'un échantillon Y123 + 25 % mol Y211. Ces résultats sont très encourageants bien que le phénomène des fissures ne soit pas complètement compris. Toutefois, les inclusions Y211 piégées dans la matrice sont encore volumineuses, il serait intéressant de réduire leur taille. Ceci est l'objectif du paragraphe suivant.

## VI. Influence de la taille initiale des particules de Y211

Plusieurs auteurs ont montrés que la qualité des échantillons texturés et particulièrement leur microstructure [109-113] est liée entre autres au choix de la composition et des précurseurs. Dans le cas de la méthode d'infiltration et croissance, c'est la forme poreuse de la préforme Y211 qui est primordiale. Il apparaît d'après le mécanisme du procédé que la taille initiale des particules Y211 joue un rôle important sur la taille des inclusions de Y211 dans la matrice Y123 après traitement. Or ces inclusions jouant le rôle de piégeage des vortex, permettent d'augmenter d'autant plus la densité de courant critique qu'elles sont petites. Par conséquent, nous nous sommes concentrés sur la façon de préparer la poudre Y211 fine pour étudier l'effet de leur taille initiale sur la microstructure et les propriétés supraconductrices finales. Cette étude [114] a été menée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Dr David Cardwell (laboratoire IRC in Superconductivity) de l'université de Cambridge, durant un stage que j'ai effectué pendant trois mois financé par le SCENET.

### A. *Choix de la composition (nature de Y211, taux de platine)*

La première étape de l'étude est la préparation des précurseurs. Deux séries d'échantillons ont été élaborées, l'une en utilisant la poudre commerciale de Y211 (Nexans) et l'autre à partir d'une poudre Y211 préparée au laboratoire. De plus, afin de limiter la croissance des particules Y211 dans le liquide, 0.5 % en poids de Pt (Alfa Aesar, 99.95%) ont été additionnés aux poudres Y211. Pour le processus d'infiltration et croissance en montage « - », le disque de phase source est un mélange de Y035 commerciale avec 50 % en poids de Y123, et le germe utilisé est un cristal de la phase  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Nd123).

#### 1. **Elaboration d'échantillons à partir de la poudre Y211 (Nexans)**

Une série de quatre réservoirs a été élaborée à partir de la poudre Y211 (Nexans). Le premier réservoir est la poudre commerciale pure. Afin d'obtenir une taille de particules plus petite (réservoir 2), cette poudre est broyée à l'aide d'une pulvérisette en  $\text{ZrO}_2$ , de la façon suivante : la poudre Y211 est placée dans le bol, avec de l'acétone et les billes de zircone. L'ensemble subit un mouvement planétaire pendant 30 minutes. Le mélange résultant est

séché sous air. Enfin l'ajout de 0.5 % en poids de Pt à la poudre commerciale ainsi que la même broyée fournissent les deux derniers réservoirs.

Quatre échantillons ont été élaborés à partir des 4 réservoirs précédents dans les mêmes conditions. Les disques obtenus ont un diamètre de 16 mm. L'ensemble est placé dans un four à moufle et soumis au cycle thermique d'infiltration et croissance. Ensuite les échantillons ont été oxygénés pendant 100 heures sous flux de dioxygène. Les échantillons de Y123 semblent tous présenter un monodomaine comme le montre la Figure 77.



**Figure 77 : Disques de Y123 obtenus par infiltration croissance, à partir de a) Y211 commerciale, b) Y211 broyée, c) Y211 + 0.5% en poids Pt et d) Y211 broyée + 0.5% en poids de Pt.**

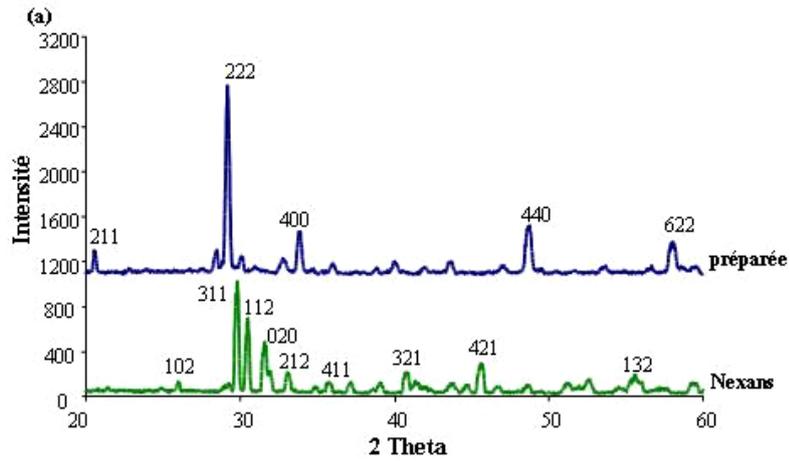
Les échantillons préparés à partir de la poudre broyée (échantillons b et d), montrent une surface différente des autres, la zone située à partir du centre de l'échantillon est déformée. La contamination par l'oxyde de zirconie déjà observée par certains auteurs [115] induit un effet de poussée de l'oxyde de zirconie et des inclusions Y211 hors du domaine de Y123. En effet, il a été rapporté que sous l'effet de  $ZrO_2$ , si le rayon des particules de Y211 est inférieur à un rayon critique, les inclusions de Y211 sont poussées vers le front de croissance. La contamination par  $ZrO_2$  modifie les conditions de croissance du domaine de Y123 en induisant un rejet du soluté Y211 à l'interface solide-liquide du domaine, de ce fait

produisant des composés de YBCO exempt d'inclusions Y211 sous le germe. Cet effet est néfaste aux propriétés supraconductrices du matériau dans la région sans inclusions.

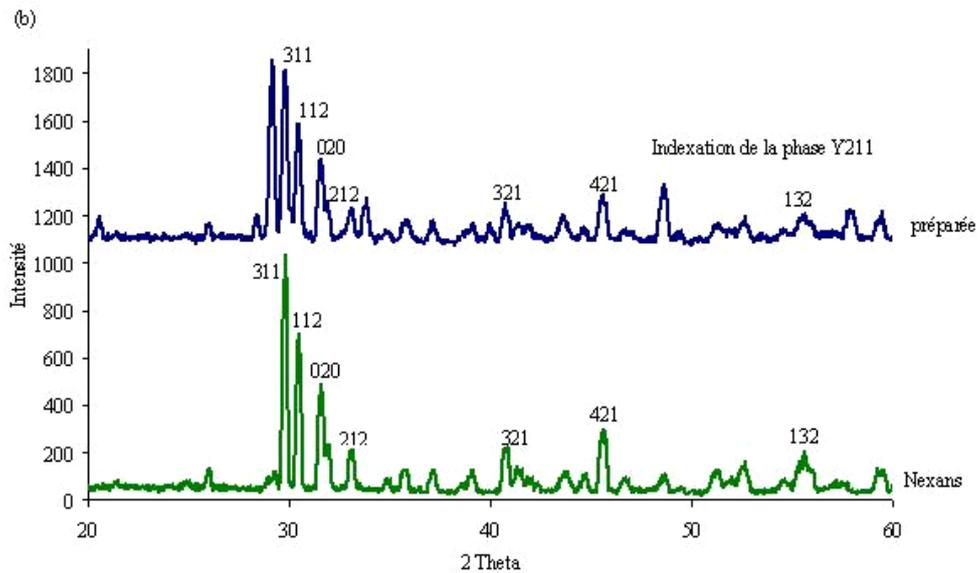
## 2. Préparation de fines particules Y211

Il est bien connu qu'il est essentiel d'utiliser de la poudre Y211 fine et homogène pour la fabrication des supraconducteurs de YBCO afin d'obtenir une amélioration des propriétés supraconductrices, soit une densité de courant critique élevée. Par conséquent nous avons préparé une poudre Y211 à partir des précurseurs  $Y_2O_3$  (Alfa Aesar),  $BaO_2$  (Alfa Aesar) et  $CuO$  (Alfa Aesar) en utilisant une température de calcination faible. En effet, certaines études [116] ont montré que plus la température de calcination est élevée, plus la taille des particules augmente. Dans le cas où la phase Y211 n'est pas obtenue après calcination, deux choix se proposent, soit d'augmenter la température de calcination, soit d'augmenter le temps de calcination. Nous avons opté pour une augmentation de la température dès lors qu'il y avait peu de différence entre les diffractogrammes de RX.

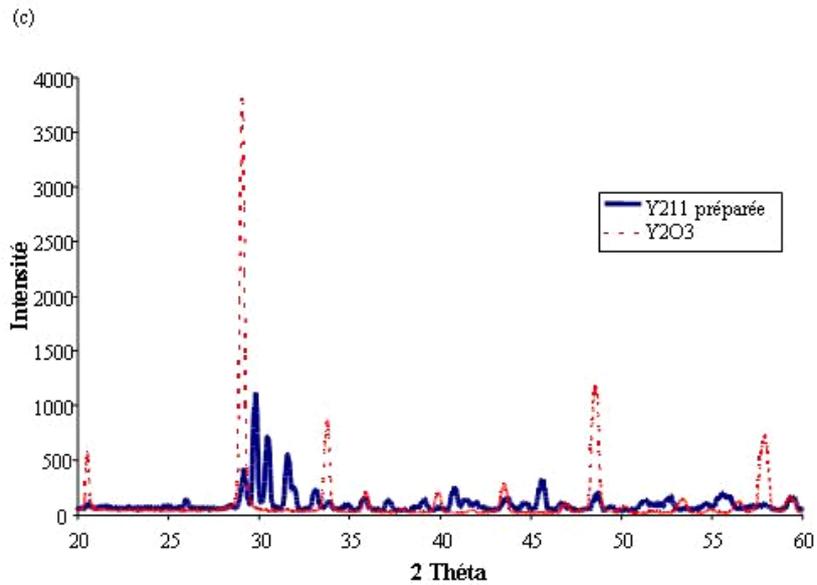
Les poudres d'oxydes sont pesées dans les proportions stœchiométriques et mélangées manuellement dans un mortier en agate. Le mélange de poudres est placé dans un creuset en  $Al_2O_3$  puis calciné à une première température de  $800^\circ C$  pendant 10 heures. Afin de vérifier si la phase Y211 est formée, un premier diagramme de diffraction de rayons X a été mesuré. A ce stade, le diffractogramme obtenu (Figure 78) indique que la phase Y211 n'est pas formée, seuls les pics correspondant aux précurseurs sont présents. Une nouvelle calcination est réalisée à la température de  $850^\circ C$  pendant 10 heures. Malgré l'augmentation de la température, le second diffractogramme (Figure 79) montre que la phase Y211 n'est toujours pas formée, les pics correspondant à la phase sont de faible intensité et ceux des précurseurs sont encore largement présents. Un prolongement de la calcination à  $850^\circ C$  ne changeant rien, une nouvelle calcination entreprise à  $880^\circ C$  pendant 10h (Figure 80) montre que les pics de  $Y_2O_3$  restent présents. La phase  $Y_2O_3$  présente en faible quantité, n'est pas nuisible à la croissance de Y123, la décision a été de tester cette poudre pour l'élaboration d'un échantillon, plutôt que d'augmenter à nouveau la température ce qui risque de générer de grosses particules non désirées.



**Figure 78 : Diffractogrammes de rayons X montrant les différences entre la poudre Y211 préparée (calcination à 800°C pendant 10 heures) et la poudre Y211 (Nexans).**



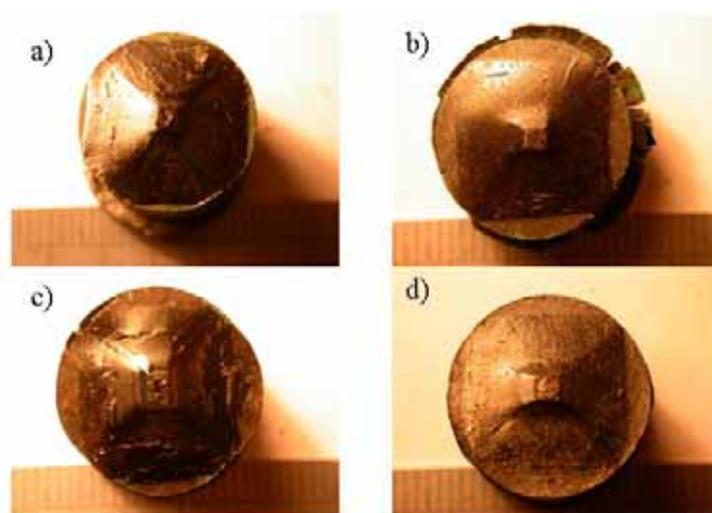
**Figure 79 : Diffractogrammes de rayons X montrant les différences entre la poudre Y211 préparée (calcination à 850°C pendant 10 heures) et la poudre Y211 (Nexans).**



**Figure 80 : Diffractogramme de rayons X montrant les traces de  $Y_2O_3$  dans la poudre Y211 préparée (calcination à  $880^\circ C$  pendant 10 heures).**

L'échantillon élaboré avec cette poudre montre que la phase Y123 est bien formée et que l'échantillon est bien texturé. Cette poudre peut donc être utilisée pour élaborer les échantillons dans le cadre de cette étude.

Quatre échantillons ont été préparés avec succès par la méthode d'infiltration et croissance à partir de la poudre Y211 synthétisée au laboratoire. La Figure 81 montre des photographies optiques de ces échantillons élaborés à partir de différents réservoirs Y211.

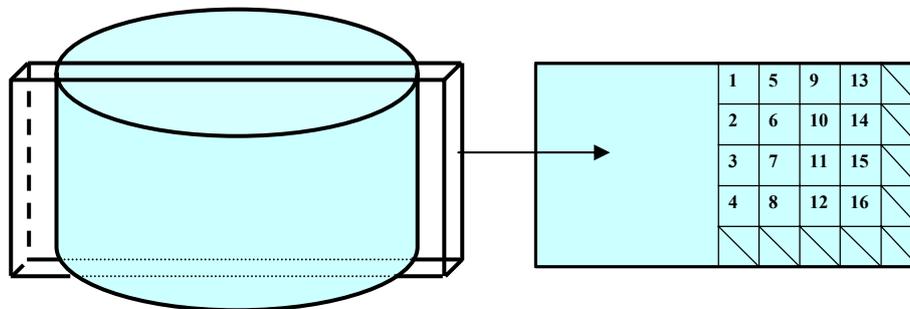


**Figure 81 : Disques de Y123 obtenus à partir de : (a) Y211 préparée, (b) Y211 préparée + 0.5 % en poids de Pt, (c) Y211 préparée et broyée et (d) Y211 préparée, broyée + 0.5 % en poids de Pt**

Il apparaît clairement qu'aucune nucléation spontanée n'a été observée sur les images, indiquant que ces échantillons ont été élaborés avec succès avec l'obtention de monodomaine dans les quatre cas.

## B. *Caractérisation des échantillons*

Les échantillons ont été caractérisés après oxygénation. Pour cela ils ont été découpés en trois parties à l'aide d'une scie en diamant (Figure 82). De petits échantillons rectangulaires de dimension  $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$  sont obtenus à l'aide d'une scie à fil pour étudier l'homogénéité des propriétés supraconductrices. La moitié de l'échantillon a été encapsulée en résine époxy et polie pour des observations et analyses microstructurales.

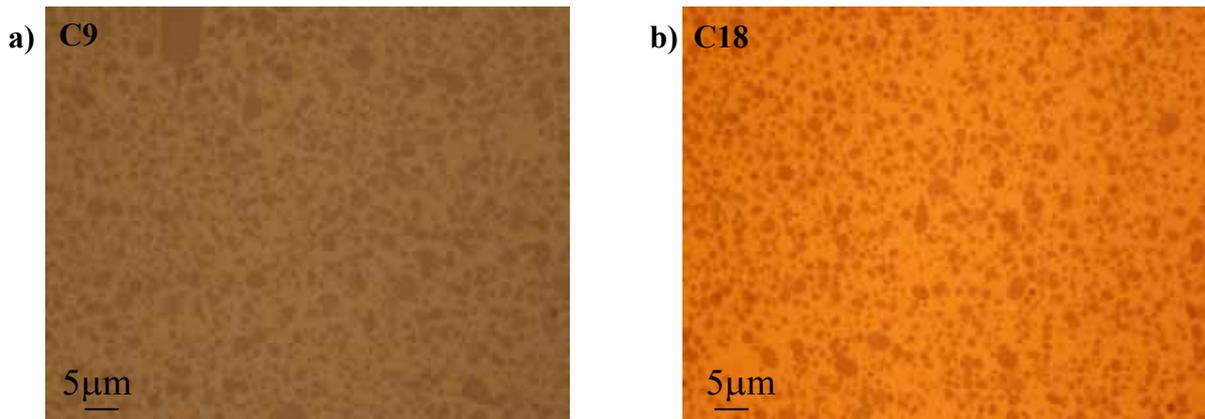


*Figure 82 : Schéma du découpage d'un disque pour la caractérisation.*

### 1. **Microstructures**

Les microstructures des échantillons étudiées en microscopie optique montrent la distribution et la taille des particules Y211 (Figure 83). D'une part, pour les échantillons obtenus avec la poudre Y211 commerciale (Figure 83a, C9) ou préparée (Figure 83b, C18) non broyée, la distribution des inclusions Y211 est homogène dans la matrice Y123. D'autre part, les microstructures observées pour les échantillons préparés à partir de Y211 commerciale (Figure 84, C5) ou préparée broyée montrent que le domaine au centre de l'échantillon est exempt de particules Y211. Nous pouvons observer qu'au delà du centre, nous avons une plus forte densité de particules Y211. Ceci prouve que la distribution de Y211 dans la matrice Y123 est discontinue et non homogène. L'échantillon réalisé à partir de la poudre préparée broyée (C20) présente une microstructure particulière. En effet la zone centrale de l'échantillon possède des inclusions de Y211 de grosse taille (Figure 85).

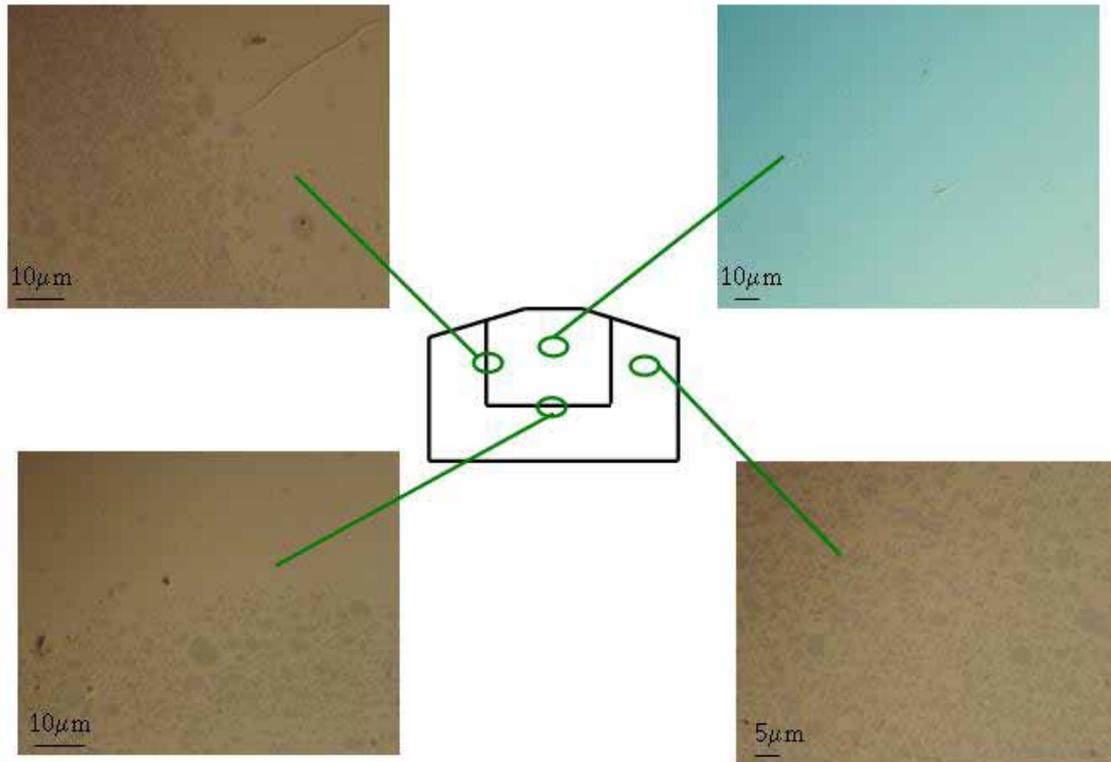
L'analyse (logiciel « Aphelion ») des microstructures a révélé une zone intermédiaire contenant deux tailles de particules, les plus grosses ont un diamètre compris entre 5 et 20  $\mu\text{m}$  et les plus petites décelables font environ 1  $\mu\text{m}$ . Dans la zone périphérique, la majorité (49 %) des inclusions fait 0.6-1  $\mu\text{m}$ . Cette configuration non homogène de la répartition des inclusions Y211 serait la conséquence de l'utilisation de matériel en oxyde de zirconne lors du broyage.



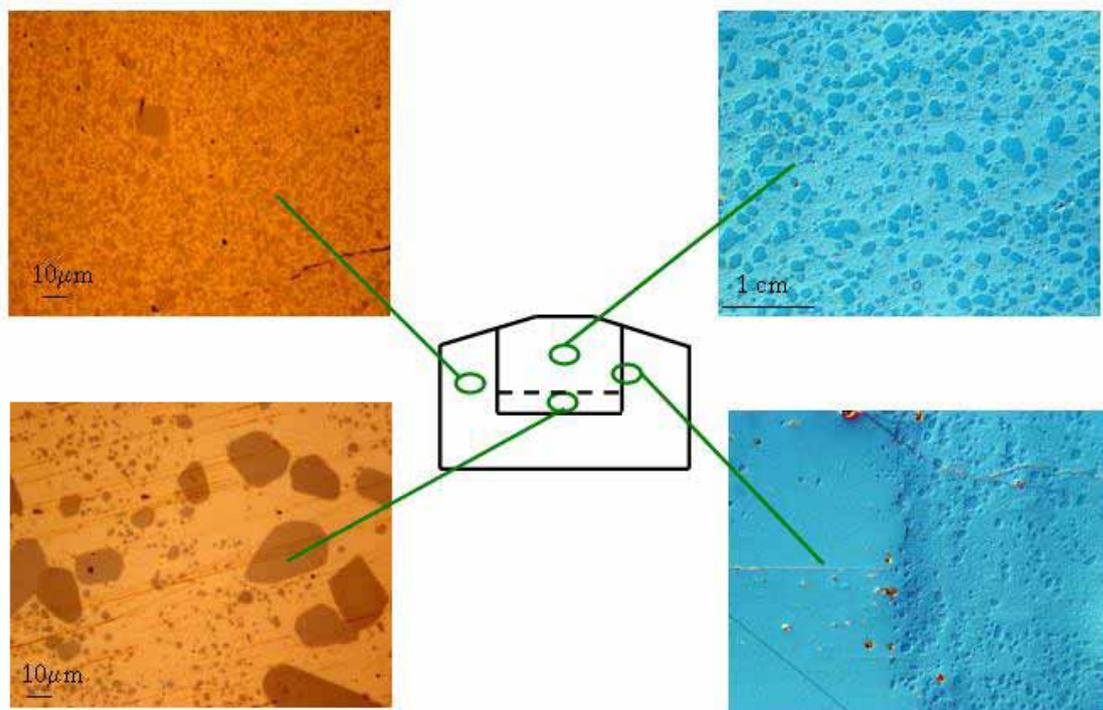
**Figure 83 : Microstructures d'échantillons infiltrés, à partir de la poudre Y211 (Nexans) (a) et à partir de la poudre Y211 préparée (b).**

Les échantillons dans lesquels 0.5 % en poids de Pt ont été ajoutés montrent des microstructures similaires aux précédentes. C'est-à-dire que les inclusions de Y211 sont distribuées uniformément dans les échantillons à base de Y211 commerciale et Y211 préparée et qu'il y a présence d'une zone sans particules au centre des échantillons préparés à partir de Y211 broyée qu'elle soit commerciale ou préparée.

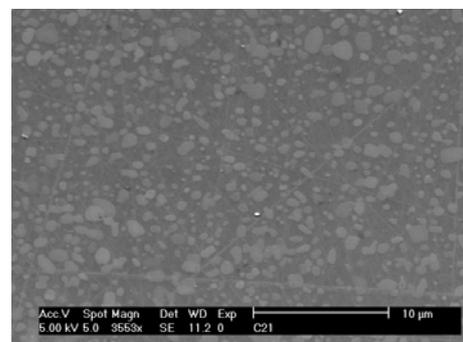
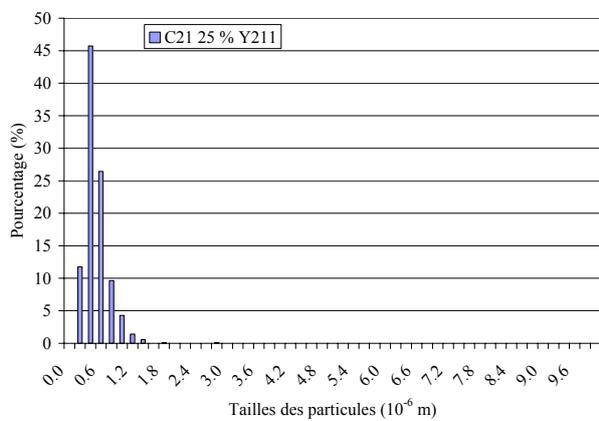
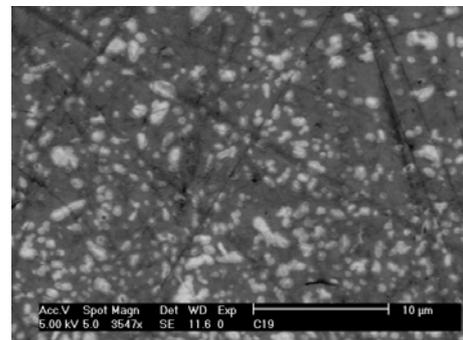
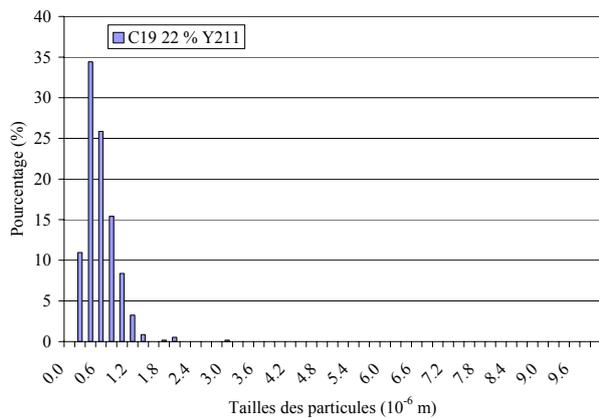
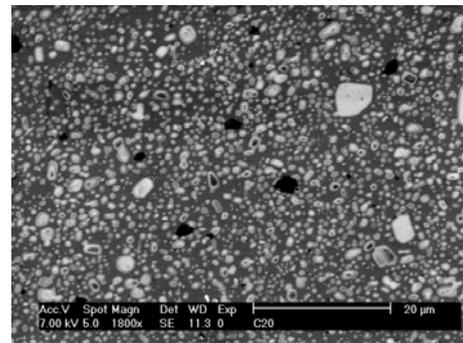
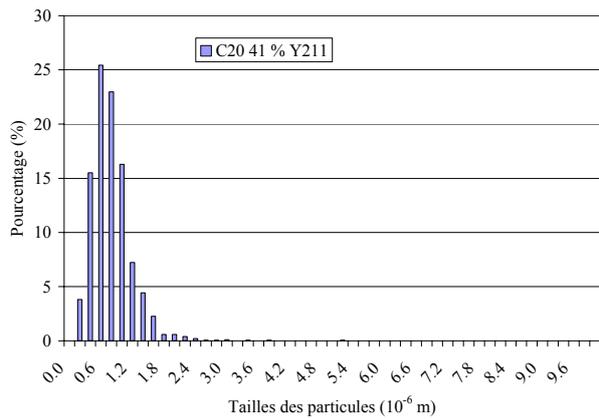
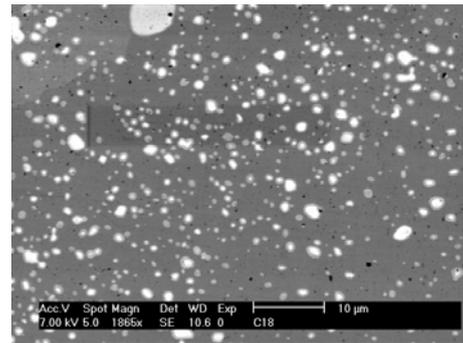
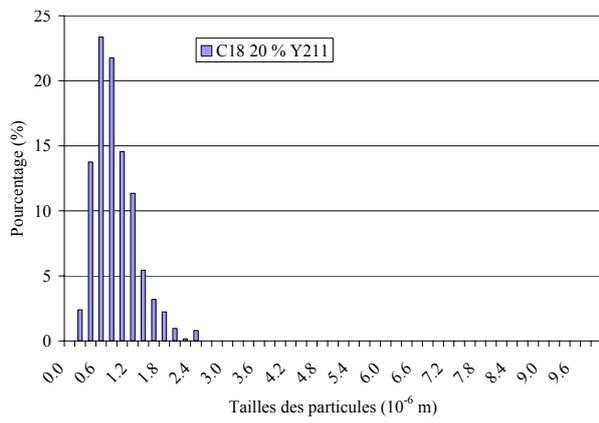
Les microstructures des échantillons préparés à partir de la phase Y211 élaborée au laboratoire présentent les mêmes caractéristiques que ceux élaborés à partir de la poudre commerciale.



*Figure 84 : Microstructures d'un échantillon infiltré à partir de la poudre Y211 commerciale broyée (C5).*



*Figure 85 : Microstructures d'un échantillon infiltré à partir de la poudre Y211 préparée et broyée (C20).*



**Figure 86 : Analyse de répartition en tailles de particules Y211 pour des échantillons élaborés avec la poudre préparée.**

Les résultats des analyses des microstructures sont regroupés dans le Tableau 6. Pour chaque échantillon, plusieurs analyses ont été effectuées afin d'obtenir une statistique sur les résultats.

	Sans changement	Broyée	Pt	Broyée + Pt
Y211 commerciale	C9	C5	C16	C17
	1.0-1.4 $\mu\text{m}$ : 39 % 14 % : 2-8 $\mu\text{m}$ 17 % Y211	0.8-1.2 $\mu\text{m}$ : 40 % 8 % : 2-6.4 $\mu\text{m}$ 41 % Y211	0.8-1.2 $\mu\text{m}$ : 40 % 6 % : 2-5 $\mu\text{m}$ 23 % Y211	0.6-1.0 $\mu\text{m}$ : 42 % 5 % : 2-4.2 $\mu\text{m}$ 38 % Y211
	C18	C20	C19	C21
Y211 préparée	0.6-1 $\mu\text{m}$ : 46 % 2 % : 2-3 $\mu\text{m}$ 20 % Y211	0.6-1 $\mu\text{m}$ : 49 % 12 % : 2-20 $\mu\text{m}$ 41 % Y211	0.4-0.8 $\mu\text{m}$ : 60 % 0.7 % : 2-3 $\mu\text{m}$ 22 % Y211	0.4-0.8 $\mu\text{m}$ : 74 % 0.1 % > 2-3 $\mu\text{m}$ 25 % Y211

**Tableau 6 : Distribution des tailles des inclusions de Y211 et pourcentage de phase Y211 dans la matrice Y123.**

Nous pouvons remarquer dans le cas de l'échantillon élaboré avec la poudre préparée, que les inclusions Y211 ont des dimensions plus petites que pour les échantillons obtenus avec la poudre commerciale. Puisque l'échantillon C20 présente une microstructure particulière avec de grosses particules Y211, nous ne pouvons pas le comparer aux autres. Toutefois, nous remarquons que les petites inclusions ont des dimensions du même ordre de grandeur et sont légèrement plus nombreuses que celles de l'échantillon C18. C'est le résultat attendu puisque la poudre a été broyée pour l'échantillon C20. Le pourcentage de phase verte Y211 dans la matrice Y123, 41 %, est dû à la présence des particules de grosses tailles. La distribution de ces particules ne figure pas sur la Figure 86(C20) car la microstructure étudiée ici est à un fort grossissement.

La comparaison des résultats obtenus pour les échantillons C18 (46 % : 0.6-1  $\mu\text{m}$ ) et C19 (60 % : 0.4-0.8  $\mu\text{m}$ ) révèle l'affinement des inclusions lorsqu'il y a eu ajout de Pt. L'échantillon C19 possède moins d'inclusions de plus grandes tailles (2-3  $\mu\text{m}$ ), 0.7 % contre 2 % pour l'échantillon C18. L'échantillon C21 (74 % : 0.4-0.8  $\mu\text{m}$ ) dont la poudre a été broyée et où il y a eu ajout de Pt confirme l'effet du Pt, il n'y a pratiquement plus de particules de plus de 2  $\mu\text{m}$ . Dans cette série d'échantillon, le pourcentage de phase Y211 dans la matrice Y123 est relativement proche d'un échantillon à l'autre, il est compris entre 20 et 25 %.

Les résultats des analyses faites sur les microstructures des échantillons élaborés avec la poudre commerciale montrent les mêmes effets de l'affinement des poudres. Le broyage de la poudre diminue la taille des inclusions, nous passons de 39 % d'inclusions dont les tailles font 1-1.4  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon référence à 40 % d'inclusions de 0.8-1.2  $\mu\text{m}$ . De même, le nombre d'inclusions de plus de 2  $\mu\text{m}$  est plus faible pour l'échantillon C5 (8 %). L'ajout de Pt permet aussi la diminution de la taille des inclusions et l'effet combiné du broyage avec l'ajout de Pt accentue l'affinement des particules Y211. Dans cette série d'échantillon, le pourcentage de phase verte est plus élevé pour les échantillons dont la poudre a été broyée. Ceci vient du fait que les analyses ont été effectuées dans la zone périphérique de l'échantillon, où les inclusions Y211 sont plus nombreuses.

Afin de comprendre l'influence de la granulométrie initiale de la poudre sur la taille finale des particules Y211 des échantillons élaborés, des mesures de granulométries ont été effectuées (Tableau 7). Pour chaque poudre deux tailles de particules sont mesurées.

Y211	commerciale	Commerciale broyée	Préparée	Préparée broyée
Pourcentage volumique et tailles des particules ( $\mu\text{m}$ )	(67%) 6.6	(53%) 4.9	(64%) 4.4	(47%) 2.7
	(6%) 0.44	(20%) 0.44	(14%) 0.38	(31%) 0.5

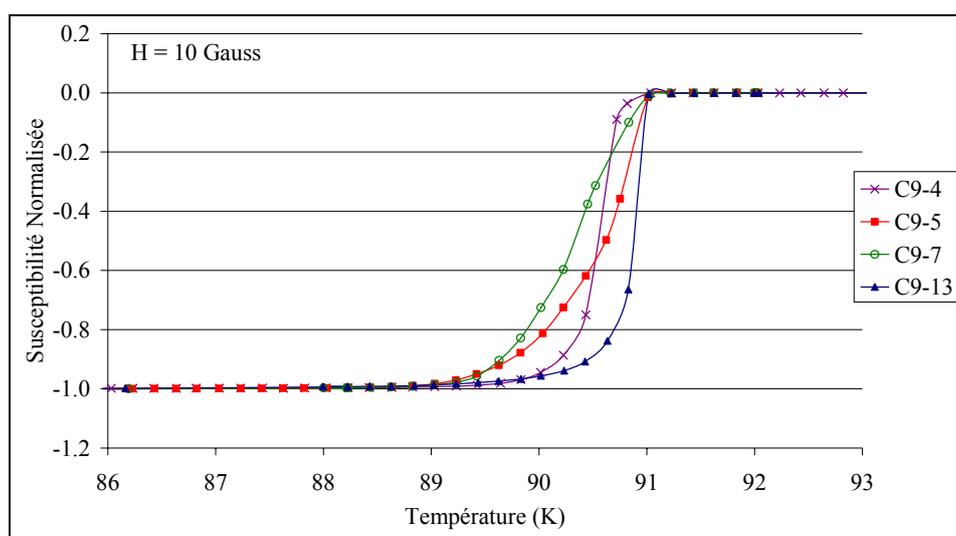
**Tableau 7: Granulométrie de la poudre Y211.**

La majorité des particules de Y211 de la poudre commerciale ou préparée est plus volumineuse que celle de la poudre broyée. Le broyage permet d'augmenter la distribution des particules de petites tailles. Cette différence de tailles de grains se retrouve dans la taille des inclusions de Y211 présentes dans la matrice Y123 des échantillons obtenus à partir de ces poudres, qu'il y ait ajout de Pt ou pas. La granulométrie de la poudre préparée est plus fine que celle de la poudre commerciale. Nous pouvons remarquer que les inclusions de Y211 obtenues dans l'échantillon C18 sont plus petites que celles de l'échantillon C9. Plus les tailles des grains de poudres sont petites et plus les inclusions Y211 dans la matrice Y123 de l'échantillon sont fines.

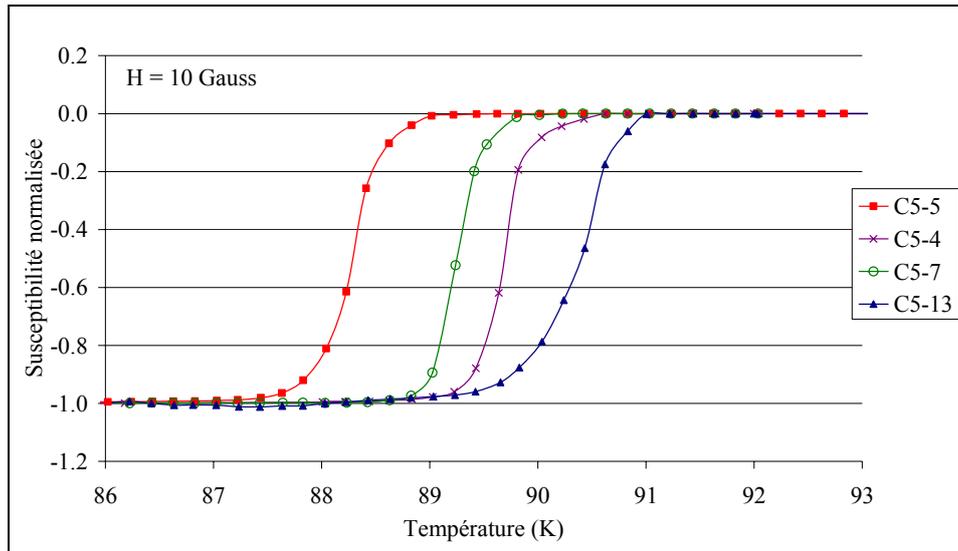
## 2. Propriétés supraconductrices

Une série de mesures magnétiques réalisée sur toutes les compositions montre l'influence de la granulométrie initiale de la poudre Y211 et l'effet de l'ajout de Pt sur les propriétés supraconductrices de Y123 obtenu par infiltration et croissance. La température critique ainsi que la densité de courant critique magnétique ont été évaluées en fonction de la position de l'échantillon prélevé dans le disque. L'estimation de la température critique a été faite par des mesures magnétiques et de transport (mesures de résistivité électrique).

La mesure magnétique de la température critique  $T_c$  a été effectuée sous un champ de 10 Gauss appliqué parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  moyen de l'échantillon. La courbe obtenue donne l'évolution de l'aimantation au sein du matériau en fonction de la température. Les Figure 87 et Figure 88 représentent les courbes obtenues pour l'échantillon C9 (Y211 commerciale) et l'échantillon C5 (Y211 commerciale broyée).



**Figure 87 : Susceptibilité magnétique de l'échantillon à base de Y211 commerciale en fonction de la position dans l'échantillon.**



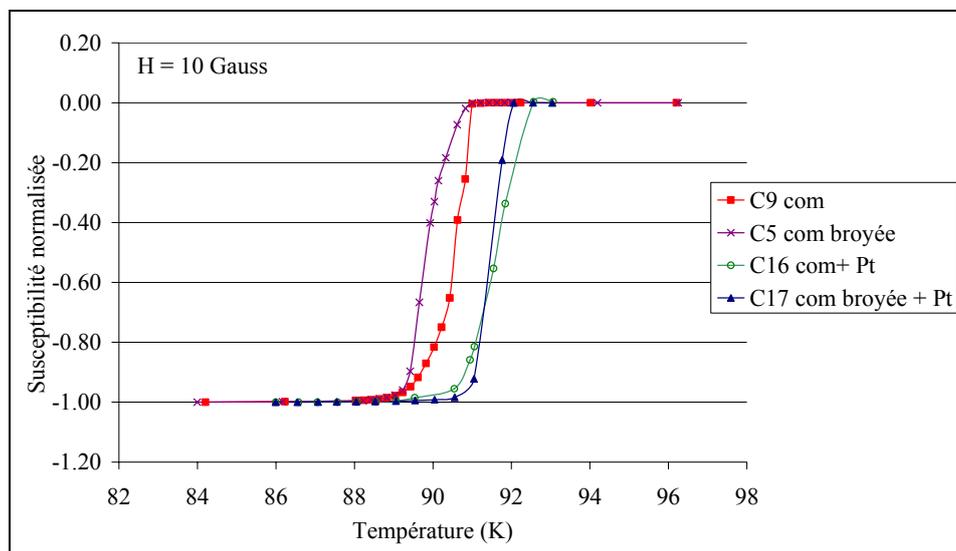
**Figure 88 : Susceptibilité magnétique de l'échantillon à base de Y211 commerciale broyée en fonction de la position dans l'échantillon.**

Les résultats obtenus pour l'échantillon C9 sont satisfaisant puisque la température critique  $T_c$  de tous les petits cubes prélevés sur cet échantillon vaut environ 91 K (Tableau 8) et ils présentent une transition magnétique étroite de 0.3 à 1 K qui montre une bonne homogénéité en oxygène. Cependant, pour l'échantillon C5, la température critique  $T_c$  varie en fonction de la position dans l'échantillon, ce qui était prévisible au vue des observations microstructurales. En effet, les cubes C5-4 et C5-7 ont été prélevés dans la zone sans inclusions Y211 et leur température critique est inférieure à celle du cube C5-13 prélevé dans la zone avec Y211. Le cube C5-5 a été prélevé à proximité du germe, ce qui explique la faible valeur de la température critique obtenue. Toutefois la transition magnétique reste environ égale à 1 K quelle que soit la position.

<b>1</b> 89.4 K	<b>5</b> 91.4 K	<b>9</b> 91.2 K	<b>13</b> 91.2 K	////////////////////
<b>2</b>	<b>6</b> 91.2 K	<b>10</b>	<b>14</b>	////////////////////
<b>3</b>	<b>7</b> 91.2 K	<b>11</b>	<b>15</b>	////////////////////
<b>4</b> 91.0 K	<b>8</b> 91.0 K	<b>12</b>	<b>16</b>	////////////////////
////////////////////	////////////////////	////////////////////	////////////////////	////////////////////

**Tableau 8 : Températures critiques des pièces prélevées dans l'échantillon préparé à partir de la poudre Y211 (Nexans).**

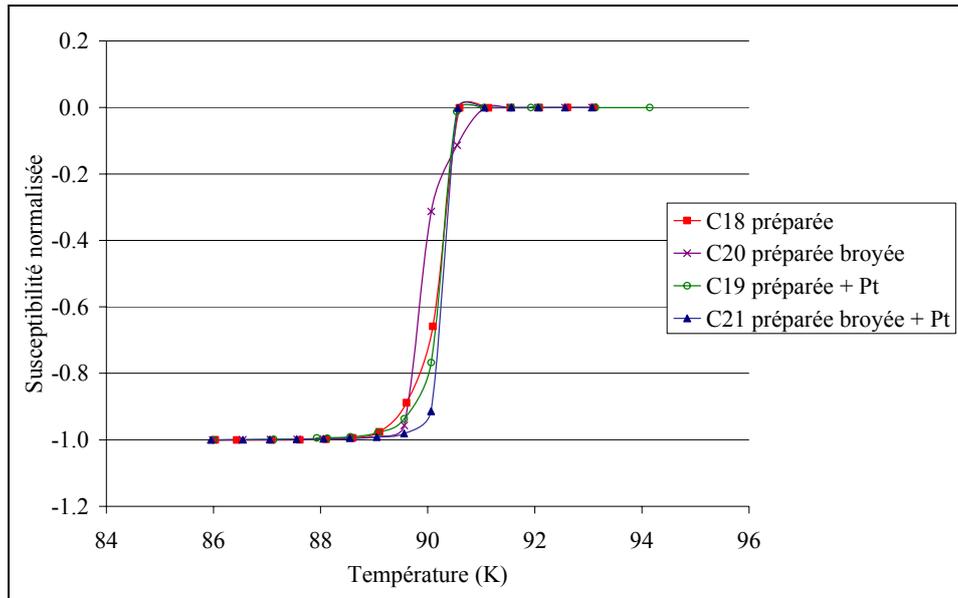
Les courbes présentées à la Figure 89 ont été réalisées à partir d'une moyenne des valeurs obtenues pour tous les échantillons de la première série. Les échantillons préparés à partir de la poudre broyée ayant une inhomogénéité des valeurs de la température critique, seules les mesures effectuées sur les cubes prélevés dans le domaine contenant des particules Y211 ont été représentées.



**Figure 89 : Susceptibilité magnétique moyenne des échantillons préparés par infiltration et croissance à partir de la poudre commerciale.**

Dans tout les cas la transition magnétique est relativement étroite et inférieure à 1 K. Les résultats montrent une augmentation de  $T_c$  avec l'ajout de Pt.

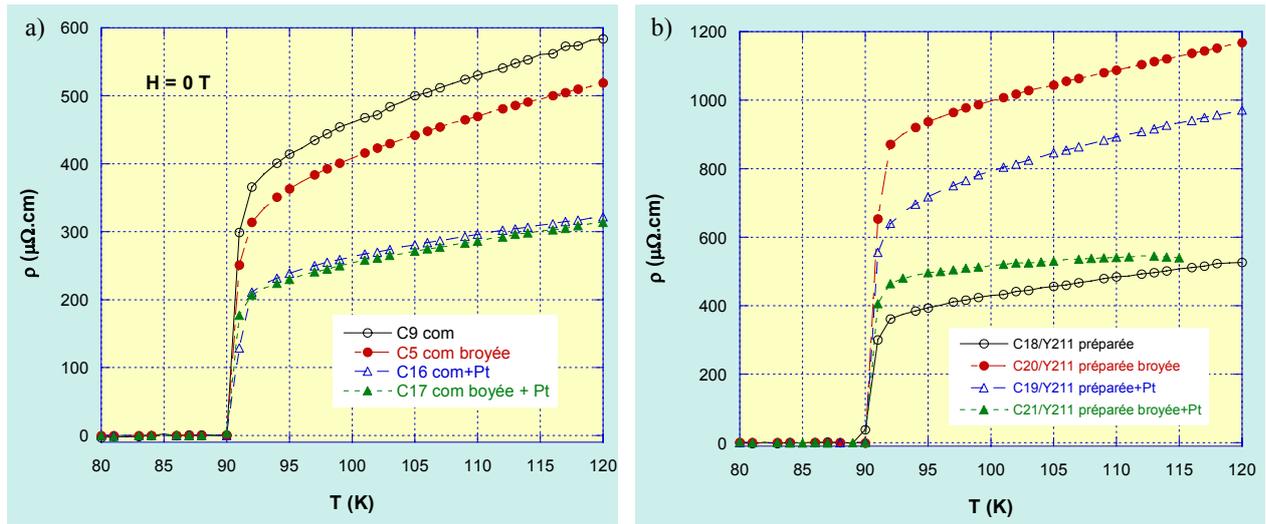
Une étude de la température critique a été également effectuée sur les échantillons obtenus à partir de la poudre Y211 préparée au laboratoire (deuxième série). Comme précédemment, les valeurs de la température critique ne sont pas homogènes pour les échantillons dont la poudre a été broyée. Le graphe de la Figure 90 représente les moyennes des susceptibilités normalisées en fonction de la température des échantillons.



**Figure 90 : Susceptibilité magnétique moyenne des échantillons préparés par infiltration et croissance à partir de la poudre préparée au laboratoire.**

Les échantillons élaborés, à partir de la poudre préparée C18, C19 et C21 ont une température critique similaire de l'ordre de 90.5 K. Alors que l'échantillon obtenu à partir de la poudre préparée et broyée a une température critique légèrement plus basse, ce qui peut être dû soit à la taille des inclusions de Y211 plus grosses dans cet échantillon, soit d'autre part à la contamination par  $ZrO_2$  des billes lors de l'étape de broyage. Cependant les valeurs de  $T_c$  sont plus resserrées que dans le cas des échantillons préparés à partir de Y211 (Nexans), ce qui pourrait s'expliquer par des particules Y211 plus fines dans le cas des échantillons pour lesquels la poudre a été préparée.

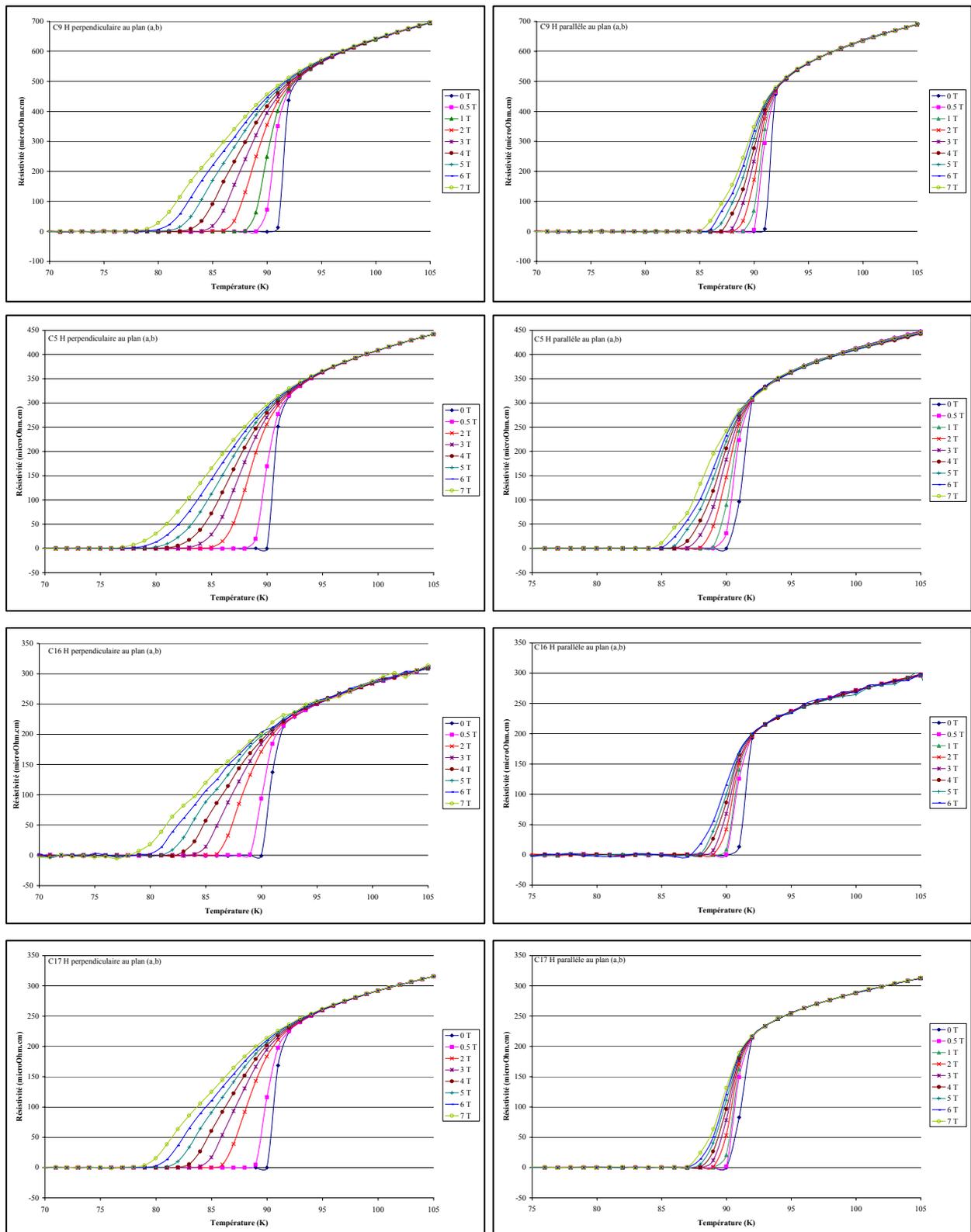
La résistivité des échantillons obtenus à partir de la poudre Y211 commerciale (Figure 91a) et à partir de la poudre préparée (Figure 91b) a été mesurée en fonction de la température. La valeur de la température critique est à peu près la même pour tous les échantillons, soit 90 K, avec une transition étroite ( $\Delta T < 2$  K). Nous pouvons noter dans le cas a) de la Figure 91 l'effet de l'affinement des inclusions Y211 sur la résistivité à l'état normal. Dans l'état non supraconducteur les faibles résistivités sont obtenues pour des précurseurs Y211 préalablement broyé et surtout lorsqu'il y a eu ajout de Pt grâce à l'affinement des particules de Y211.



**Figure 91 : Résistivité en fonction de la température pour les échantillons obtenus à partir de la poudre Y211 commerciale (a) et à partir de la poudre Y211 préparée (b).**

Afin d'évaluer la tenue sous champ du matériau, des mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées sous différents champs magnétiques appliqués perpendiculaires et parallèles aux plans  $(a, b)$ . La Figure 92 représente les courbes de résistivité sous champ magnétique en fonction de la température,  $\rho(T, H)$  pour les échantillons obtenus à partir de la poudre commerciale Y211. Nous pouvons remarquer :

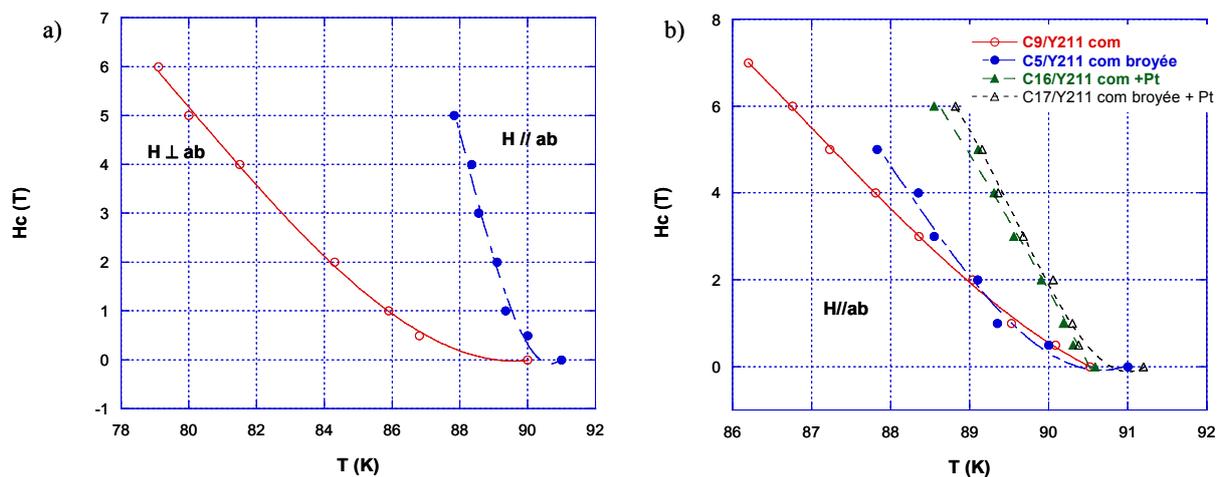
- (i) pour  $H = 0$  T, la résistivité devient nulle pour tous les échantillons autour de 90 K correspondant à la température critique.
- (ii) un déplacement plus large des « pieds » de transitions résistives.
- (iii) une diminution de la température critique ( $T_c$ ) avec l'augmentation du champ magnétique appliqué et une  $T_c$  plus élevée lorsque le champ appliqué est parallèle aux plans  $(a, b)$  que lorsqu'il est suivant l'axe  $c$ .



**Figure 92 : Evolution de la résistivité en fonction de la température et du champ appliqué. Poudre Y211 (Nexans).**

L'allure des courbes dépend très fortement de l'amplitude du champ appliqué et de son orientation par rapport aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La transition est moins large pour les champs magnétiques appliqués parallèles aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Ceci vient du fait du fort piégeage des vortex lorsque le champ est parallèle aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  [117]. Les mesures similaires de  $\rho(T, H)$  ont été réalisées sur des matériaux élaborés à partir de la poudre Y211 que nous avons synthétisée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par YBCO texturé par TSMTG.

A partir des mesures  $\rho(T, H)$ , les courbes de champ critique ont été déduites. La ligne critique, caractérisée par définition la frontière entre le régime dissipatif et non dissipatif et peut donc en principe être déterminée par des mesures de résistivité électrique. La température d'apparition de la résistivité électrique  $T_c^{\text{off}}$  correspond à l'apparition d'effets dissipatifs. Elle permet de déterminer une ligne dite « critique » comparable à la ligne « d'irréversibilité » [118] définie à partir des mesures magnétiques. La détermination exacte de  $T_c^{\text{off}}$  dépend de la sensibilité des mesures résistives et du critère choisi. Dans le cadre de cette étude le critère de  $\Delta\rho = 5 \cdot 10^{-2} \rho_n$  a été choisi pour déterminer le champ critique, où  $\rho_n$  est la résistivité à l'état normal. La Figure 93 représente le champ critique  $H_c(T)$  déduit des mesures résistives pour les configurations où le champ magnétique appliqué est parallèle ou perpendiculaire aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

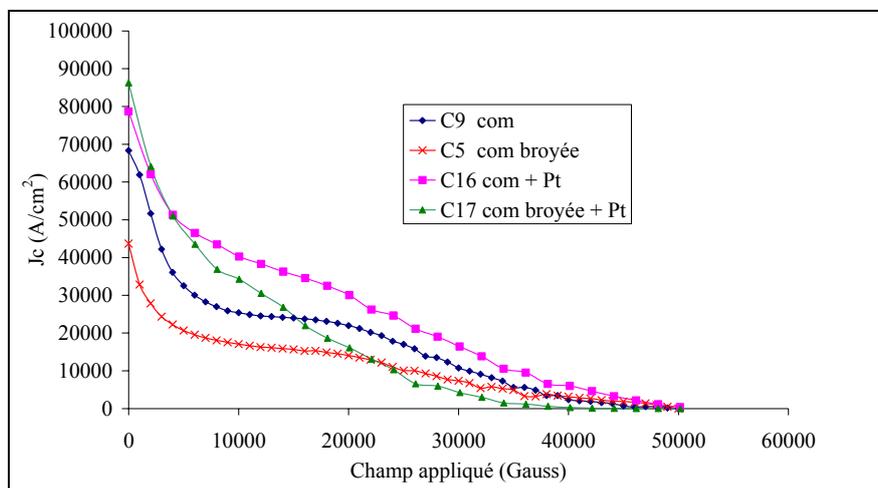


**Figure 93 : Champ critique a) suivant les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  et selon l'axe  $\vec{c}$  pour l'échantillon C5 (poudre Y211 commerciale broyée), b) effet de la taille de Y211 sur la ligne critique.**

La différence entre ces deux lignes critiques met en évidence l'orientation cristallographique induite au cours de l'élaboration. La Figure 93 montre la variation de la

ligne critique ( $H // (\vec{a}, \vec{b})$ ) en fonction de la température pour les échantillons C9, C5, C16 et C17 élaborés à partir de différents précurseurs Y211. Nous pouvons remarquer que les courbes  $H_c(T)$  présentent le même comportement et sont comparables aux résultats de la littérature [119]. La courbe  $H_c(T)$  de l'échantillon C17 est au dessus de la ligne critique des échantillons C9, C5 et C16. Ce comportement est en parfait accord avec la distribution élevée des petites inclusions de Y211 dans la matrice Y123 pour l'échantillon C17, ce qui peut être corrélé à un fort piégage des vortex.

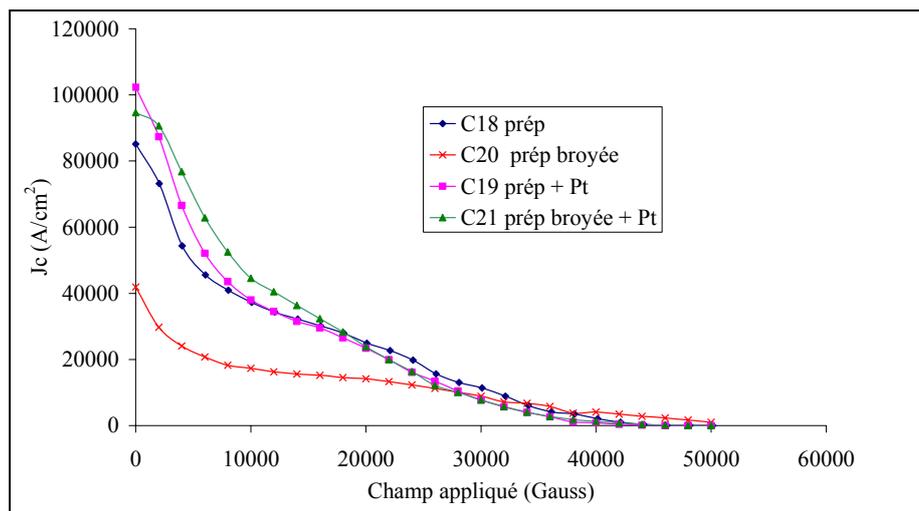
Les densités de courant critique ont été obtenues à partir des mesures au SQUID. La mesure effectuée est celle de l'aimantation (cycle d'hystérésis) en fonction du champ appliqué parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Les courbes de la Figure 94, déduites des courbes d'hystérésis, montrent la dépendance de la densité de courant ( $J_c$ ) sous champ magnétique. La densité de courant critique diminue lorsque le champ magnétique appliqué augmente. L'évolution de la densité de courant critique est un phénomène complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres. En effet, elle est étroitement liée soit à la microstructure de l'échantillon soit par la taille des particules de phase verte et d'éventuelles phases secondaires, soit aux effets induits par l'ajout de dopants.



**Figure 94 : Densité de courant critique (SQUID) en fonction du champ magnétique et de la composition pour les échantillons réalisés à partir de la Y211 commerciale.**

La densité de courant critique en champ propre de l'échantillon C9, préparé à partir de la poudre Y211 commerciale sans ajout, est égale à  $68 \text{ kA/cm}^2$  à 77 K. Les différentes mesures de  $J_c$  effectuées sur l'ensemble de l'échantillon ont donné des résultats homogènes,

ce qui est en accord avec la microstructure. Les résultats des mesures effectuées sur l'échantillon C5, sont également en accord avec les microstructures puisque les valeurs de  $J_c$  obtenues sont fonction de la zone de l'échantillon étudiée. Pour les mesures effectuées sur les échantillons prélevés dans la partie sans particules Y211, la valeur de  $J_c$  est de l'ordre de 24  $\text{kA/cm}^2$  et dans la zone avec particules  $J_c$  est de l'ordre de 44  $\text{kA/cm}^2$ . La densité de courant critique de l'échantillon dopé au platine est améliorée et atteint 79  $\text{kA/cm}^2$  en champ propre. L'amélioration de la densité de courant critique est probablement liée au fort piégeage des vortex dû à la réduction des inclusions Y211 par ajout de Pt. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus avec la température critique, puisque celle-ci est supérieure à celle de l'échantillon de référence. D'autre part, la densité de courant critique de l'échantillon combinant broyage des particules Y211 et dopage au platine, est la plus élevée. En effet,  $J_c$  atteint dans ce cas 86  $\text{kA/cm}^2$ . Cette valeur élevée de  $J_c$  est associée à l'effet combiné du platine et du broyage conduisant à l'obtention de particules Y211 encore plus fines.



**Figure 95 : Densité de courant critique (SQUID) en fonction du champ magnétique et de la composition pour les échantillons réalisés à partir de Y211 préparée.**

L'influence du broyage de la poudre Y211 (Figure 95) et de l'ajout de platine sur la poudre Y211 synthétisée est similaire à celui observé précédemment. Toutefois les valeurs de  $J_c$  obtenues dans ce cas sont plus élevées. La densité de courant critique de l'échantillon de référence atteint 85  $\text{kA/cm}^2$  en champ propre. Celle de l'échantillon pour lequel la poudre Y211 a été broyée est de 42  $\text{kA/cm}^2$ . Enfin, les échantillons avec ajout de platine montrent une densité de courant critique égale à 100  $\text{kA/cm}^2$ . Ces résultats sont en accord avec ceux

obtenus pour la température critique puisque seul l'échantillon C20 a donné une température critique plus faible.

Cette étude a pu mettre en évidence la relation entre la taille des grains de la poudre utilisée pour former les disques et la distribution des tailles des inclusions Y211 dans la matrice Y123 dans l'échantillon texturé. Lorsque la poudre est broyée, la taille des grains est ainsi diminuée, la majorité des particules Y211 dans l'échantillon texturé est plus fine. L'ajout de Pt, induit également une diminution de la taille des inclusions. Nous avons pu obtenir des échantillons texturés dont la majorité (74 %) des inclusions Y211 est de l'ordre de 0.5  $\mu\text{m}$ , pour un échantillon obtenu à partir d'une poudre synthétisée au laboratoire, broyée et dans laquelle nous avons ajouté du Pt. Nous avons pu corréler les résultats des analyses des microstructures aux propriétés supraconductrices. Plus les inclusions de Y211 sont fines est meilleure est la densité de courant critique.

## Conclusion

L'étude, à l'aide de trempes, de l'évolution de la microstructure au cours du cycle thermique de texturation nous a permis de mieux cerner les étapes importantes du cycle d'infiltration et croissance. La première étape, l'infiltration, permet à la phase liquide riche en barium et en cuivre de fondre et de s'infiltrer dans les interstices de la préforme Y211. La seconde étape est la croissance et la texturation du domaine Y123 à partir du germe. La configuration préférée est l'infiltration par capillarité, c'est-à-dire que le disque de phase verte est posé au dessus du disque de phase source. Bien que les deux configurations, montage « + » et montage « - », permettent d'obtenir des domaines Y123, celle par capillarité permet d'éviter la couche de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (qui isole l'échantillon du support pour éviter les nucléations parasites) dont le prix est assez élevé. De plus, cela évite les risques de croissance inclinée du domaine Y123 dues aux contraintes que la phase source peut engendrer lorsqu'elle est placée au dessus du germe. La mise en forme du disque de phase verte est une étape à ne pas négliger. En effet, la préforme Y211 sert de « squelette » pour la formation du domaine Y123. Il est important que la phase liquide puisse pénétrer dans les interstices du disque réservoir. Les particules Y211 se dissolvent totalement ou partiellement dans la phase liquide pour former Y123 par réaction péritectique. La composition de la phase source a été fixée à un mélange de Y035 avec 50 % molaire de Y123. La présence de la phase Y123 permet d'améliorer la viscosité de la phase liquide. Une quantité suffisamment importante de la phase Y035 doit pénétrer la préforme de phase verte pour obtenir une distribution homogène et une taille relativement petite des inclusions de Y211.

A partir des ces conditions expérimentales, des monodomains de Y123 peuvent être élaborés avec succès. Contrairement aux échantillons réalisés avec le procédé conventionnel, les échantillons infiltrés subissent un très léger retrait (5 à 10 %) et ils possèdent moins de porosité au cœur du domaine. De plus, les particules de Y211 piégées dans la matrice Y123 sont distribuées uniformément et sont de formes sphérique sans qu'il y ait eu ajout de dopants. En ce qui concerne la texture, les figures de pôles effectuées par diffraction neutronique ont montré l'existence d'un unique pôle  $\{001\}$  signature d'une texture de qualité.

Les propriétés supraconductrices sont également homogènes dans tout le domaine. La température critique est de l'ordre de 90-91 K avec une largeur de transition très faible (<1 K). La densité de courant critique magnétique atteint  $68 \text{ kA/cm}^2$  en champ propre, ce qui correspond aux valeurs obtenues pour des échantillons dopés au platine ou cérium élaborés avec le procédé conventionnel. L'étude sur l'influence de la taille initiale des particules Y211

sur le développement de la microstructure a été conduite. Plus les grains de la poudre sont de petites tailles et plus les inclusions Y211 dans la matrice Y123 sont fines. Une corrélation entre les microstructures obtenues et les mesures de propriétés supraconductrices est mise en évidence :

- (i) la densité de courant critique,  $J_c$ , tout comme la ligne critique,  $H_c$ , est plus élevée dans le cas de l'échantillon ayant de fines particules Y211 ;
- (ii) l'effet des inclusions Y211 sur la résistivité à l'état normal.

## Références bibliographiques

- [91] Y.L. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer, V.R. Todt, S. Sengupta and D. Shi, *Physica C* 234 (1994) 232-236.
- [92] E. Sudhakar Reddy and T. Rajasekharan, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 523-534.
- [93] M.A. Rodriguez, B.J. Chen and R.L. Snyder, *Physica C* 195 (1992) 185-194.
- [94] B.J. Chen, M.A. Rodriguez, S.T. Misture and R.L. Snyder, *Physica C* 198 (1992) 118-124.
- [95] C.A. Bateman, L. Zhang, H.M. Chan and M.P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1281-1283.
- [96] T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1621-1628.
- [97] J.P. Mathieu, thèse de l'université de Liège (2005), « Synthèse, caractérisation et optimisation de monodomains supraconducteurs de DyBaCuO ».
- [98] S.J. Kim and H.G. Kim, *Physica C* 338 (2000) 110-114.
- [99] C. Harnois, thèse de l'université de Caen (1996).
- [100] D. Shi, D. Qu and B.A. Tent, *Physica C* 291 (1997) 181-187.
- [101] X. Chaud, S. Meslin, J. Noudem, C. Harnois, L. Porcar, D. Chateigner and R. Tournier, *J. Crystal Growth* 275 (2005) 855-860.
- [102] X. Chaud, D. Isfort, L. Porcar and R. Tournier, *J. Europ. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2955-2958.
- [103] D. Chateigner, *Analyse Combinée* (2004)  
<http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>
- [104] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908-910.
- [105] J.Z. Liu, G.W. Crabtree, A. Umezawa and L. Zongquan, *Phys. Lett. A* 121 (1987) 305-306.
- [106] C.N.R. Rao, P. Ganguly, K. Sreedhar, R.A. Mohan Ram and P.R. Sarode, *Mater. Res. Bulletin* 22 (1987) 849-855.
- [107] M.P. Delamare, thèse de l'université de Caen (1996).
- [108] M.P. Delamare, *Supercond. Sci. Technol.* 9 (1996) 534-542.
- [109] D. Sager, L.P. Meier, L.J. Gauckler and M. Chen, *Physica C*, 434 (2006) 125-134.
- [110] S. Kracunovska, P. Diko, D. Litzkendorf, T. Habisreuther and W. Gawalek, *Physica C* 397 (2003) 123-131.

- [111] Z.H. He, T. Habisreuther, G. Bruchlos, D. Litzkendorf and W. Gawalek, *Physica C* 356 (2001) 277-284.
- [112] L. Zhou, S. K. Chen, K. G. Wang, X. Z. Wu, P. X. Zhang, Y. Feng, H. H. Wen and S. L. Li, *Physica C* 371 (2002) 62-68.
- [113] C. Harnois, M. Hervieu, I. Monot-Laffez and G. Desgardin, *J. Euro. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1909-1912.
- [114] S. Meslin, K. Iida, N. Hari Babu, D. A. Cardwell and J.G. Noudem, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 711-718.
- [115] A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras and X. Obradors, *Physica C* 336 (2000) 213-226.
- [116] J.W. Severin, G. De With and H.A.M. Van Hal, *Physica C* 152 (1988) 159-160.
- [117] J.C. Martinez, thèse UJF (1991).
- [118] K. A. Müller, M. Takashige, and G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1143-1146.
- [119] N. Hari Babu, K. Iida, Y. Shi, and D. A. Cardwell, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 202506.

# CHAPITRE IV- MISE EN FORME DES MATERIAUX Y123 TEXTURES À PAROIS MINCES

## Introduction

En dépit de leurs propriétés supraconductrices très intéressantes, les monodomains de Y123 demeurent mécaniquement fragiles. Les contraintes mécaniques proviennent, de la différence de dilatation thermique entre la matrice Y123 et la phase Y211 [120] et sont sources des fissures au cœur des échantillons. D'autre part, les fissures apparaissent pendant l'étape d'oxygénation, à cause de la transition de phase quadratique-orthorhombique. Puisque la plupart des applications sont basées sur la circulation des courants dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , c'est-à-dire parallèlement à certaines fissures, peu d'études ont été conduites pour comprendre ce phénomène, souvent vu en tant que défaut dans le matériau.

Un certain nombre de problèmes majeurs qui demeurent sont liés au caractère massif des échantillons :

- Oxygénation hétérogène et longue,
- Porosité importante au cœur des monolithes,
- Refroidissement lent lors de l'utilisation de N<sub>2</sub> liquide.

Pour résoudre les problèmes de fissures, certaines études ont été menées, parmi lesquelles nous pouvons citer les travaux de D. Shi [100] sur l'oxygénation sous pression mécanique uniaxiale à chaud. D'autres auteurs [121-122] ont, après oxygénation, renforcé par imprégnation [123] et par des anneaux métalliques des massifs supraconducteurs afin de pouvoir mesurer de forts champs magnétiques (14-17 T) piégés par les matériaux à basse température (24-29 K). Pour empêcher la fissuration, nous avons développé une nouvelle structure dite « matériaux à parois minces ». Le principe est d'augmenter la surface des échantillons dans le but d'améliorer les échanges tant gazeux que thermiques. Pour cela, un réseau de tubes, ou « trous », traversant l'épaisseur des échantillons est percé sur le matériau fritté, avant de procéder à la texturation. Les avantages sont :

- D'une part, la mise en forme étant effectuée avant la texturation, le matériau n'est pas dégradé par une étape d'usinage sur la pièce texturée,
- D'autre part, la porosité est diminuée par l'évacuation des gaz formés pendant le procédé,

- De plus l'oxygénation du cœur des disques est facilitée, ce qui diminue les temps de recuit sous oxygène ainsi que le nombre de fissures,
- Enfin, nous augmentons la surface d'échange entre l'azote liquide et le matériau et donc la qualité du refroidissement.

Une telle structure pourrait avantageusement aider l'utilisation et la caractérisation (grâce à un refroidissement plus rapide) d'échantillons. Par exemple en réduisant la formation de points chauds qui a fréquemment été observée pendant les mesures de courants critiques de transport des échantillons massifs.

L'une des questions centrales est de savoir si la structure de supraconducteur « perforé » est semblable au matériau massif YBCO en termes de microstructure et de propriétés supraconductrices. Les études entreprises dans ce chapitre tentent d'apporter une réponse à cette question. Des échantillons perforés ont été élaborés grâce au procédé classique TSMTG et également avec la méthode d'infiltration-croissance. D'autre part, des domaines de Y123 avec des réseaux artificiels de trous peuvent être renforcés, par exemple par imprégnation avec un alliage métallique ayant un bas point de fusion. Ceci dans le but d'améliorer les propriétés thermomécaniques, utiles pour des applications de lévitation et de champ magnétique piégé.

## I. Elaboration des échantillons

Les échantillons sont élaborés selon le même principe que le procédé TSMTG expliqué dans le chapitre II. Une étape supplémentaire permet la perforation des disques. Elle a lieu avant le cycle de texturation sur les échantillons préalablement frittés. Afin de comparer les microstructures et les propriétés des échantillons perforés et non perforés, la composition choisie est la même dans chaque cas, soit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  + 25 % mol  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  + 0.5 % pd  $\text{CeO}_2$  + 0.25 % pd  $\text{SnO}_2$ . Ce mélange est préparé à partir des poudres commerciales, pesées puis mélangées à sec à l'aide d'une pulvérisette. Les disques sont ensuite pressés (100 à 380 MPa) à l'aide de la presse uniaxiale.

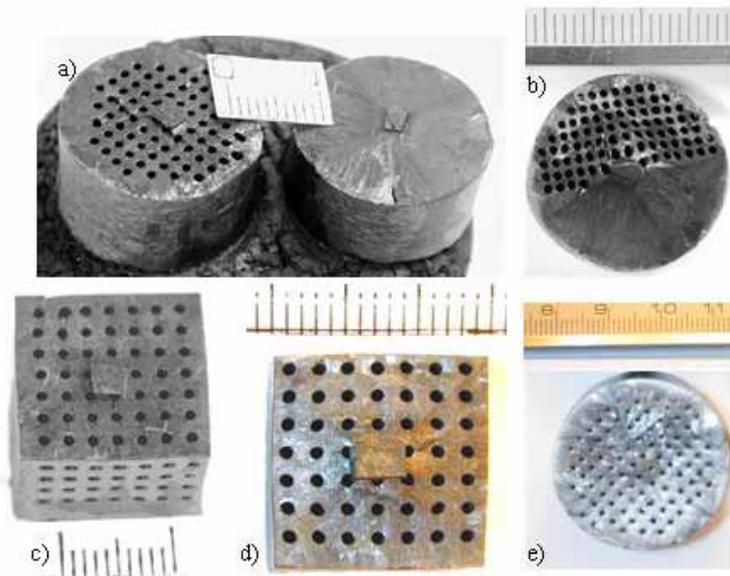
Dans le but de renforcer la tenue mécanique des disques, il est nécessaire de les fritter. Lors de cette étude, le cycle de frittage a été optimisé en vue d'obtenir les meilleures conditions de perforation. Différents essais ont été effectués (Tableau 9). Lors de l'étape de perforation, si le disque est trop compact il casse, c'est le cas pour les cycles à 920 °C. Lorsqu'il est trop « friable », cas du cycle à 850 °C, la perforation est plus difficile à contrôler et l'échantillon reste trop cassant. Avec une température de 900 °C, la perforation est plus facile lorsque la durée optimisée du cycle est de 12 heures. Le choix s'est donc porté sur ce cycle.

T (°C) \ Durée (h)	920	900	850
24	X	X	X
12	X	X	

**Tableau 9 : Conditions testées pour le cycle de frittage du disque avant perforation.**

Des tubes de différents diamètres et traversant la hauteur de l'échantillon ont été réalisés, ainsi que des réseaux croisés de tubes émergeant de chaque face d'un cube. L'étape suivante est celle de la texturation : les échantillons sont préalablement isolés du support par un lit de poudres de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ . Le germe Sm123 est placé au centre de la surface du disque, l'ensemble est porté dans un four box avec 6 zones de chauffage et soumis au cycle thermique sous air de la Figure 21 du chapitre II. Les échantillons obtenus sont ensuite recuits sous oxygène pour les rendre supraconducteurs. Plusieurs types de moules peuvent être utilisés

pour préparer des échantillons. C'est ainsi que des échantillons de différentes géométries ont été mis en forme et ont permis d'obtenir des monodomains de Y123 perforés (Figure 96).



**Figure 96 : Plusieurs types d'échantillons perforés par des trous de 1 mm de diamètre, a) disque de 24 mm de diamètre avec un échantillon référence, b) disque de 24 mm de diamètre perforé sur une moitié permettant d'observer la croissance du domaine, c) cube de 17 mm d'arête perforé selon deux directions, d) cube de 15 mm d'arête perforé selon une direction, e) disque de 36 mm de diamètre.**

L'observation optique de ces échantillons montre, sur toutes les images, la formation de monodomains à partir du germe. Les lignes de croissance mettent en évidence la croissance du domaine jusqu'aux bords de l'échantillon, elles sont analogues à celles observées pour les massifs élaborés dans les mêmes conditions mais sans les trous artificiels. Il est toutefois nécessaire d'étudier plus en détails, les microstructures et les propriétés magnétiques des matériaux.

## II. Analyse des résultats

### A. *Etude préliminaire sur le refroidissement*

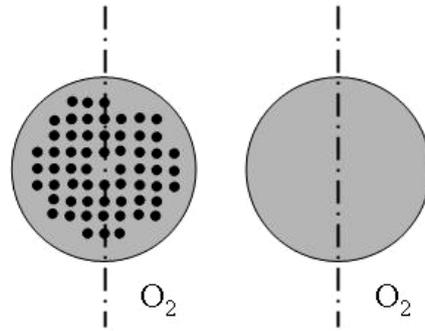
Une petite expérience a été réalisée pour comparer le temps de refroidissement entre un échantillon perforé et un autre non perforé, élaborés dans les mêmes conditions et de mêmes dimensions. L'échantillon perforé possède 30 trous de 0.8 mm de diamètre après texturation. Les échantillons ont été tout simplement plongés dans un bain d'azote et à l'aide d'un chronomètre, le temps pendant lequel se dégagent des bulles, qui signale le refroidissement, a été mesuré. Il apparaît que l'échantillon perforé se refroidit plus rapidement, avec environ 20 secondes, alors que pour l'échantillon non perforé, il faut environ 40 secondes. Ceci était prévisible puisque cet échantillon à parois minces a plus de surfaces de contact (Tableau 10) avec l'azote. Une étude a été réalisée sur des échantillons possédant un nombre de trous différents au paragraphe III.

	Sans trou	Avec 30 trous de 0.8 mm de diamètre
Durée du refroidissement (s)	40	20
Surface (cm <sup>2</sup> )	10.7	15.7
Volume (cm <sup>3</sup> )	2.20	2.09

**Tableau 10 : Durée du refroidissement en fonction du volume et de la surface des échantillons.**

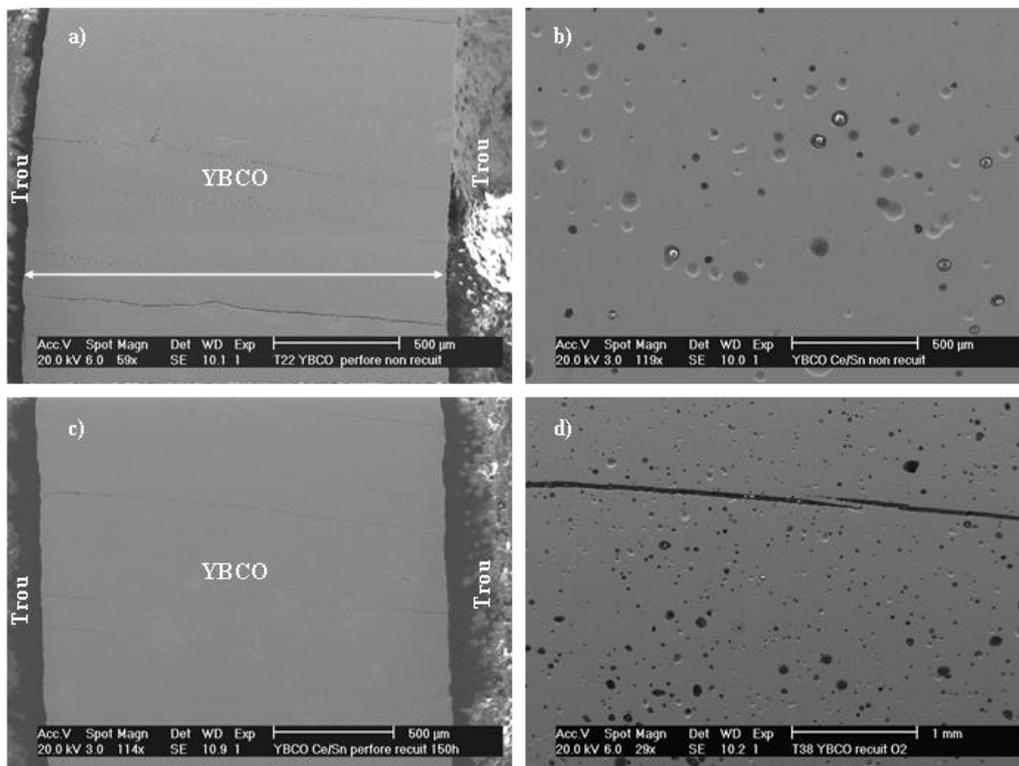
### B. *Caractérisations microstructurales*

L'une des principales motivations de la nouvelle structure à parois minces est de réduire la formation des fissures au sein du matériau. Pour vérifier les effets, sur la microstructure, de la présence des trous pendant le traitement sous oxygène, deux échantillons ont été élaborés dans les mêmes conditions, mais seul un des deux a été perforé. Les échantillons ont été découpés (Figure 97) le long de leur diamètre et une moitié de chacun a été recuite sous oxygène.



**Figure 97 : Diagramme montrant l'axe de découpe des échantillons non perforé et perforé.**

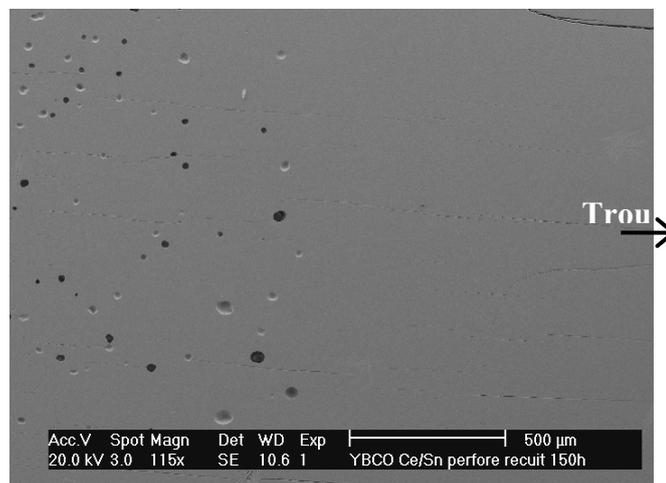
La comparaison des microstructures MEB (Figure 98) des sections transversales montre une grande région de porosité dans le monolithe de référence non troué (Figure 98b), tandis que la couche extérieure est presque exempte de pores sur 1-2 mm, comme observé par d'autres auteurs [100]. En périphérie, les bulles de gaz présentes dans le liquide s'éliminent par les bords du disque mais celles situées au cœur de l'échantillon se retrouvent piégées, d'où la présence de porosité. A l'opposé, pour l'échantillon perforé (Figure 98a et c), la porosité est rigoureusement réduite dans la majeure partie de l'échantillon massif.



**Figure 98 : Photographies MEB des deux échantillons perforé et non perforé prises avant (a) et b) puis après (c) et d) le recuit sous oxygène, respectivement.**

Avant le recuit sous oxygène, l'échantillon non perforé (Figure 98ab) présente déjà une porosité assez importante par rapport à l'échantillon perforé (Figure 98a) qui n'en contient pas. La photo de la Figure 98a montre qu'entre deux trous distants d'environ 1.5 mm il n'y a pas de porosité. De même, après le recuit sous oxygène, la porosité au sein de l'échantillon non perforé (Figure 98d) a augmenté, alors que l'échantillon perforé (Figure 98c) est toujours exempt de porosité.

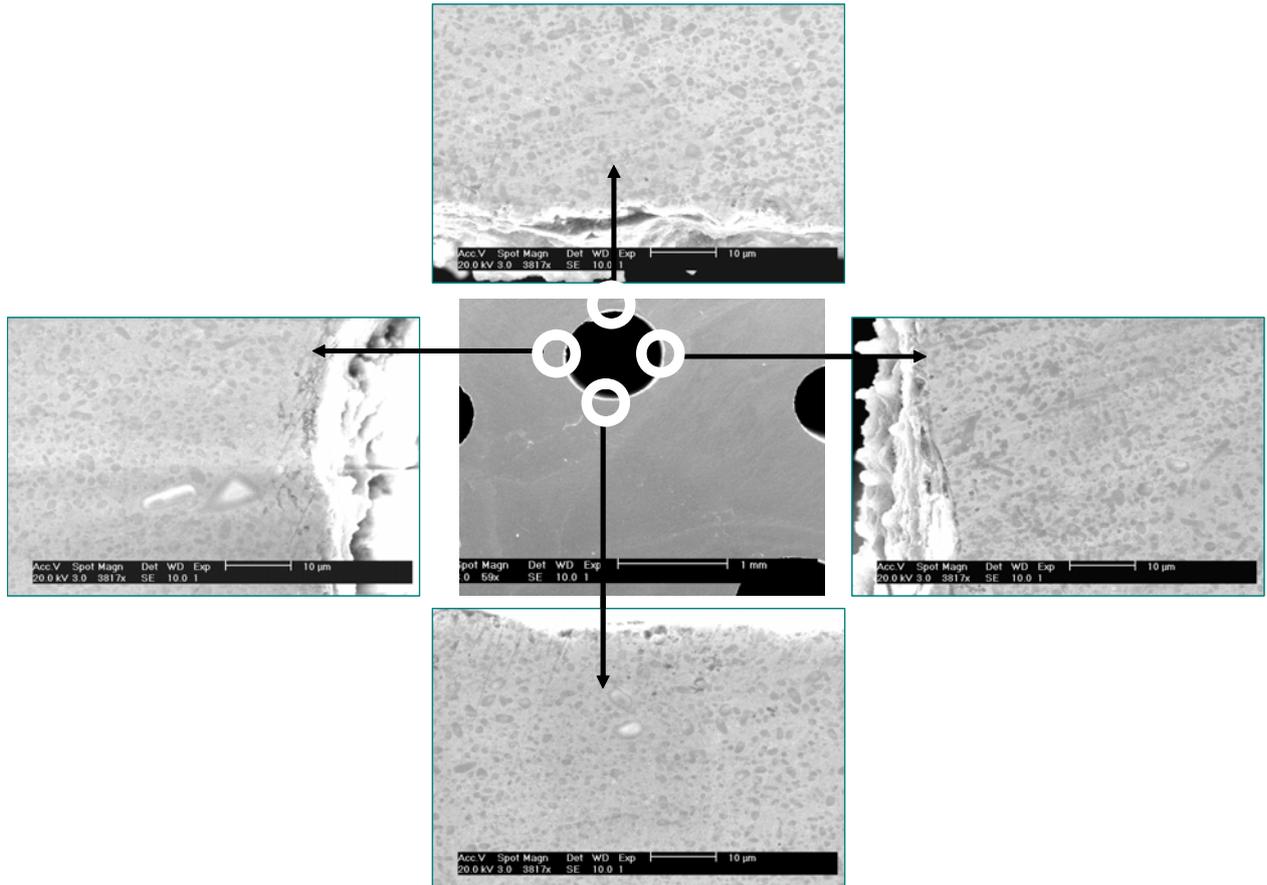
La Figure 99 montre l'absence de porosité dans une matrice supraconductrice texturée à proximité d'un trou ; le trou se situant juste à droite au niveau du bord de l'image. Jusqu'à une certaine distance proche du trou, de l'ordre de 1 mm, les porosités n'apparaissent pas. Nous voyons donc grâce à cet exemple que la présence de trous proches de environ 2 mm pourrait permettre de constituer une matrice parfaitement exempte de porosité macroscopique.



**Figure 99 : Photographie MEB de la coupe d'un échantillon perforé, prise proche d'un trou.**

L'absence de porosité dans l'échantillon perforé est donc liée au fait que l'épaisseur des parois (entre deux trous) est de l'ordre de 1.5 mm, inférieure à 2-3 mm de la couche dense observée dans l'échantillon non perforé. Cette couche extérieure dense agit donc comme barrière qui maintient la porosité emprisonnée à l'intérieur du volume.

Les microstructures autour d'un trou (Figure 100) révèlent une distribution homogène de particules Y211 dans la matrice Y123, et montrent clairement qu'il n'y a aucune perturbation de la croissance du domaine due à la présence des trous. Les analyses autour des trous n'ont montré aucune pollution due aux forets utilisés pour perforer les matériaux.

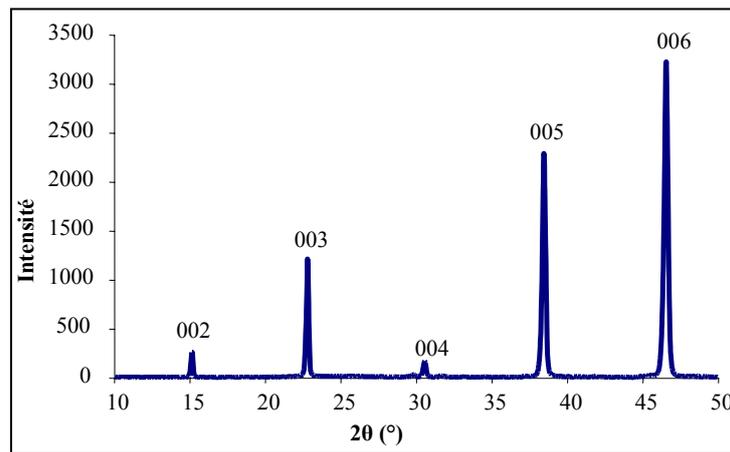


**Figure 100 : Microstructures autour d'un trou d'un échantillon perforé texturé par TSMTG.**

L'élaboration des échantillons perforés peut provoquer des microfissures dans le matériau lors de l'étape d'usinage. Une alternative à ce problème de microfissures serait de préparer in situ des trous au cours de la mise en forme. Certains auteurs [124] ont entrepris des études dans ce sens. Il s'agit d'utiliser de la fibre de cire ayant un point de fusion bas pour réaliser un squelette modélisant le réseau de trous à former. Placé dans un moule, le squelette est enrobé par une coulée de phase Y211. A partir du procédé d'infiltration-croissance, les monodomains de Y123 perforés sont obtenus après que la fibre de cire s'est évaporée rapidement au début du cycle thermique.

### C. Analyse de la texture

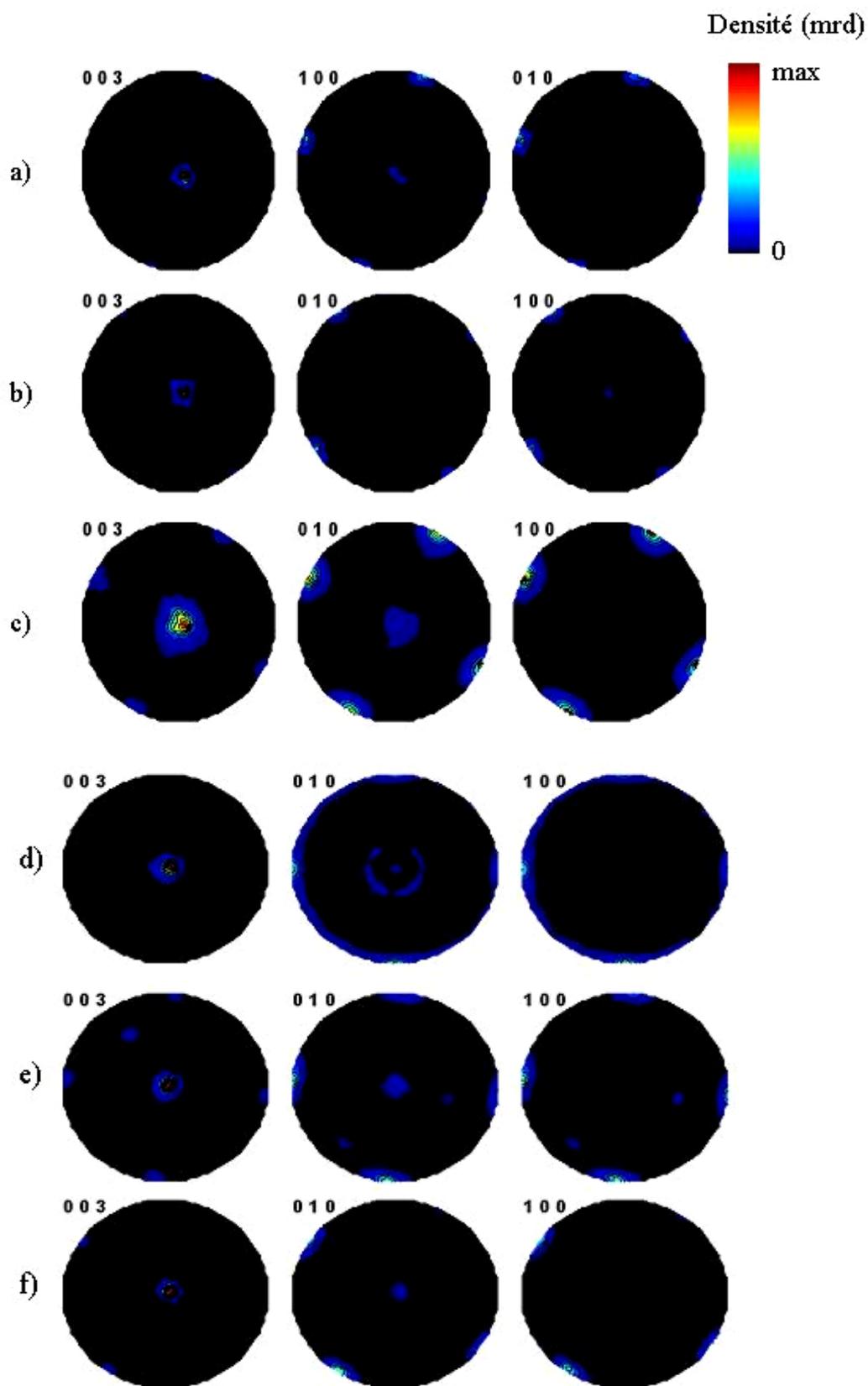
Des analyses de texture par diffraction de rayons X et de neutrons ont été réalisées en vue de savoir si la présence des trous perturbe la croissance du domaine Y123. Pour tous les échantillons perforés analysés, les trous sont parallèles à l'axe  $\vec{c}$ . Les analyses aux rayons X ont été effectuées sur la surface supérieure du disque, c'est-à-dire que le plan d'incidence du faisceau est perpendiculaire aux plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La Figure 101 est un diffractogramme réalisé sur un échantillon perforé. L'indexation des raies, uniquement (00l), donne un indice sur l'orientation de l'axe cristallographique  $\vec{c}$  après texturation. Il apparaît, du moins en surface tout comme l'analyse microstructurale (Figure 100), que la présence des trous n'a pas altéré la texturation du matériau pendant le cycle thermique de texturation.

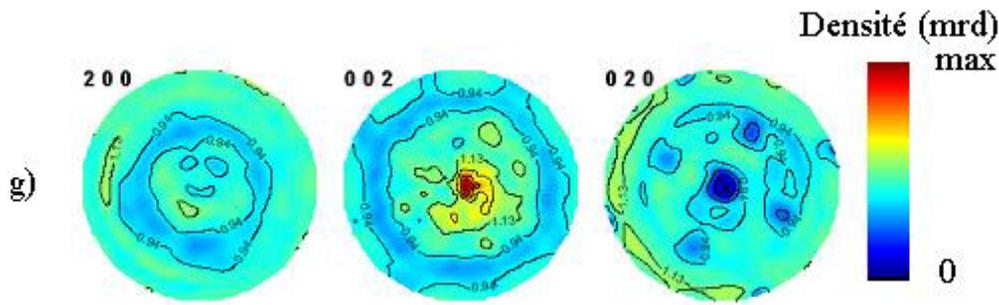


**Figure 101 : Diagramme de diffraction des rayons X montrant l'orientation du matériau perforé. Seules les raies (00l) sont apparentes.**

Les mesures de diffraction neutronique ont été effectuées sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Nous avons mesuré la texture de nos échantillons perforés (Figure 102b-f), pour la comparer à celle d'un échantillon non perforé, (Figure 102a).

Plusieurs échantillons ont été étudiés afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Deux études particulières ont été effectuées, une première sur un échantillon perforé élaboré (Figure 102b) dans les mêmes conditions que l'échantillon référence et une seconde sur un échantillon perforé clivé selon un plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (Figure 102f).





**Figure 102 : Figures de pôles neutroniques recalculées par analyse combinée d'échantillons texturés par la méthode conventionnelle TSMTG:**

- a) échantillon de référence Y123,  
b) échantillons perforé élaboré dans les mêmes conditions que la référence,  
c), d) et e) échantillons perforés,**

**f) échantillon perforé clivé selon un plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ ,**

**g) exemple de figures de pôles pour la phase verte**

**Les maxima de densité d'orientation sont donnés en Tableau 11. Projections à aires égales. Echelle logarithmique de densités.**

Les figures de pôles, pour les plans principaux de la structure,  $\{003\}$ ,  $\{010\}$  et  $\{100\}$  obtenues pour les échantillons perforés montrent que ces échantillons possèdent un seul domaine et qu'ils sont très fortement texturés. Plus particulièrement, la figure de pôles  $\{003\}$  montre un unique pôle très fort au centre de la figure de pôles indiquant que l'axe  $\vec{c}$  moyen de la distribution de cristallites est aligné avec l'axe du cylindre des échantillons, et que la mise en forme mécanique du disque initial ne perturbe pas beaucoup l'alignement cristallin après l'étape de fusion recristallisation. L'ensemble des données obtenues est rassemblé dans le Tableau 11.

Nous pouvons remarquer que la valeur de la densité d'orientation au maximum de la figure de pôles  $\{003\}$  est élevée pour l'échantillon clivé, ce qui est le signe d'une orientation améliorée dans le domaine ainsi isolé. Dans tous les cas, les paramètres de mailles obtenus sont proches des valeurs des monocristaux parfaitement oxygénés. La phase Y211 présente également les paramètres de maille habituels. Les facteurs de fiabilité pondérés Rwp sont du même ordre de grandeur que sur des échantillons fortement texturés [125]. Les figures de pôles  $\{010\}$  montrent une contribution faible en leur centre. Cette dernière est la conséquence de la faible différence entre  $c/3$  et  $b$ , qui perturbe une bonne séparation par le programme. Les figures de pôles  $\{100\}$  sont exemptes de ce type de contribution car  $c/3$  est très différent de  $a$ .

	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	facteur de réliabilité pour l'affinement de l'ODF Rwp (%)	Maximum de densité (m.r.d) sur {003}
a Y123	3.80768 (2)	3.85887 (3)	11.6114 (1)	60.0	363
Y211	12.1506 (6)	5.6400 (3)	7.12 (3)	96.0	
b Y123	3.82256 (4)	3.87652 (5)	11.6611 (2)	63.0	317
Y211	12.1605 (8)	5.6446 (4)	7.1135 (5)	94.5	
c Y123	3.81986 (4)	3.87800 (5)	11.72250 (8)	37.2	57
g Y211	12.1677 (3)	5.6451 (1)	7.1162 (2)	31.0	
d Y123	3.82417 (2)	3.8851 (1)	11.7048 (2)	98.5	91
Y211	12.1867 (6)	5.6535 (3)	7.1251 (3)	47.0	
e Y123	3.82991 (3)	3.88853 (4)	11.70459 (9)	44.1	83
Y211	12.1962 (1)	5.6490 (1)	7.1200 (1)	40.2	
f Y123	3.82261 (6)	3.87739 (8)	11.6954 (1)	79.7	139
Y211	12.1602 (7)	5.6432 (3)	7.1129 (4)	53.5	

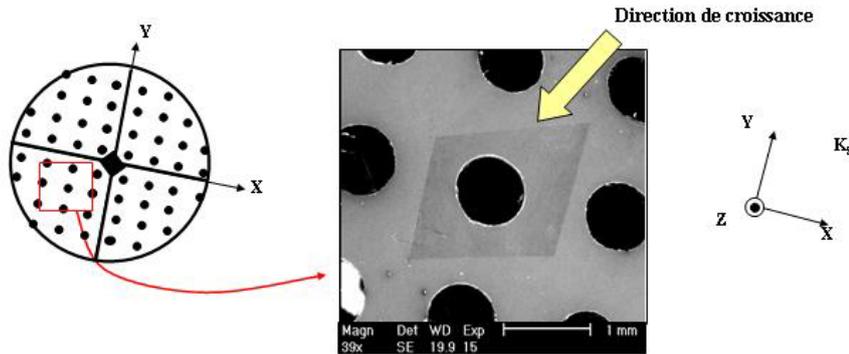
**Tableau 11 : Paramètres de mailles et facteur de reliabilité obtenus grâce à l'affinement. Les déviations standards sur le dernier digit sont indiquées entre parenthèses.**

Toutes ces mesures confirment que la texture des échantillons perforés est 3D et que la présence des trous n'affecte pas la croissance de domaine confirmant les caractérisations précédentes. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par X. Chaud [126]. Les figures de pôles {100} et {010} montrent la présence de quatre pôles d'égale densité, montrant que le maillage introduit lors de l'oxygénation est statistiquement réparti entre les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . L'échantillon c) montre une dispersion plus grande (une densité max plus faible), et l'échantillon e) la présence d'un domaine incliné, de volume faible.

La texture de la phase Y211 est illustrée sur la Figure 102g. Celle-ci représente les figures de pôles {002}, {200} et {020} typiques de cette phase dans nos échantillons. Y211 est faiblement texturée, avec un maximum de densité d'orientation de l'ordre de 1.3 à 2 mrd typiquement, avec les axes  $\vec{b}$  alignés avec les axes  $\vec{c}$  de Y123. Cette orientation a déjà été observée [127] par alignement sous champ magnétique, et correspond à un volume d'environ 60 % en volume du matériau (le minimum sur les figures est 0.38 soit environ 40 % du

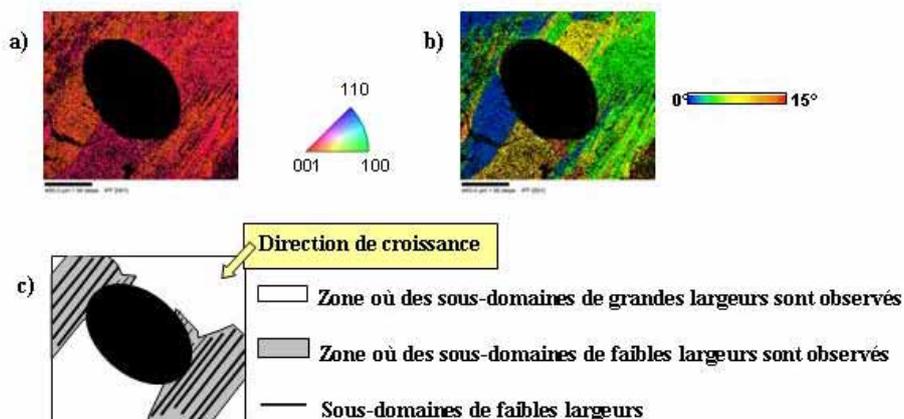
matériau aléatoirement réparti). Il reste que cette orientation de Y211 n'est pas seulement induite par champ magnétique dans les TSMTG fabriqués sous champs intenses.

Une étude par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) a été effectuée par D. Grossin [128] à Liège sur un de nos échantillons troués. Cette analyse a été réalisée en vue d'étudier la texture locale autour des trous (Figure 103) et de détecter si ces derniers induisent des perturbations dans la texture.

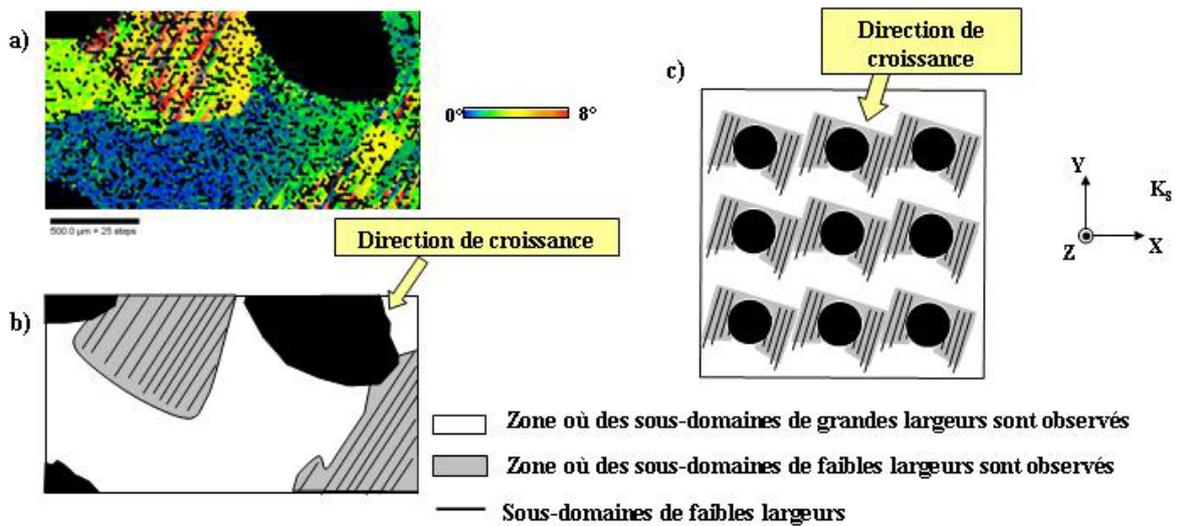


**Figure 103 : Diagramme montrant la zone analysée par EBSD**

Y123 demeure fortement texturée auprès des trous, comme le montre la cartographie d'orientation de phase (Figure 104a), la normale de l'échantillon correspond à la majorité des directions [001] de Y123. Toutefois, la cartographie b) révèle deux types de zones correspondants à des sous-domaines. Les plus petits sous-domaines ont une largeur de 40 à 100  $\mu\text{m}$ , et les plus grands font 300 à 500  $\mu\text{m}$ . Tous ces sous-domaines sont parallèles entre eux et perpendiculaires au front de croissance (Figure 104c). Ces observations ont pu être faites dans de nombreuses autres cartographies EBSD réalisées sur cet échantillon (Figure 105).



**Figure 104 : Cartographie EBSD, a) d'orientation de Y123, b) de désorientation pour Y123. c) Schéma de la microstructure.**



**Figure 105 :** a) Cartographie EBSD de désorientation de Y123, b) schéma de la microstructure/microtexture, c) schéma global de la microstructure/microtexture.

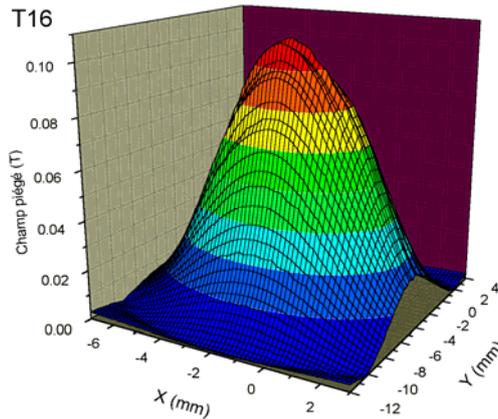
La croissance du domaine Y123 n'est pas altérée par la présence des trous dans l'échantillon. Toutefois, nous avons remarqué une texture locale non homogène autour des trous. Il existe des zones de faibles largeurs de sous-domaines orientés parallèlement à la direction de croissance. Cependant, même si une non homogénéité de l'agencement des sous-domaines apparaît dans les échantillons perforés, l'amplitude des désorientations reste proche de celle des échantillons non perforés.

## D. Propriétés supraconductrices

Afin de tester les propriétés supraconductrices des échantillons Y123 perforés, plusieurs caractérisations ont été menées. Des cartographies de champ piégé et des mesures de force de lévitation ont été effectuées sur les échantillons massifs. La température critique ainsi que la densité de courant critique magnétique ont été mesurées sur des petites pièces pleines prélevées dans les échantillons.

### 1. Cartographie de champ piégé

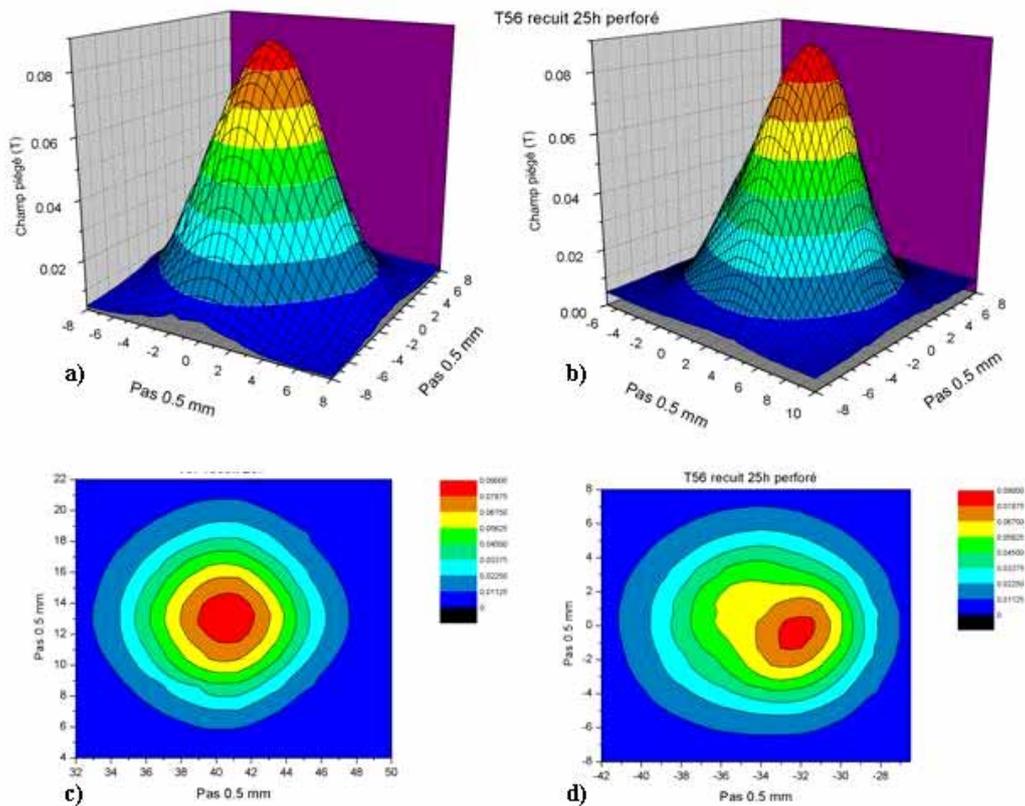
Des mesures de champ piégé ont été réalisées sur la surface des échantillons polis pour vérifier l'homogénéité des échantillons et pour évaluer les valeurs de champ piégé.



**Figure 106 : Cartographie de champ piégé d'un échantillon TSMGT perforé montrant un seul « dôme » signature d'un monodomaine.**

La cartographie à 77 K de champ piégé (Figure 106) d'un échantillon perforé préparé par TSMGT présente un dôme unique, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par diffraction neutronique (Figure 115b), le domaine Y123 a pu croître sans être perturbé par la présence des trous.

La Figure 107 montre les cartographies de champ piégé à 77 K de deux échantillons, de diamètre 16 mm, élaborés dans les mêmes conditions à part la perforation. L'aspect global de la distribution du piégeage est similaire dans les deux cas. Cependant, la valeur maximale de piégeage est légèrement plus grande pour l'échantillon perforé (91 mT pour 88 mT), malgré une distribution plus dissymétrique. Cette observation va dans le sens d'une meilleure oxygénation des échantillons perforés. Tous les échantillons perforés montrent des cartographies de champ piégé semblables, n'indiquant aucune différence majeure induite par la présence de trous (de 1 millimètre). Ces mesures confirment que les échantillons perforés sont homogènes sur le volume de piégeage sondé et que la présence des trous n'affecte pas la croissance du domaine.

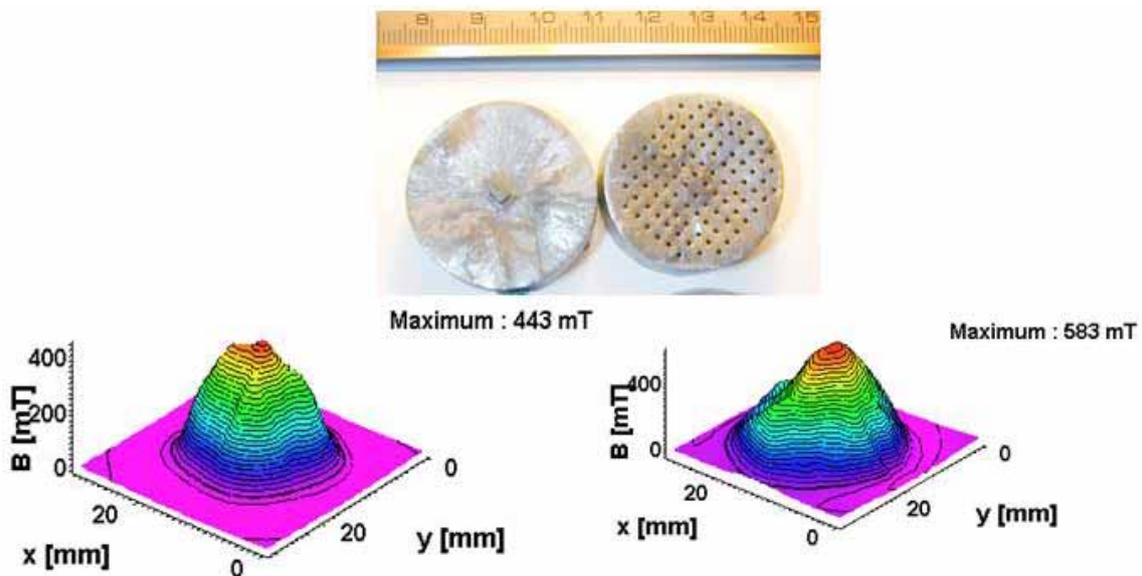


**Figure 107 : Cartographies de champ piégé réalisées sur des échantillons monodomaines de Y123, non perforé (a) et c)) et perforé (b) et d)).**

D'autres mesures de champ piégé ont été effectuées sur les échantillons de 36 mm de diamètre (Figure 108) en collaboration avec le CRETA de Grenoble. Les échantillons (pleins et perforés) ont été préalablement aimantés dans une bobine de champ magnétique à 77 K sous 1 T. Nous remarquons la signature d'un monodomaine dans les deux cas. Les valeurs de champ piégé sont de 443 et 583 mT pour l'échantillon plein et perforé respectivement. Ceci représente une augmentation de 32 % dans le cas du matériau perforé. Cette augmentation remarquable de la valeur du champ piégé est probablement due à :

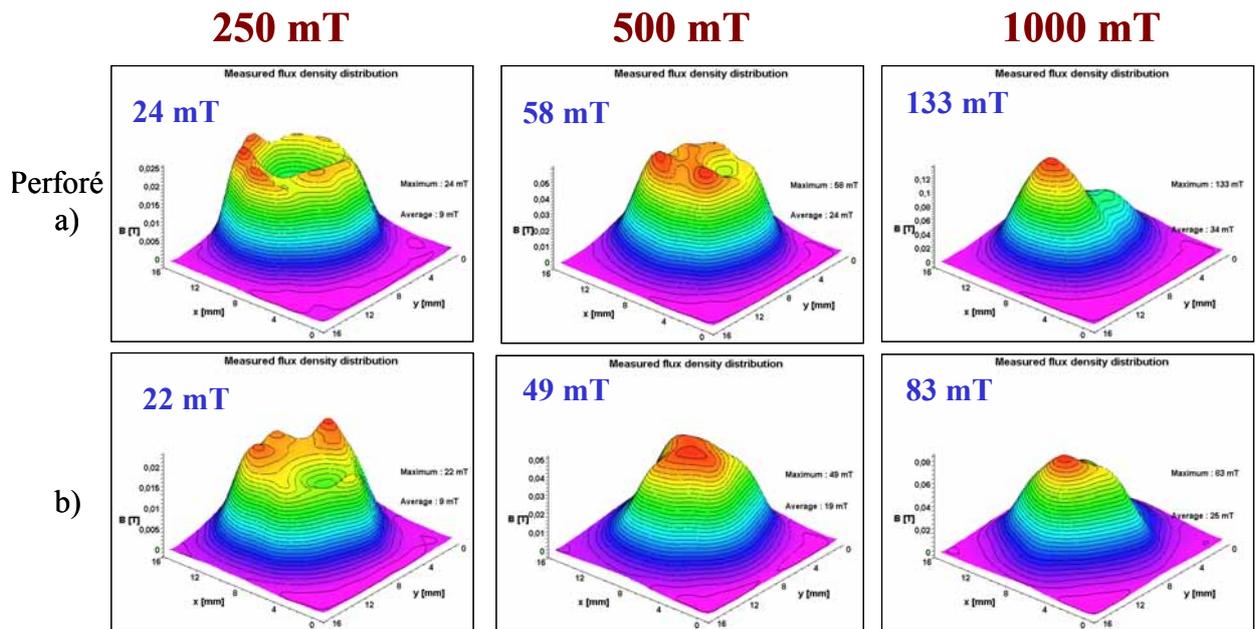
- (i) une meilleure oxygénation de l'échantillon à parois minces,
- (ii) un fort ancrage magnétique, car les zones de pénétration des vortex sont plus importantes dans le cas de l'échantillon muni de tubes de trous par rapport à l'échantillon non perforé où la pénétration des vortex est plus longue,
- (iii) un meilleur refroidissement.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux reportés par X. Chaud et al. [126]. Les mesures de champ piégé sur des échantillons perforés ont également été réalisées. L'aimant qui a été utilisé lors du refroidissement a un champ magnétique surfacique de 0.5 T, ce qui a permis de mesurer le champ magnétique maximum piégé par le domaine supraconducteur. Les résultats ont montré que le champ maximum piégé est meilleur à raison de 37 % pour l'échantillon perforé (330 mT et 454 mT au maximum pour l'échantillon non perforé et perforé respectivement).



**Figure 108 : Cartographies de champ piégé réalisées sur deux échantillons de diamètre 36 mm.**

Dans le cadre d'un PAI (Programme d'Action Intégrée) entre notre laboratoire et le laboratoire Supertech (Hongrie), les mesures de champ magnétique pulsé ont été effectuées en collaboration avec Daniel Horvath (thèse en cours). Les tests réalisés sur les échantillons de 16 mm de diamètre ont montré que le meilleur refroidissement apporté par la présence des trous permettait de piéger des champs magnétiques plus importants dans les échantillons perforés. Nous observons une augmentation de plus de 60 % du piégeage pour un champ magnétique pulsé de 1000 mT dans le cas de l'échantillon perforé. La forme des dômes, creuse au milieu, montre aussi que pour des valeurs d'amplitude des pulsations de champ magnétique insuffisantes, l'échantillon ne piège pas une valeur maximale de champ magnétique. Les vortex pénétrant l'échantillon par l'extérieur, lorsque le champ magnétique n'est pas suffisant, les vortex ne vont pas jusqu'au centre de l'échantillon d'où cette forme de dôme creux. Cet effet se fait plus sentir sur les échantillons perforés.

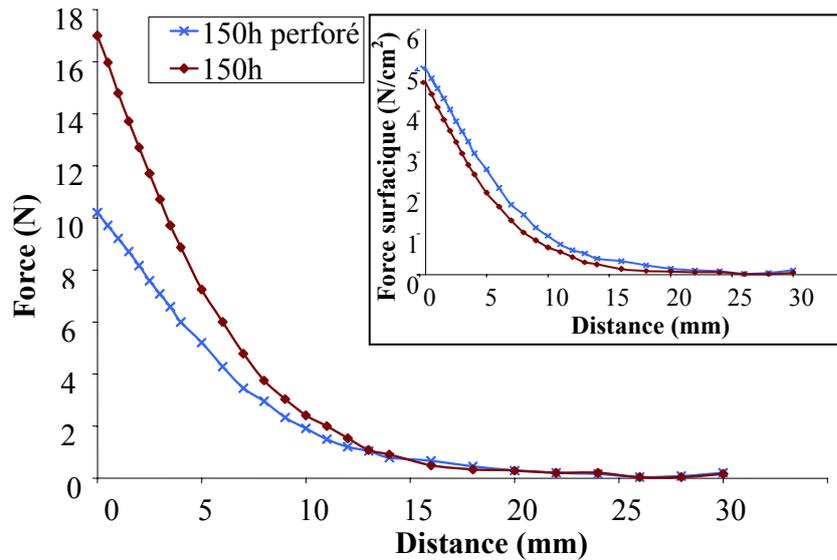


**Figure 109 : Cartographie de champ piégé réalisée sur deux échantillons, un perforé a) et un non perforé b), de diamètre 16 mm magnétisé par champ magnétique pulsé.**

Nous remarquons assez systématiquement que la base quasi-circulaire de la cartographie de champ piégé est en fait légèrement carrée (Figure 107c par exemple). Cette forme est probablement liée aux lignes de croissance des monodomains, et est plus sensible en champ pulsé (Figure 109). Il est tout à fait remarquable que sur un échantillon présentant plus de lignes de croissance (Figure 108), la cartographie montre encore plus cet effet.

## 2. Force de lévitation

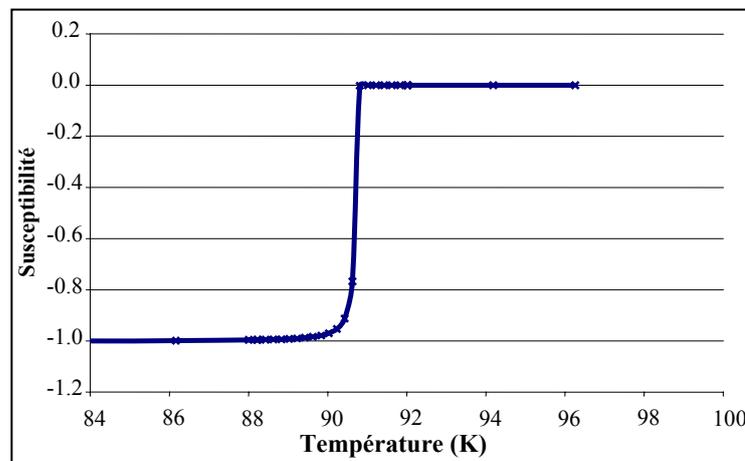
La force de lévitation des échantillons perforés et non perforés a été évaluée. La Figure 110 montre les courbes de force de lévitation en fonction de la distance aimant-supraconducteur pour un domaine de 21 mm<sup>2</sup>. La force, pour une distance nulle, est de 10.2 N pour l'échantillon perforé et de 17.0 N pour la référence. Toutefois, la valeur de la force ramenée à la surface efficace en tenant compte des trous est légèrement meilleure pour l'échantillon perforé avec 5.1 N/cm<sup>2</sup> contre 4.7 N/cm<sup>2</sup> pour l'échantillon de référence. La valeur est fortement dépendante de la façon dont nous faisons la mesure, par conséquent il n'est pas possible de comparer les mesures obtenues avec celles d'autres groupes.



*Figure 110 : Force de lévitation en fonction de la distance aimant-supraconducteur pour un domaine de  $12 \times 12 \text{ mm}^2$ .*

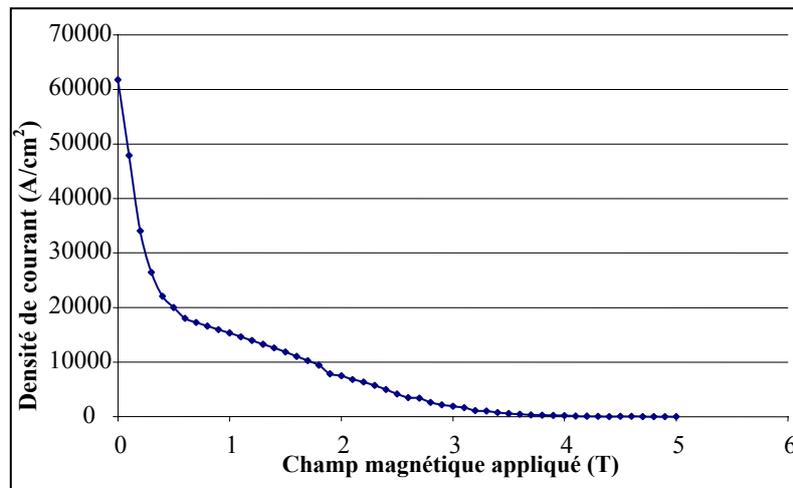
### 3. Mesures de $T_c$ et $J_c$

La température critique des échantillons perforés a été mesurée sous un champ magnétique de 10 Gauss appliqué parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ . La Figure 111 représente une courbe donnant l'évolution de l'aimantation au sein du matériau en fonction de la température. La température critique offset atteint 91 K avec une largeur de transition inférieure à 1 K. Ces valeurs sont égales aux meilleures valeurs de la littérature. Cette transition étroite montre que l'échantillon n'a pas été contaminé par les forets métalliques au cours de la phase de préparation des trous.



*Figure 111 : Susceptibilité d'un échantillon Y123 perforé.*

La Figure 112 donne la densité de courant critique calculée à partir des mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. La densité de courant critique obtenue pour un échantillon perforé (recuit 75 h sous oxygène) atteint  $60 \text{ kA/cm}^2$  en champ propre. Pour la composition étudiée  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 25 \text{ \% mol Y}_2\text{BaCuO}_5 + 0.5 \text{ \% wt CeO}_2 + 0.25 \text{ \% wt SnO}_2$  les meilleures valeurs de  $J_c$  rapportées dans la littérature [129] sont de l'ordre de  $90 \text{ kA/cm}^2$  en champ propre. Nous pouvons cependant noter que les valeurs sont obtenues pour des échantillons recuits sous oxygène entre 150 et 200 heures.



**Figure 112 : Densités de courant critique magnétique d'un échantillon perforé**

Cette étude a permis de mettre en évidence les avantages d'élaborer une nouvelle géométrie d'Y123 perforé. L'observation des lignes de croissance des échantillons perforés obtenus donne déjà un indice sur la formation du monodomaine. Les trous ne semblent pas affecter la croissance du domaine Y123, ce qui est confirmé par une vidéo réalisée in-situ au cours du processus de croissance par X. Chaud et al. [130] au laboratoire CRETA/CNRS de Grenoble. Bien que cette géométrie à parois minces ait été prévue la première fois pour réduire les chemins de diffusion de l'oxygène lors du recuit, elle semble également être intéressante pour évacuer les porosités au sein du volume supraconducteur. La microstructure de Y123 avec les inclusions de Y211 est conservée. Les analyses par diffraction de rayons X et de neutrons ont confirmé que les trous ne perturbaient pas la croissance du domaine Y123. Les propriétés supraconductrices des échantillons Y123 perforés sont comparables à celles des échantillons Y123 non perforés. Cette nouvelle structure a un grand avantage en vue d'améliorer les performances des matériaux.

### III. Influence de la taille et de la densité des trous

Bien que les premiers résultats relevés sur les échantillons perforés soient très encourageants, une question se pose : y a-t-il une taille ou un nombre de trous limite pour garantir la performance des matériaux ? Dans ce paragraphe, plusieurs échantillons ont été élaborés avec différentes tailles et/ou différents nombres (densité) de trous.

#### A. Différentes tailles des trous

Le temps de refroidissement a été mesuré pour des échantillons perforés avec 28 trous, dont les diamètres sont différents (0.5 mm, 1.0 mm et 2.0 mm) par rapport à un échantillon non perforé pris comme référence (Figure 113).

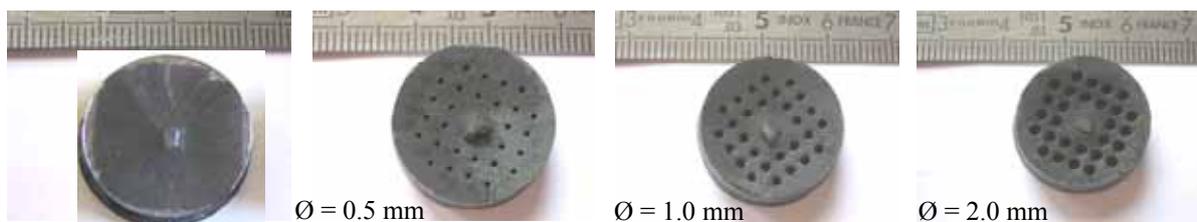


Figure 113 : Echantillons de Y123 texturés possédant des tailles de trous différentes.

Comme dans le paragraphe précédent, les échantillons ont été refroidis dans un bain d'azote liquide et le temps pendant lequel il y avait dégagement de bulles a été mesuré.

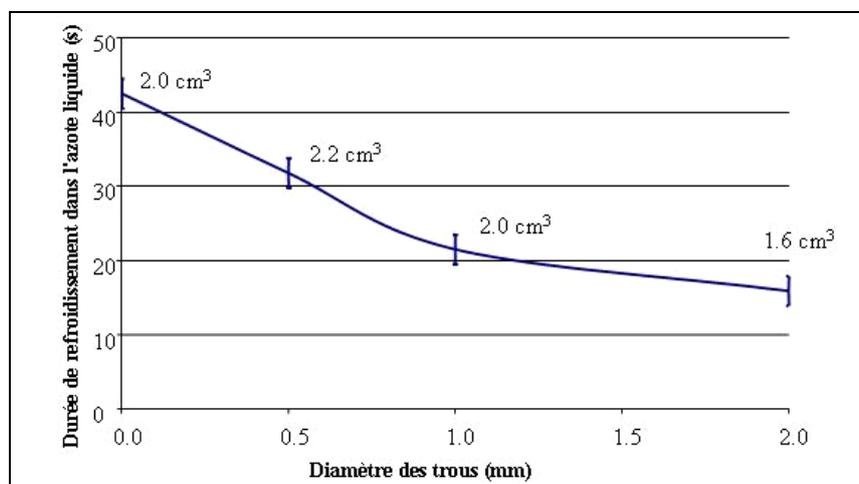
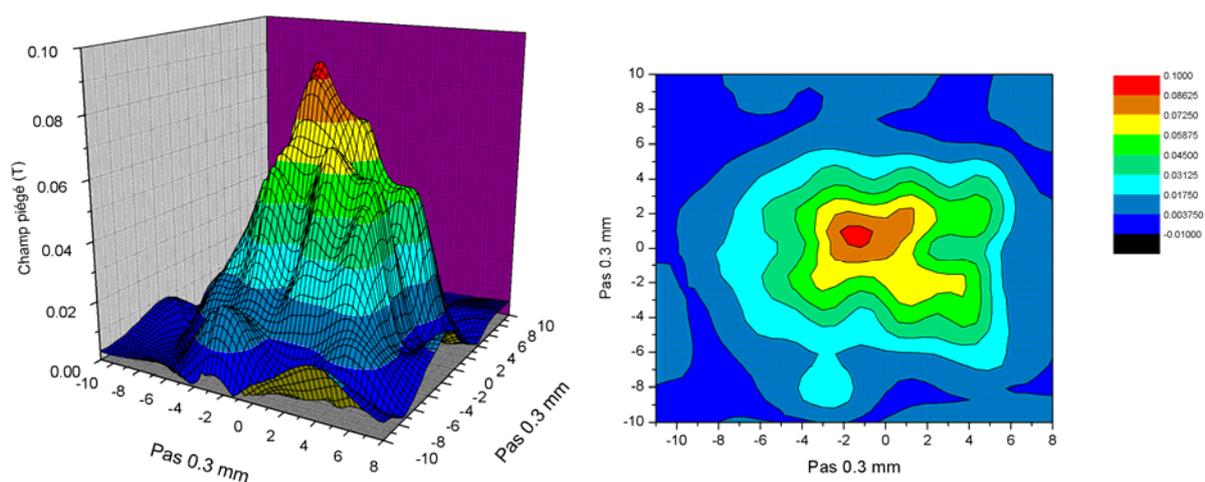


Figure 114 : Evolution de la durée de refroidissement en fonction du diamètre des trous.

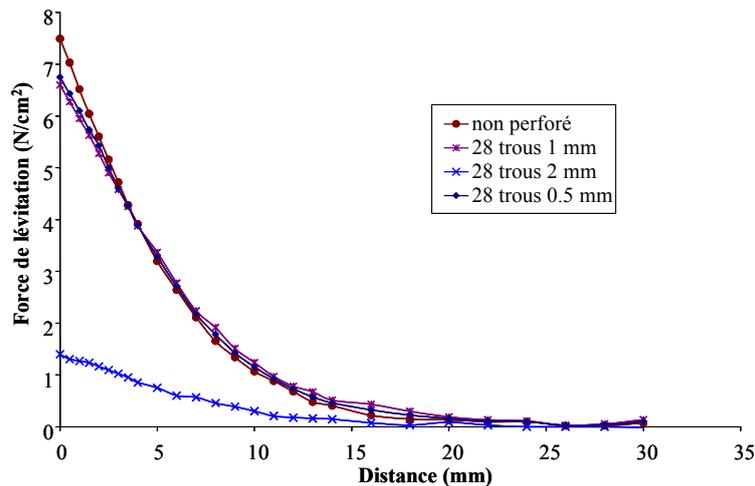
Les résultats, reportés sur la Figure 114, montrent que la durée du refroidissement diminue lorsque le diamètre des trous augmente alors que le volume de matière reste sensiblement le même. Le refroidissement des échantillons perforés (trous 1 mm) de la température ambiante à 77 K est plus de deux fois plus rapide comparé aux matériaux pleins de mêmes dimensions.

Des cartographies de champ piégé ont été effectuées sur les échantillons. Pour les échantillons dont les trous font 0.5 mm et 1 mm de diamètre, les cartographies de champ piégé ne présentent pas de perturbation. L'allure des dômes obtenus est similaire à celle obtenue pour l'échantillon de référence. Par contre, la cartographie réalisée sur l'échantillon dont les trous font 2 mm de diamètre montre clairement que leur taille ne permet pas d'obtenir des dômes homogènes. Nous pouvons clairement observer (Figure 115) par endroit des chutes de champ piégé associées à la présence des trous de grande taille.



**Figure 115 : Cartographie de champ piégé réalisée sur un échantillon perforé infiltré dont les trous font 2 mm de diamètre.**

Les mesures de force de lévitation (Figure 116) confirment les résultats obtenus par cartographie de champ piégé, la valeur de la force chute pour l'échantillon dont les trous font 2 mm de diamètre. Les résultats obtenus pour l'échantillon perforé avec des trous de 0.5 mm sont similaires à ceux obtenus par l'échantillon perforé avec des trous de 1 mm.



*Figure 116 : Force de lévitation en fonction de la distance aimant-supraconducteur pour un domaine de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  pour des échantillons possédant des trous de différents diamètres.*

## B. Différentes densités de trous

Des mesures de cartographie de champ piégé ainsi que de force de lévitation ont été réalisées sur des échantillons élaborés avec un nombre de trous variable de 20 à 85 de 0.7 et 0.8 mm de diamètre après texturation.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur H. W. Weber (Université de Vienne, Autriche), la distribution du courant autour des trous [131] a été explorée ainsi que les mesures de champ maximal piégé sur des disques ayant un nombre de trous variable. Les échantillons d'environ 20 mm de diamètre et 7.5 mm d'épaisseur ont un diamètre de trou de l'ordre de 0.7 mm après texturation. Le nombre de trous varie de 20 à 37 pour nos échantillons et atteint 85 trous sur le disque préparé au CRETA/CNRS de Grenoble. Le tableau ci-après montre que le champ magnétique maximal piégé augmente avec la densité de trous : 330 mT pour 20, 340 mT pour 37 trous et 480 mT pour 85 trous.

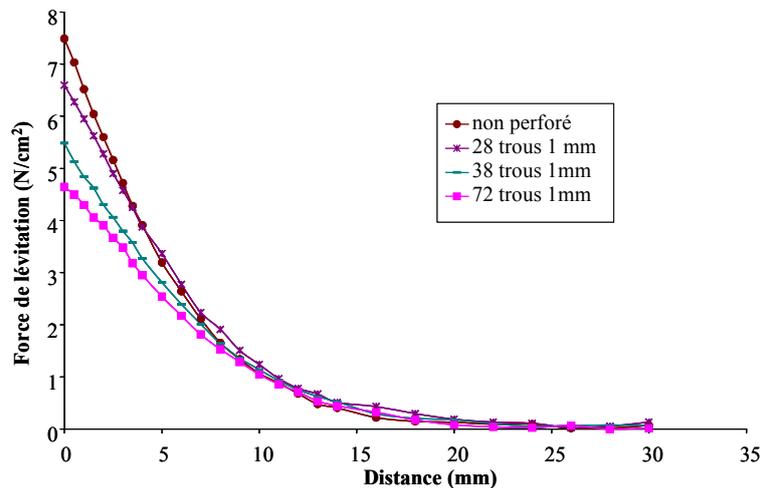
Cette augmentation de champ piégé est probablement liée aux causes déjà citées précédemment, qui sont :

- (i) une meilleure oxygénation des échantillons avec le nombre de trous,
- (ii) un bon refroidissement du matériau,
- (iii) un fort ancrage des vortex car cette géométrie « à trous » est propice à une large surface de piégeage.

Nombre de trous	20	37	85
Taille des trous (mm)	0.7	0.7	0.7
Champ magnétique maximal piégé (mT)	330	340	480

**Tableau 12 : Champ magnétique maximal piégé pour des échantillons ayant un nombre de trous différent.**

Nous remarquons que la valeur de la force de lévitation (Figure 117) diminue avec le nombre de trous. La force de lévitation de l'échantillon qui possède 28 trous reste la plus proche de celle de l'échantillon référence. De plus, les cartographies de champ piégé montrent un dôme unique pour ces échantillons.



**Figure 117 : Force de lévitation en fonction de la distance aimant-supraconducteur pour un domaine de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  pour des échantillons possédant différentes densités de trous.**

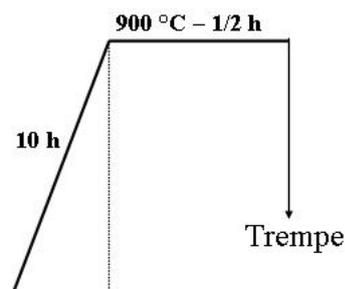
Ces résultats montrent qu'il existe une taille limite du diamètre de trous au-delà de laquelle l'influence des trous sur les matériaux n'est plus favorable aux propriétés. Etant donné qu'il n'y a pas de différence entre les propriétés supraconductrices d'un échantillon dont les trous font 0.5 et 1 mm, mais que l'échantillon dont les trous mesurent 1 mm se refroidit plus rapidement de 300 K à 77 K, c'est cette taille de 1 mm de diamètre qui sera retenue pour la suite. D'après les résultats de la force de lévitation, nous choisissons le nombre de trous égal à 28.

## IV. Influence de la durée du recuit

De part leur morphologie à parois minces, les échantillons perforés devraient être mieux oxygénés (diffusion de l'oxygène par des canaux de tubes) que les non perforés. La méthode choisie pour comparer la qualité de l'oxygénation est d'utiliser la thermogravimétrie. Les techniques thermogravimétriques sont adaptées à l'étude des variations de masse. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou un gain de masse (fixation de gaz). La thermogravimétrie trouve des applications dans des domaines très variés. Nous l'utilisons ici pour suivre l'oxygénation de nos échantillons.

La prise d'oxygène correspond à une augmentation de la masse de l'échantillon. L'étude consiste à peser les échantillons avant et après l'oxygénation, puis à évaluer le pourcentage de prise de masse de l'échantillon. Pour cette étude, deux séries de dix échantillons ont été élaborées. Chaque série d'échantillons est composée de cinq échantillons perforés et de cinq échantillons non perforés. Tous les échantillons d'une même série ont été élaborés dans les mêmes conditions. Le réseau de 28 trous sur les échantillons perforés est le même pour tous.

Une première série est faite à partir d'échantillons de 24 mm de diamètre et l'autre série est faite à partir d'échantillons de 16 mm de diamètre. Les mesures ont été réalisées deux fois pour chaque série d'échantillons dans le but de vérifier la reproductibilité. Pour cela, une fois que les premières mesures ont été effectuées, c'est-à-dire que les échantillons ont été pesés puis oxygénés et pesés une nouvelle fois, ils ont été soumis à un cycle de désoxygénation. Ce cycle thermique sous air (Figure 118) commence par une montée de la température ambiante à 900°C pendant 10 heures, suivie d'un palier à 900°C d'une demi heure qui se termine par une trempe. Les échantillons ainsi désoxygénés sont mesurés une seconde fois par le même principe de pesée avant et après oxygénation.

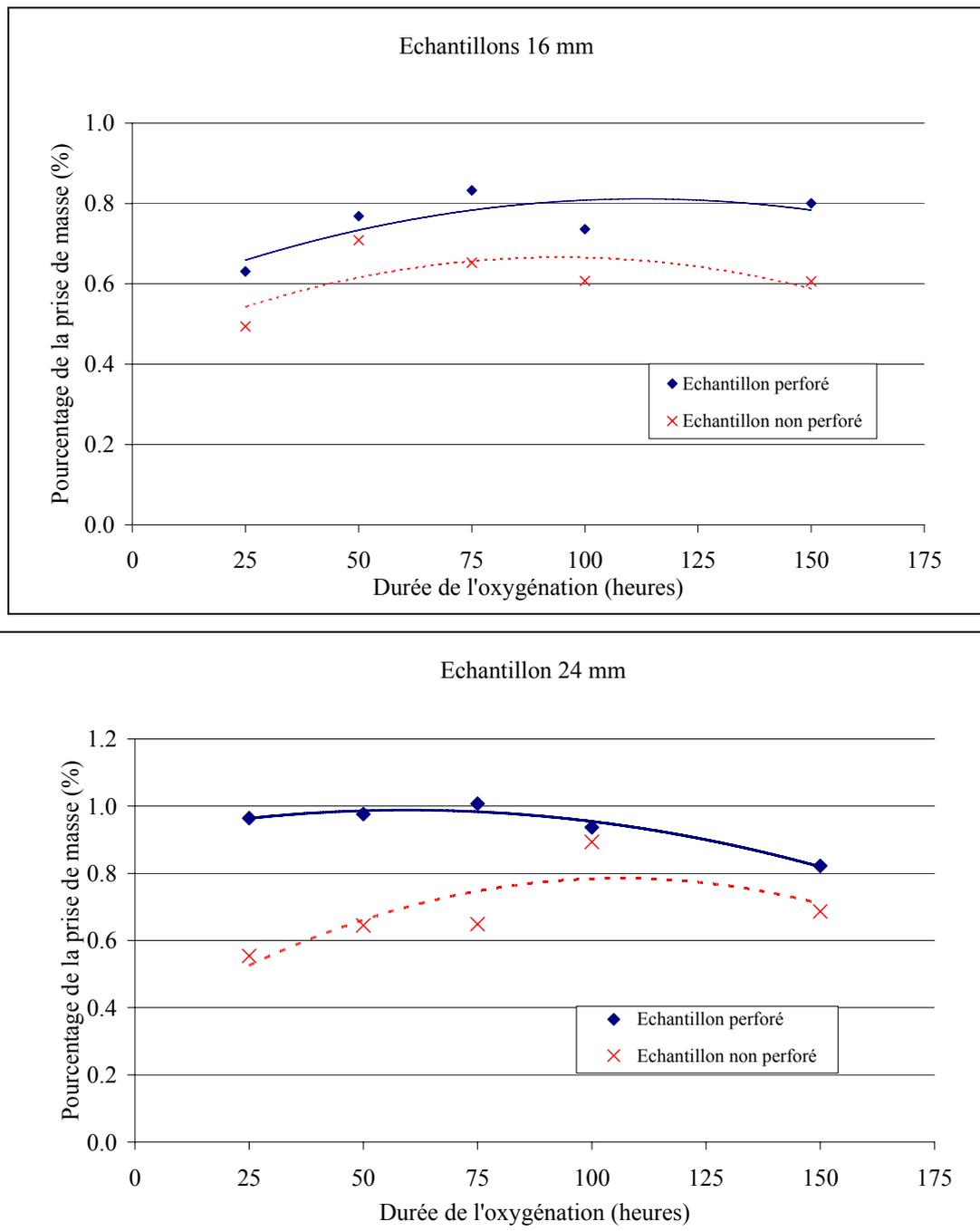


**Figure 118 : Traitement thermique de désoxygénation**

Le pourcentage de prise de masse par l'échantillon est estimé à partir de la relation :

$$m(\%) = 100 * \frac{m_{finale} - m_{initiale}}{m_{initiale}}$$

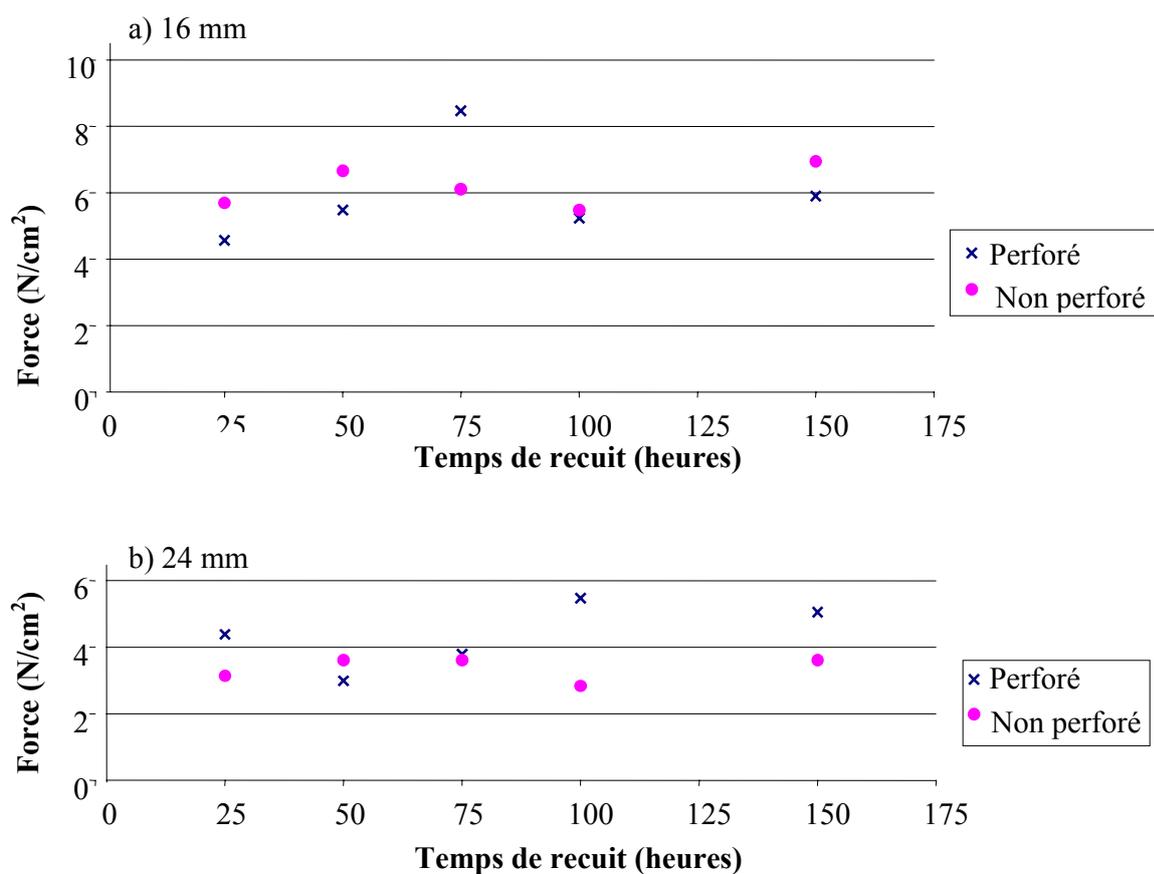
Les courbes de la Figure 119 ont été réalisées à partir des moyennes des résultats obtenus pour des échantillons avec des trous de diamètre 16 mm et 24 mm.



**Figure 119 : Pourcentage de la prise de masse en oxygène selon la durée du temps de recuit pour les échantillons, perforés ou non, de diamètre 16 mm et 24 mm.**

L'étude a montré pour toutes les durées de recuit que la prise de masse est plus élevée pour les échantillons perforés que pour les échantillons non perforés. Ces résultats confirment l'hypothèse que les échantillons perforés, de par leur géométrie à parois minces, s'oxygènent mieux. Cette observation est d'autant plus vraie que les échantillons sont plus volumineux. En effet, pour les échantillons de diamètre 24 mm, le rapport moyen entre la prise de masse d'un perforé par rapport à un non perforé est de l'ordre de 1.4 alors qu'il est de 1.2 pour les échantillons de 16 mm de diamètre. Il est plus difficile d'oxygéner un échantillon plus volumineux car l'oxygène doit parcourir une plus grande distance pour atteindre le cœur de l'échantillon. Les échantillons élaborés sans trous et de grand diamètre sont généralement oxygénés entre 150 h et 300 h [132]. Des temps de recuit aussi longs ont pour but de faire diffuser l'oxygène jusqu'au cœur des monolithes massifs. Les matériaux avec un réseau de trous semblent offrir un avantage (gain de temps) pour le recuit sous oxygène des massifs supraconducteurs. Nous voyons cet avantage particulièrement dans le cas de l'échantillon perforé de 24 mm de diamètre pour lequel la présence de trous permet dès 25 heures d'oxygénation d'atteindre pratiquement la prise d'oxygène maximum.

Des mesures de force de lévitation ont été effectuées sur les échantillons. La meilleure valeur de force de lévitation est obtenue pour l'échantillon perforé (16 mm) recuit pendant 75 heures et c'est le seul cas où la valeur obtenue en  $N/cm^2$  est la plus élevée que celle de l'échantillon non perforé. Pour un recuit d'une durée de 100 heures, les valeurs de forces sont les mêmes pour les deux échantillons. Dans le cas des échantillons de diamètre 24 mm, la valeur de force de lévitation la plus forte est aussi associée à l'échantillon perforé à l'exception du recuit de 50 heures où tout de même les valeurs semblent assez proches. En comparant l'évolution du pourcentage de prise de masse pendant l'oxygénation avec celle de la force de lévitation, nous remarquons que pour chaque échantillon (16 mm) ces évolutions sont corrélées. Nous retrouvons le même comportement pour les valeurs de force par unité de volume ( $N/cm^3$ ) et par unité de masse ( $N/g$ ).

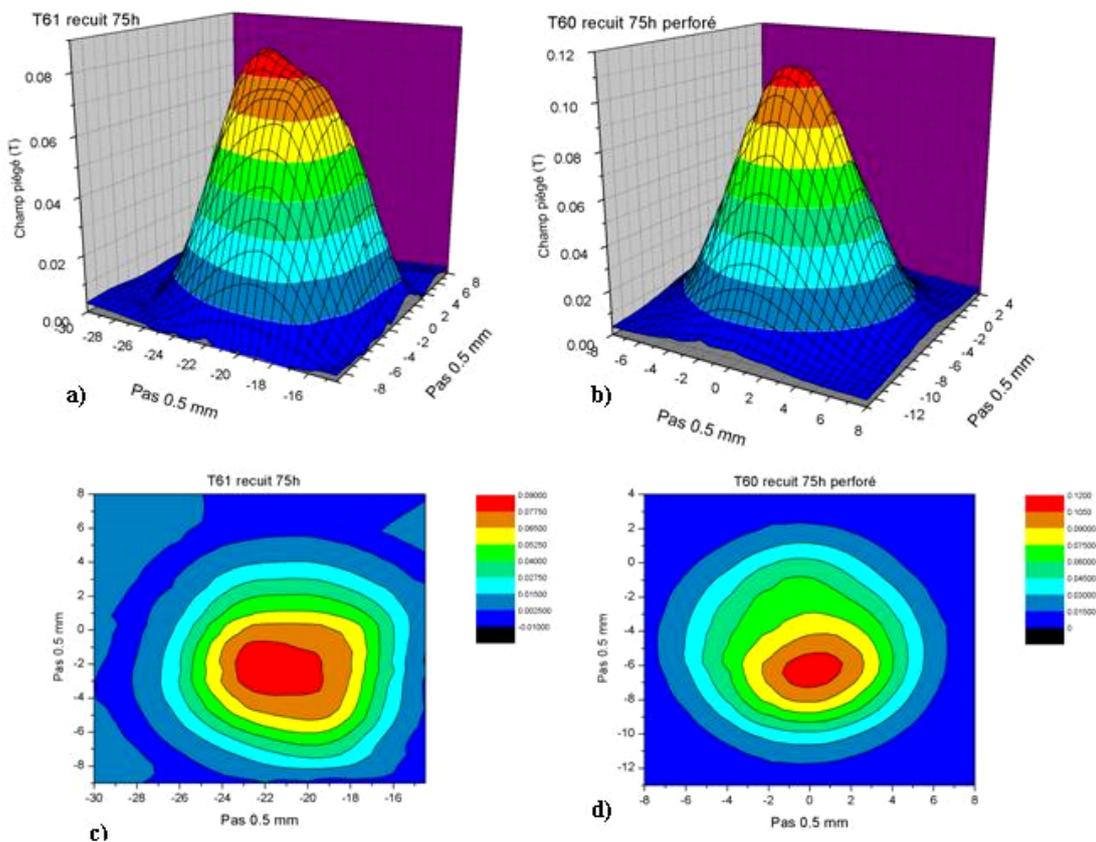


**Figure 120 :** Force de lévitation maximale en fonction de la distance aimant-supraconducteur pour des échantillons Y123 texturés recuits pendant des durées différentes.

Les cartographies de champ magnétique piégé ont révélé que tous les échantillons sont monodomains. La valeur maximale de champ piégé a pu être déterminée (Tableau 13) pour les échantillons de 16 mm de diamètre. L'échantillon perforé recuit durant 75 heures présente la meilleure valeur de champ magnétique piégé (Figure 121b). Ceci est cohérent avec une valeur de la force de lévitation élevée par rapport à celles des autres échantillons. De même, nous remarquons que la valeur de champ piégé est corrélée avec le pourcentage de prise de masse, avec la force de lévitation et la durée du recuit sous oxygène.

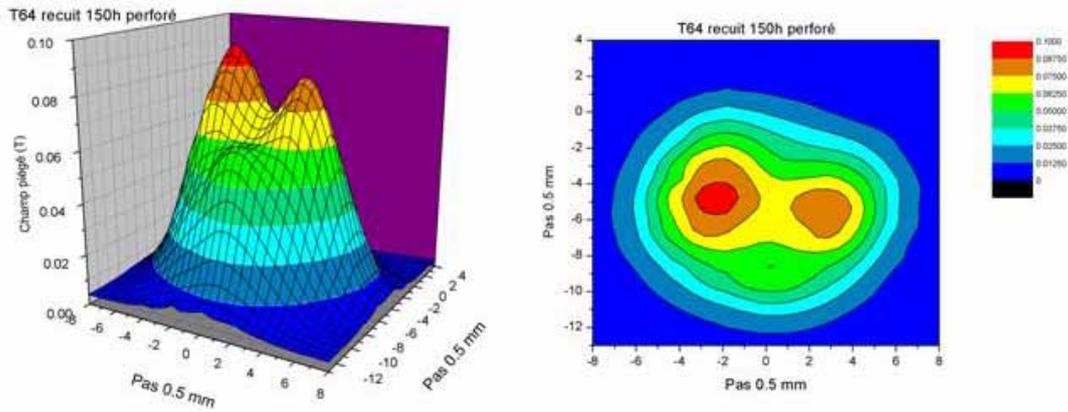
Durée du recuit (heures)	Champ piégé (mT)	
	Non Perforé	Perforé
25	88	91
50	115	104
75	95	113
100	103	71
150	119	95

**Tableau 13 : Valeurs maximales de champ piégé des échantillons de 16 mm de diamètre préparés par TSMTG non perforés et perforés.**



**Figure 121 : Cartographie de champ piégé des échantillons texturés par TSMTG recuit sous oxygène durant 75 heures ; a) et c) échantillon non perforé, b) et d) échantillon perforé.**

La cartographie (Figure 122) de champ piégé de l'échantillon perforé recuit durant 150 heures montre que le dôme n'est pas unique en son sommet. L'aimant n'était pas suffisamment puissant pour que l'échantillon puisse piéger son maximum de champ magnétique.



**Figure 122 : Cartographies de champ piégé d'un échantillon perforé texturé par TSMTG recuit durant 150 heures.**

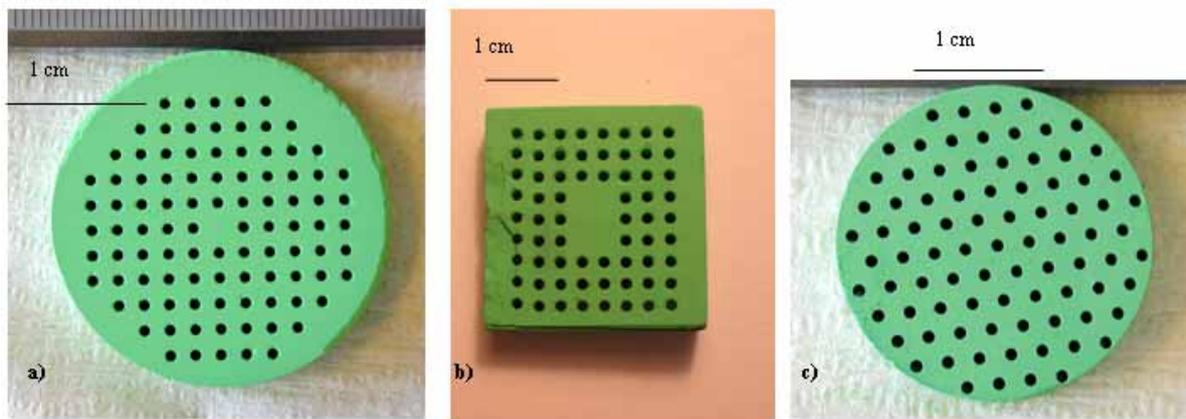
Un échantillon perforé, de par sa structure à parois minces, possède une surface spécifique plus élevée qu'un échantillon massif non perforé. Grâce à cette particularité, ces échantillons sont oxygénés plus facilement quelle que soit leur taille. Le pourcentage de prise de masse durant l'oxygénation est systématiquement plus élevé pour les échantillons perforés. Cette étude nous a permis de corréler quelques résultats obtenus sur des échantillons de diamètre 16 mm. En effet, nous avons pu observer que suivant la durée du temps de recuit sous oxygène, le pourcentage de prise de masse durant l'oxygénation, la force de lévitation et la valeur maximale de champ magnétique piégée évoluent de la même manière. Toutefois, cette observation n'a pas été remarquée pour les échantillons de diamètre 24 mm.

## V. Elaboration d'échantillons perforés à partir de la méthode d'infiltration et croissance

Les échantillons d'YBCO obtenus par la méthode d'infiltration et croissance ont montré des propriétés microstructurales et supraconductrices améliorées par rapport au procédé conventionnel. De même que les échantillons perforés apportent des améliorations quant à la diminution du nombre de fissures et une meilleure oxygénation des matériaux. Il apparaît alors intéressant d'adapter le procédé d'infiltration et croissance aux échantillons perforés.

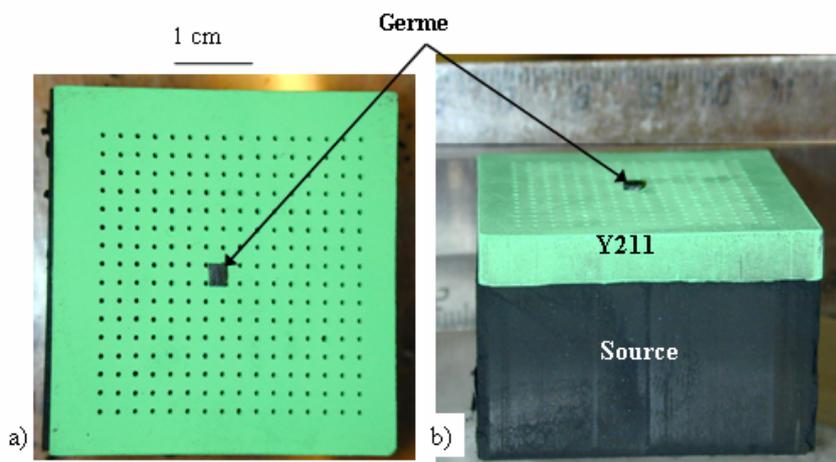
### A. Préparation

Le protocole expérimental est semblable à celui des échantillons infiltrés (chapitre II), une étape supplémentaire permet la perforation du disque de Y211. Le disque de phase source est préparé à partir d'un mélange de poudre ( $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ ) Y035 + 50 % mol Y123. Le disque « réservoir » de phase verte est réalisé directement à partir de la poudre commerciale (Nexans). Les poudres sont pressées uniaxialement sous une pression d'environ 380 MPa. Afin de renforcer la tenue mécanique du disque de Y211 lors de la perforation, il est soumis à un cycle de frittage, préliminairement de 850°C pendant 5 heures au cours duquel le matériau est légèrement densifié. Ensuite le disque est perforé mécaniquement selon un réseau régulier de trous. La Figure 123 montre différentes formes de disques. Les échantillons a) et b) de réseaux carrés ont été perforés manuellement alors que l'échantillon c) de réseau hexagonal a été perforé à l'aide d'une machine automatisée à Grenoble. L'élaboration automatique des trous permet un gain de temps, un meilleur contrôle et le réseau de trous peut être élargi jusqu'aux bords du disque sans endommager l'échantillon.



**Figure 123 : Disques de phase verte perforés (diamètre des trous : 1 mm) ; a) et b) réseaux carrés, c) réseau hexagonal.**

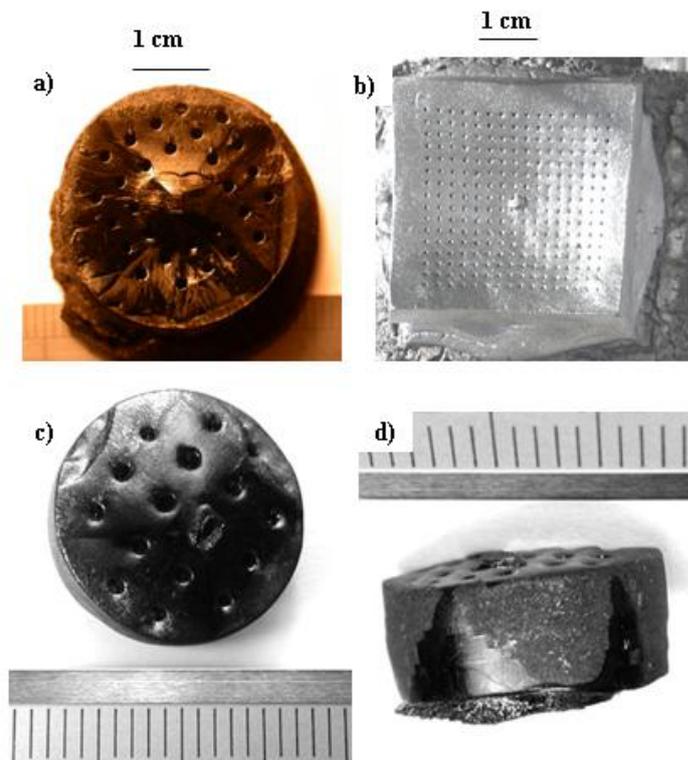
Les disques sont disposés sur le support  $Y_2O_3$  selon le schéma d'infiltration par capillarité, c'est-à-dire le disque de phase verte au-dessus de celui de phase source. Un germe de Sm123 est placé sur le disque de Y211. La Figure 124 montre la configuration de disques carrés. L'ensemble est mis dans un four box puis soumis au cycle thermique du procédé d'infiltration et croissance de la Figure 27 du chapitre II, puis au cycle d'oxygénation.



**Figure 124 : Configuration de l'échantillon avant le procédé d'infiltration ; a) vue de dessus, réseau de trous de 0.5 mm de diamètre, germe de Sm123, b) section illustrant la configuration d'infiltration montage «- ».**

## B. Résultats

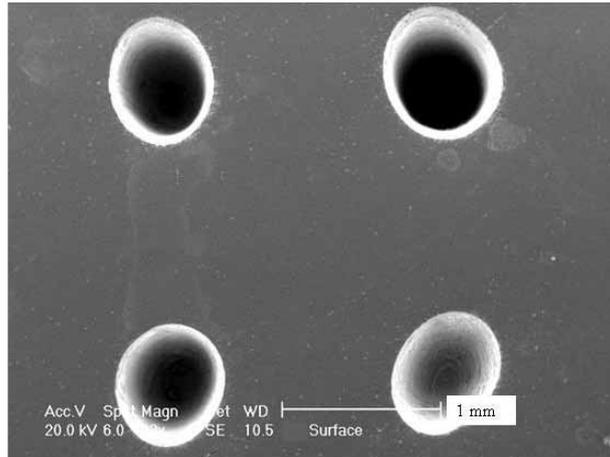
Les échantillons obtenus présentent un seul domaine. Le disque réservoir a gardé sa forme initiale, les trous ne sont pas bouchés. Les photographies optiques (Figure 125) montrent le résultat d'échantillons perforés préparés par infiltration et croissance. La Figure 125a) est le résultat d'infiltration d'un disque de diamètre 24 mm.



*Figure 125 : Photographies d'échantillons perforés infiltrés, de diamètre : a) 36 mm, b) échantillon de la Figure 124, c) et d) 16 mm en vue de dessous et de côté.*

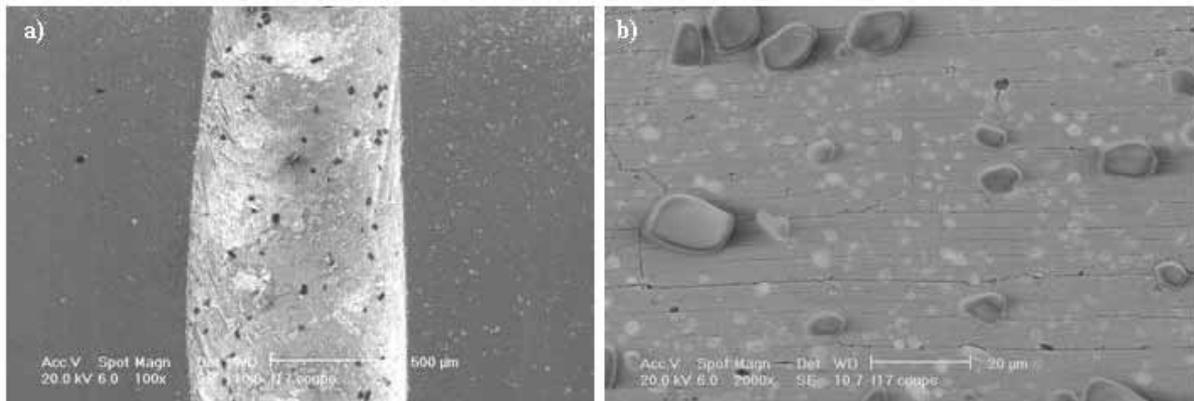
### 1. Microstructures

La photographie MEB de la Figure 126 montre la surface polie d'un échantillon perforé infiltré Y123. Les trous qui faisaient initialement 1 mm de diamètre sont légèrement déformés, ils ont maintenant un diamètre égal à 0.8 mm. Cette image permet de voir également que la microstructure obtenue après le traitement thermique est dense en surface.



**Figure 126 : Microstructure MEB montrant les trous en surface dans un échantillon perforé infiltré Y123.**

La Figure 127 montre les microstructures de la section de l'échantillon. La Figure 127a représente la signature d'un trou à l'intérieur de l'échantillon. Il apparaît une microstructure homogène et dense de part et d'autre du trou. La microstructure, à fort grossissement (Figure 127b), met en évidence la distribution homogène des inclusions Y211 ainsi que leur petite taille. En effet la majorité des particules Y211 font moins de 2  $\mu\text{m}$  et les plus grosses font environ 10  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons aussi remarquer que la présence des trous ne perturbe pas la distribution des inclusions de Y211 dans la matrice supraconductrice Y123.

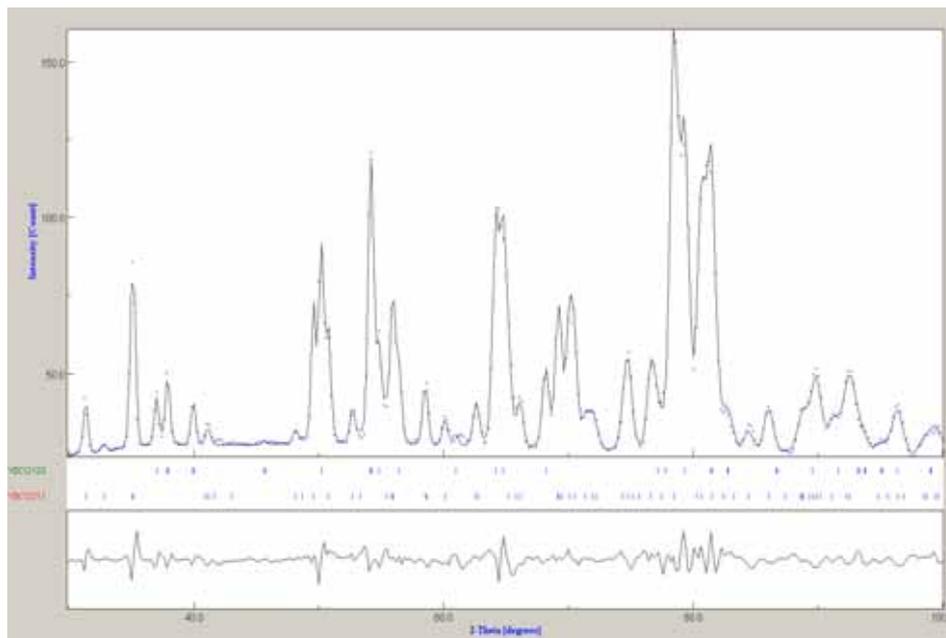


**Figure 127 : Microstructure MEB de la coupe d'un échantillon perforé infiltré Y123 ; à gauche, section montrant un trou, à droite, inclusions Y211 dans la matrice Y123.**

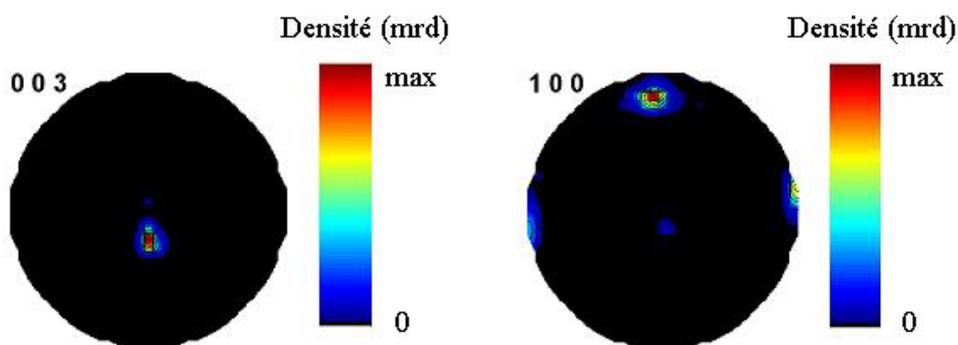
Les avantages du procédé d'infiltration et croissance sont confirmés ici, puisque les inclusions sont de forme quasi sphérique sans ajout d'aucun dopant.

## 2. Textures

Des analyses de textures par diffraction neutronique ont aussi été effectuées sur les échantillons perforés infiltrés. Le résultat de la combinaison de l'affinement de Rietveld et WIMV (Figure 128) sur la somme des diagrammes de diffraction neutronique mesurés dans des directions différentes montre l'affinement de la structure.



*Figure 128 : Diagrammes de diffraction neutronique.*



*Figure 129 : Figures de pôles neutroniques d'échantillon perforé infiltré (1 cm<sup>3</sup>). Projections à aires égales. Echelle logarithmique de densités.*

Les figures de pôles (Figure 129), pour les plans principaux de la structure {003} et {100} obtenues pour les échantillons perforés et infiltrés montrent que ces échantillons possèdent un seul domaine et qu'ils sont très fortement texturés. Nous pouvons observer un

pôle unique au centre de la figure de pôle {003} indiquant que l'axe  $\vec{c}$  moyen de la distribution de cristallites est aligné à environ 15° de l'axe du cylindre des échantillons et que la mise en forme mécanique du disque initial suivie de l'étape d'infiltration ne perturbe pas beaucoup l'alignement cristallin dans le domaine.

	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	facteur de reliabilité pour l'affinement de l'ODF $R_w$ (%)	Maximum de densité (m.r.d)
Y123	3.8532 (8)	3.8558 (3)	11.8230 (9)	60.0	95 {003} 37 {100}
Y211	12.169 (1)	5.6526 (7)	7.1237 (9)	96.0	

**Tableau 14 : Paramètres de mailles et facteurs de reliabilité obtenus grâce à l'affinement.**

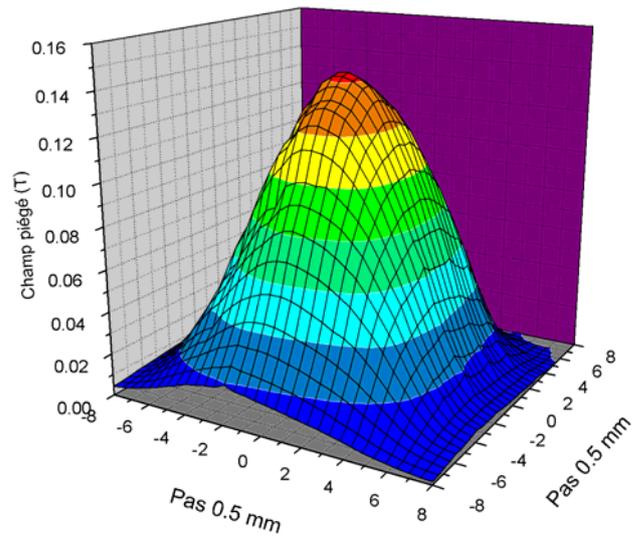
Les paramètres de mailles (Tableau 14) ne sont pas très proches des valeurs des monocristaux parfaitement oxygénés, en effet l'échantillon est presque quadratique. Ceci ne peut s'expliquer que par une mauvaise oxygénation en volume du monodomaine.

### 3. Propriétés supraconductrices

Une série de mesures magnétiques à 77 K a été réalisée sur les échantillons perforés infiltrés, afin d'évaluer leurs performances.

La température critique de tous les échantillons atteint 91 K avec une largeur de transition  $\Delta T_c$  inférieure à 1 K. Les valeurs de la densité de courant critique pour des échantillons non optimisés est de l'ordre de 25 kA/cm<sup>2</sup>.

La cartographie (Figure 130) de champ piégé obtenue montre une distribution de champ avec une seule composante caractéristique de la formation d'un monodomaine. Un échantillon perforé infiltré de diamètre 16 mm présente une valeur de champ magnétique maximale piégée de l'ordre de 145 mT (aimanté par un aimant de 0.3 Teslas)



*Figure 130 : Cartographie de champ magnétique piégé pour un échantillon perforé infiltré.*

## VI. Mise en forme: applications potentielles

De nos jours, il semble important pour les applications de produire des formes spécifiques des massifs supraconducteurs avec des propriétés mécaniques renforcées. Différents groupes ont déjà rapporté et démontré le renforcement mécanique de supraconducteurs massifs. Le groupe de Krabbes [121-122] a observé que le renforcement des monolithes perforés Y123 avec de l'acier à haute résistance thermique permet à de grands domaines de piéger des valeurs de champ magnétique de 16 T à 24 K. Aussi, Tomita et Murakami [123] ont obtenu des valeurs de champ piégé de 17 T à 29 K pour un monodomaine de YBCO après imprégnation par une résine et conditionnement dans une fibre de carbone. En revanche la tenue mécanique des éléments YBCO pour la limitation de courant s'est avérée délicate [133] lors de la découpe.

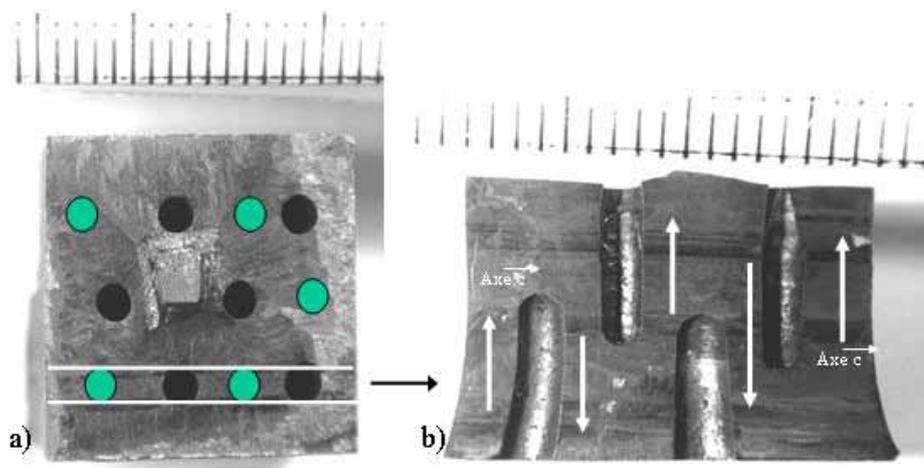
### A. Méandre pour FCL « Fault Current limiter »

Les caractéristiques exigées pour un limiteur de courant sont que le matériau soit transparent au courant dans les conditions d'utilisation normales et qu'une valeur de la résistance suffisamment élevée apparaisse pour limiter le courant lors de l'apparition d'un court-circuit. Les supraconducteurs sont les candidats idéaux pour ce type d'application grâce à leur transition ultra rapide entre l'état normal et l'état résistif. De nombreux efforts ont été consacrés au développement de méandres FCL à partir de matériau supraconducteur massif texturé [134-137]. Généralement les éléments sont usinés en forme de méandre à l'aide d'une scie diamantée. Comme le matériau Y123 est une céramique, il est assez fragile. Les opérations de découpage successives induisent des microfissures. L'apparition et la propagation de ces microfissures sont souvent à l'origine de nombreux échecs à l'obtention d'un méandre complet, car les échantillons cassent souvent. Le procédé de perforation peut être une solution à ce problème puisqu'il permet de s'affranchir des étapes de coupes multiples.

Les échantillons sont élaborés avec le procédé conventionnel de texturation « TSMTG ». La forme de l'échantillon la mieux adaptée en vue de l'application comme FCL est cubique ou rectangulaire. Un réseau de trous est formé sur l'échantillon en forme de cube comme le montre la Figure 131a. Les trous sont orientés parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  du futur

domaine Y123 texturé. Le long d'une ligne, un trou sur deux est réalisé entre la face supérieure et inférieure alternativement. La profondeur de chaque trou est légèrement supérieure à la moitié de la hauteur du cube. Après le traitement thermique de texturation, une étape de découpage est indispensable afin d'obtenir le méandre. Bien que l'utilisation de matériau perforé ait été choisie en vue d'éliminer l'étape d'usinage qui engendrait des microfissures, il est nécessaire de tronçonner l'échantillon cubique. Toutefois, cette étape (Figure 131b), est moins dommageable que de l'usiner pour obtenir une forme complexe.

La Figure 131b montre que le méandre obtenu est dense et que le transport du courant s'effectue le long de l'axe  $\vec{c}$ .



**Figure 131 : a) Echantillon Y123 perforé texturé (dessus et dessous) et b) forme complexe d'YBCO-123 « méandre » pouvant servir de précurseur pour la réalisation d'un limiteur de courant résistif.**

## B. Imprégnation de monolithes perforés

Le renforcement des trous [138], par exemple par imprégnation avec un alliage de métal à bas point de fusion, est envisagé afin d'améliorer les propriétés mécaniques utiles pour les applications de lévitation et de champ piégé. Dans un premier temps, de nombreux tests ont été effectués afin de trouver les meilleures conditions opératoires pour obtenir une imprégnation homogène.

## 1. Protocole expérimental et choix des liants

Les échantillons utilisés ont été perforés avec des trous de 1 ou 2 mm de diamètre. Le liant à imprégner doit répondre à certains critères pour obtenir des résultats satisfaisants. D'une part, le liant doit avoir une compatibilité avec la surface de l'échantillon, son coefficient de dilatation thermique doit être proche à celui de Y123 et il ne doit pas se produire de réaction avec l'échantillon. D'autre part, le liant doit résister à des basses températures et pour des raisons pratiques, sa température de fusion doit être inférieure à environ 150 °C afin d'être manipulé et imprégné assez facilement sans décomposer l'échantillon.

Quatre liants ont été choisis, le Tableau 15 regroupe leurs caractéristiques. Trois techniques d'imprégnations ont été utilisées, une pour la laque d'argent et deux autres pour la cire époxy, l'alliage indium-étain et l'alliage BiPbSnCd (collaboration bilatérale avec l'équipe du professeur M. Murakami).

	YBCO	Laque d'argent	Cire époxyde + poudre de fer	Alliage induim-étain	Alliage BiPbSnCd
Température de fusion (°C)	1017	961	60	157	70
Coefficient de dilatation thermique (K <sup>-1</sup> )	(3-9) 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	3 10 <sup>-5</sup>		2 10 <sup>-5</sup>

**Tableau 15 : Caractéristiques des liants utilisés pour imprégner les échantillons perforés.**

1. La manipulation utilisée pour l'imprégnation avec la laque d'argent consiste à verser le liant sur l'échantillon déposé dans un bécher, puis à laisser sécher pendant environ deux jours.

2. Le protocole d'imprégnation de la cire époxy avec la poudre de fer est le suivant : une masse de résine solide est chauffée dans un bécher jusqu'à obtention d'une substance liquide à laquelle on ajoute une quantité de poudre de fer. Placé dans un support à fond amovible pour faciliter le démoulage, l'échantillon est chauffé également pour éviter le choc thermique

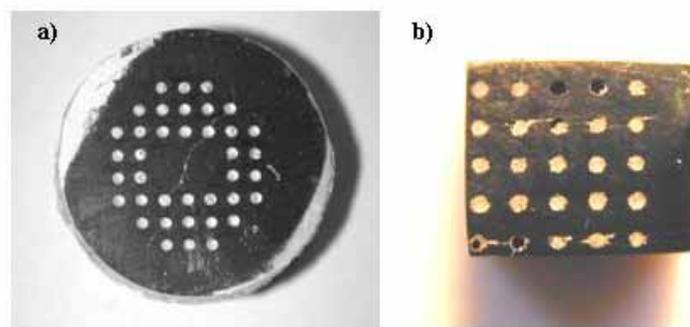
lors du contact avec la résine chaude. Il est plongé dans le bain de résine liquide, les trous se remplissent de résine ; pour une imprégnation homogène à l'intérieur des trous, il est nécessaire d'agiter le bécher. Une fois séchée, la résine se casse facilement, il est alors aisé de récupérer l'échantillon imprégné.

3. L'imprégnation avec l'alliage induim-étain nécessite une préparation préliminaire de l'échantillon. En effet, les premiers essais ont montré que l'alliage ne mouille pas l'échantillon et qu'il faut donc revêtir les parois avec de la laque d'argent diluée. Ensuite un recuit à 900 °C pendant 1 heure est utile pour faire diffuser l'argent dans le matériau. L'échantillon ainsi obtenu est plongé dans le bain de l'alliage liquide pendant environ 30 minutes, le tout est placé sous vide afin de permettre à l'alliage de se disperser de façon homogène.

Après le refroidissement, les matériaux imprégnés ont été polis.

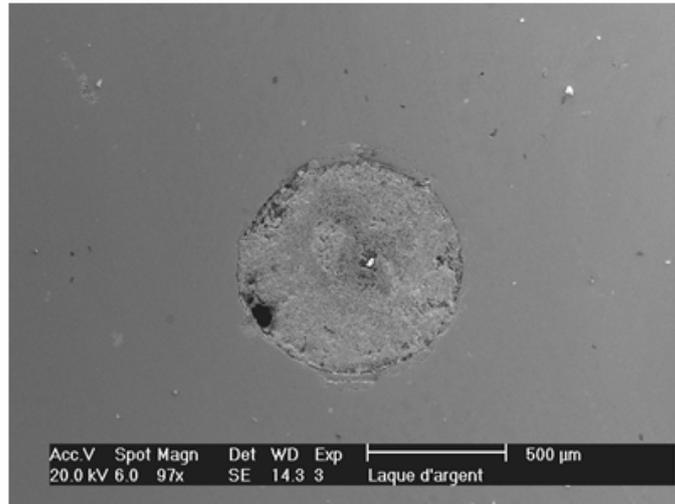
## 2. Résultats

Les échantillons résultants de la première manipulation avec la laque d'argent et la résine sont représentés sur la Figure 132. Les photographies a) et b) correspondent à des échantillons imprégnés avec de la laque d'argent, les trous font respectivement 1 mm et 0.5 mm de diamètre.



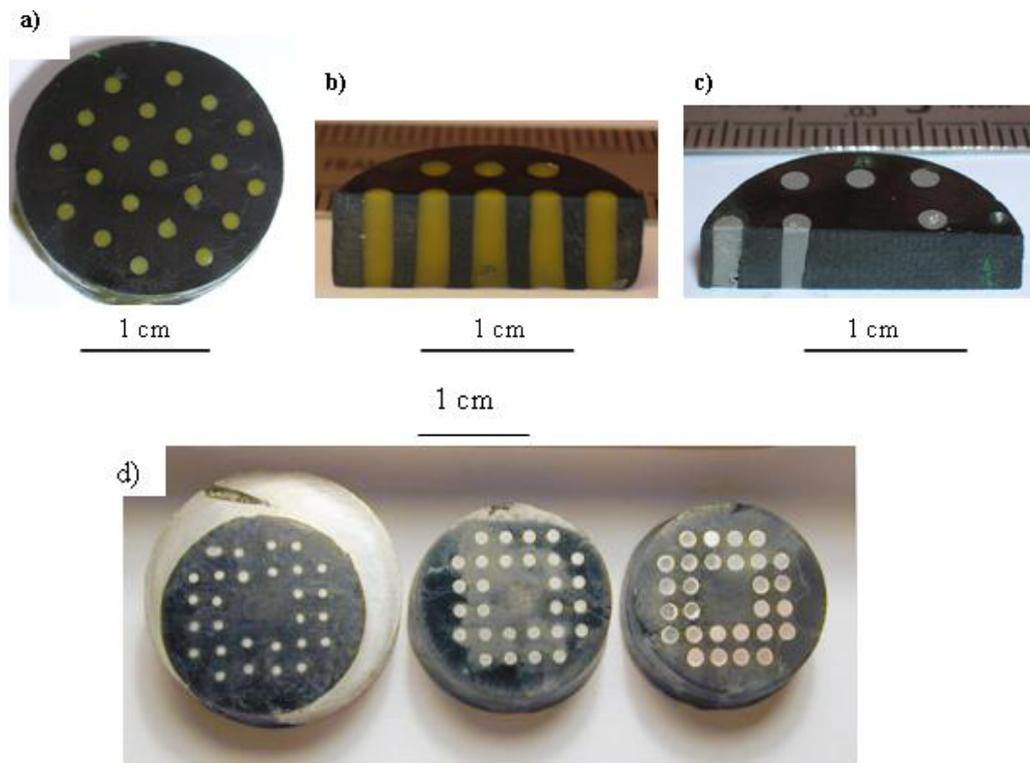
*Figure 132 : Echantillons imprégnés à la laque d'argent.*

Seul l'échantillon a) semble être bien imprégné. Lorsque les trous ont un diamètre trop petit, l'imprégnation est difficile. La photographie MEB de la Figure 133 montre qu'en réalité l'imprégnation à la laque d'argent dans les trous de 1 mm de diamètre, n'est pas aussi bonne qu'elle y paraît.



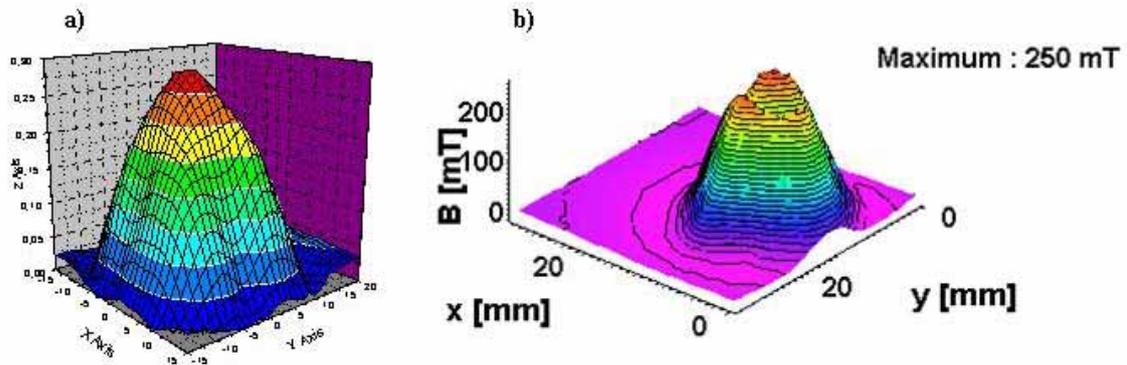
**Figure 133 : Photographie MEB montrant que l'imprégnation à la laque d'argent n'est pas suffisamment homogène.**

Les Figure 134a) et b) montrent une vue de dessus ainsi qu'une coupe d'un échantillon imprégné avec de la cire époxy, la figure c) est celle d'un échantillon imprégné avec l'alliage indium-étain et la figure d) montre trois échantillons imprégnés par l'alliage BiPbSnCd. Les images révèlent que l'imprégnation est dense et homogène dans les deux cas.



**Figure 134 : Echantillons imprégnés avec de la cire époxy, a) vue de dessus b) vue de coté, c) imprégnés avec un alliage indium-étain et d) imprégnés avec un alliage BiPbSnCd.**

Des cartographies de champ piégé ont été réalisées sur les échantillons avant et après imprégnation. L'imprégnation a été faite au laboratoire de M. Murakami. Il s'avère que l'imprégnation n'a pas d'influence sur les valeurs de champ piégé. En effet, l'allure du dôme obtenu par cartographie de champ reste la même dans les deux cas.



*Figure 135 : Cartographie de champ piégé réalisée sur un échantillon perforé : a) avant imprégnation et b) après imprégnation avec l'alliage BiPbSnCd.*

## Conclusion

Des échantillons perforés ont été réalisés par le procédé conventionnel ainsi que par la méthode d'infiltration et croissance. Nous avons pu mettre en évidence quelques avantages de l'utilisation d'une structure perforée. Les matériaux ainsi obtenus possèdent moins de microfissures et porosité, grâce à la distance réduite que doivent parcourir les bulles de gaz lors de la texturation et l'oxygène lors du recuit. Il s'avère également que la perforation n'affecte pas la croissance ni la microstructure du domaine. En plus, les propriétés supraconductrices sont améliorées par rapport à la technique conventionnelle sans trous. Bien que nous n'ayons pas déterminé exactement la taille idéale du diamètre des trous ni le nombre de trous permettant les meilleures propriétés, nous avons mis en évidence qu'un réseau de trous de 2 mm de diamètre est néfaste aux propriétés magnétiques ainsi qu'un nombre trop important de trous. Pour des petits domaines (16 mm de diamètre), la durée du recuit sous oxygène influence directement la prise de masse durant le recuit, la force de lévitation et le champ magnétique piégé. Des échantillons perforés infiltrés ont donné des résultats très satisfaisants également.

La combinaison de la superficie élevée avec la capacité d'être renforcé afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et thermiques font des supraconducteurs perforés d'YBCO des candidats intéressants pour une variété d'applications et pour des études fondamentales. Le volume Y123 perforé, par exemple, est un bon candidat pour les éléments résistifs dans des limiteurs supraconducteurs de courants de court-circuit. Dans cette application, les parois minces entre les trous permettent un transfert thermique plus efficace entre le supraconducteur perforé et le liquide réfrigérant cryogénique pendant un défaut de surintensité par rapport au matériel conventionnel. Cette nouvelle structure possède un grand potentiel pour beaucoup d'applications puisqu'elle est plus facile à oxygéner et à maintenir à la température de l'azote liquide pendant l'application, évitant en l'occurrence la formation de points chauds.

La recherche actuelle prouve non seulement que les structures nouvellement préparées ont des applications potentielles dans des dispositifs d'électrotechnique, mais ouvre également un nouvel itinéraire pour des morphologies alternatives de traitement des matériaux en céramique supraconducteurs.

## Références bibliographiques

- [120] L. Ceniga and P. Diko, *Physica C* 385 (2003) 329-336.
- [121] G. Fuchs, S. Gruss, P. Verges, G. Krabbes, K.H. Muller, J. Fink and L. Schultz, *Physica C* 372 (2002) 1131-1133.
- [122] S. Gruss, G. Fuchs, G. Krabbes, P. Verges, G. Stover, K. H. Muller, J. Fink and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3131-3133.
- [123] M. Tomita and M. Murakami *Nature* 421 (2003) 517-520.
- [124] E. Sudhakar Reddy, N. Hari Babu, Y. Shi, D.A. Cardwell and G.J. Schmitz, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) L40-L43.
- [125] D. Chateigner, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 603-611.
- [126] X. Chaud, S. Meslin, J. Noudem, C. Harnois, L. Porcar, D. Chateigner and R. Tournier, *J. Crystal Growth* 275 (2005) 855-860.
- [127] L. Durand, F. Kircher, P. Regnier, D. Chateigner, N. Pallerin, F. J. Gotor, P. Simon and P. Odier, *Supercond. Sci. Technol.* 8 (1995) 214-218.
- [128] D. Grossin, C. Henrist, J-P. Mathieu, S. Meslin, C. Harnois, J-G. Noudem, R. Cloots and D. Chateigner, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 190-199.
- [129] G. Desgardin, M. P. Delamare, F. Delorme, V. Garnier, F. Giovannelli, C. Leblond-Harnois, S. Marinell, I. Monot-Laffez, V. Rouessac and J. Wang, *Inter. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 609-622.
- [130] X. Chaud, D. Isfort, L. Porcar and R. Tournier, *J. E. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2955-2958.
- [131] S. Haindl, F. Hengstberger, H.W. Weber, S. Meslin, J. Noudem and X. Chaud, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 108-115.
- [132] C. Leblond, I. Monot, J. Provost and G. Desgardin, *Physica C* 311 (1999) 211-222.
- [133] R. Tournier, E. Beaunon, O. Belmont, X. Chaud, D. Bourgault, D. Isfort, L. Porcar and P. Tixador, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 886-895.
- [134] J.G. Noudem, D. Bourgault, J.M. Tixador and R. Tournier, *Physica C* 349 (2001) 47-52.
- [135] M. Morita, O. Miura and D. Ito, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 896-901.
- [136] R. Tournier, E. Beaunon, O. Belmont, X. Chaud, D. Bourgault, D. Isfort, L. Porcar and P. Tixador *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 886-895.
- [137] L. Porcar, D. Bourgault, X. Chaud, J.G. Noudem, O. Belmont, P. Tixador, J.M. Barbut, M. Barrault and R. Tournier, *Mater. Sci. Eng. B* 53 (1998) 189-192.
- [138] S. Meslin, C. Harnois, C. Chubilleau, D. Horvath, D. Grossin, E. R. Suddhakar and J.G. Noudem, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) S1-S5.

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude d'un nouveau procédé « infiltration-croissance » ainsi qu'à la mise en forme d'une géométrie originale « matériaux à parois minces » de céramiques supraconductrices  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123). Nous avons mené conjointement l'optimisation du procédé d'élaboration, la mise en forme et la compréhension des mécanismes de texturation par infiltration-croissance. L'objectif recherché est d'améliorer la qualité des matériaux céramiques en vue des applications en courant fort. Le passage de courants élevés dans ces matériaux implique une microstructure contrôlée et de très bonne qualité, qui ne peut être obtenue que par l'orientation unidirectionnelle des grains. La méthode de solidification dirigée « Top-Seeding Melt Texture Growth » (TSMTG) est conventionnellement utilisée pour texturer de larges monodomains de Y123. Bien que les échantillons obtenus grâce à ce procédé aient des propriétés supraconductrices performantes, quelques inconvénients subsistent. En effet, les matériaux présentent certaines fissures et des porosités qui sont néfastes à la circulation du courant dans la céramique supraconductrice. De plus, les échantillons présentent un retrait important (de l'ordre de 35 % en volume) lors du cycle thermique de texturation. Pour résoudre ces problèmes, deux nouvelles techniques ont été développées et optimisées au cours de ma thèse.

La première partie de cette étude s'est donc articulée autour de la synthèse d'échantillons Y123 par le procédé d'infiltration et croissance. En vue d'optimiser ce procédé, nous avons commencé par comprendre les mécanismes d'élaboration. Une étude à l'aide des trempes nous a permis de distinguer les deux étapes principales du procédé qui sont l'infiltration de la phase liquide  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  (Y035) dans le « réservoir »  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) et la croissance du domaine Y123. L'infiltration a lieu à haute température, durant un palier suffisamment long pour permettre à la phase source de fondre. La phase liquide, riche en baryum et en cuivre, s'infiltré dans les interstices de la phase « réservoir » verte grâce à des forces de capillarité et de gravité. La seconde étape est celle de la croissance et de texturation du domaine Y123 à partir du germe de Sm123. Elle nécessite un refroidissement très lent et repose sur le même principe que la méthode conventionnelle-TSMTG.

Le choix du type de poudre Y211 ainsi que le mode de pressage sont primordiaux en vue d'obtenir une préforme Y211 dense et homogène. La poudre retenue (Nexans) est

constituée de grains de Y211 de diamètre moyen d'environ 6  $\mu\text{m}$ . Les échantillons ont été préformés à la presse uniaxiale.

Les deux configurations possibles, l'infiltration par gravité et capillarité ou montage « + » si la phase source est placée au dessus de la phase verte et l'infiltration par capillarité ou montage « - » si la phase source est placée au dessous ont été étudiées. L'analyse des microstructures a révélé une distribution homogène en taille, nombre et localisation des inclusions Y211. Toutefois, le choix s'est orienté vers le montage « - » qui permet d'éviter la couche d'oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (avantage économique) contre les nucléations parasites et permet d'obtenir des échantillons de meilleure qualité (il n'y a pas de contraintes engendrées sur le germe par le disque de phase source qui provoquerait une désorientation de la croissance du domaine).

Nous avons déterminé quelles étaient les meilleures proportions de phase source  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8 + x \text{ \% mol YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , de Y123 et de phase verte Y211. L'étude de l'effet de la composition de la phase source a montré que pour toutes les valeurs de Y123 étudiées ( $x = 0, 25, 50, 75$  et  $100 \text{ \%}$ ), la distribution des inclusions Y211 dans la matrice Y123 est uniforme. Le nombre, la taille et la distribution des inclusions sont sensiblement les mêmes pour les échantillons où  $x$  est inférieur ou égal à  $75 \text{ \%}$ . Les inclusions dans l'échantillon où  $x$  égale  $100 \text{ \%}$  sont en majorité de plus grosse taille. Suite à l'étude portant sur les différents volumes de phase source, il s'avère qu'il est préférable d'être au plus proche des conditions stoechiométriques. Un excès de phase liquide, par rapport à la phase Y211, n'aura pas d'effet néfaste sur la microstructure de l'échantillon. Par contre, si la phase liquide est en défaut, les inclusions Y211 présentes dans la matrice Y123 seront plus grosses, et conduiront probablement à des propriétés de piégeage insuffisantes.

La comparaison avec le résultat du procédé conventionnel a permis de mettre en évidence quelques avantages de la méthode d'infiltration et croissance. Les échantillons préparés avec le procédé TSMTG subissent un retrait de  $35$  à  $40 \text{ \%}$  alors qu'il n'est que de  $5$  à  $10 \text{ \%}$  avec le procédé d'infiltration et croissance, quelle que soit la taille de l'échantillon. La porosité observée dans les échantillons TSMTG, causée par la formation de bulles de gaz libérées lors de la fusion de la phase source, n'apparaît pas dans les échantillons infiltrés. Sans ajout de dopants, les inclusions Y211 obtenues dans les échantillons infiltrés sont sphériques et de plus petite taille que dans des échantillons TSMTG où elles sont parfois aciculaires. L'analyse de texture par diffraction neutronique a révélé que les échantillons infiltrés sont

bien texturés. Les propriétés supraconductrices, en cohérence avec la microstructure, donnent des résultats améliorés par rapport à l'échantillon Y123 texturé sans ajout. La mesure de susceptibilité en fonction de la température, effectuée sous un champ de 10 Gauss, indique une transition très étroite ( $\Delta T < 1$  K) avec une température critique de l'ordre de 91 K. En champ propre, la valeur de  $J_c$  est de l'ordre de  $68 \text{ kA/cm}^2$ .

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence de la taille des particules Y211 sur les propriétés microstructurales et supraconductrices. La taille des inclusions Y211 dépend de la granulométrie de la poudre utilisée. Plus les grains de poudre sont petits et plus les particules Y211 seront fines après synthèse. Le broyage de la poudre et l'ajout de Pt permettent d'obtenir des échantillons texturés avec des inclusions Y211 relativement petites ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Différentes distributions de tailles des inclusions ont été obtenues et les mesures des propriétés ont permis de vérifier que plus les inclusions de Y211 sont fines et meilleure est la densité de courant critique.

La seconde partie de mon travail a consisté à élaborer des échantillons Y123 avec une géométrie/structure particulière (matériaux à parois minces) grâce au procédé conventionnel et à la méthode d'infiltration et croissance. Plusieurs types d'échantillons perforés ont été réalisés : des disques et des cubes de tailles différentes. L'analyse des résultats a montré que, grâce aux « trous » artificiels, les échantillons perforés se refroidissent plus vite et s'oxygènent mieux. Les parois minces permettent aux bulles de gaz, libérées lors de la fusion de la phase source, de s'éliminer le long des tubes traversant l'échantillon. Les microstructures autour d'un trou n'ont révélé aucune perturbation de la croissance du domaine Y123. Ceci a été confirmé par les analyses aux rayons X et de diffraction neutronique. Les figures de pôles ont montré que les échantillons perforés possèdent un seul domaine et sont fortement texturés. Les mesures de champ piégé présentent un dôme unique indiquant qu'aucune perturbation n'a été induite par la présence des trous. De plus, les tests effectués en champs magnétiques pulsés ont montré que le meilleur refroidissement apporté par la présence des tubes permet de piéger des champs magnétiques plus importants dans les échantillons perforés (+ 60 % pour un champ pulsé de 1 T). Cette amélioration du champ magnétique piégé peut être aussi associée à une meilleure oxygénation des échantillons perforés ainsi qu'à un fort ancrage des vortex dû au réseau de trous artificiels. Les propriétés supraconductrices mesurées, la force de lévitation, la température critique et la densité de courant critique sont comparables à celles des échantillons non perforés.

L'étude sur l'influence de la taille et de la densité des tubes a montré les meilleures performances pour les échantillons possédant 28 trous de 1 mm de diamètre. Nous avons observé que la durée du refroidissement dans l'azote liquide diminue lorsque la taille des tubes augmente, à nombre de tubes égal. Les mesures de champ magnétique piégé et de force de lévitation d'un échantillon possédant des tubes de 2 mm de diamètre, mettent en évidence la limite en taille de tubes. Les valeurs mesurées sont plus faibles que pour les échantillons dont les tubes font 0.5 et 1 mm. Pour ces derniers, les valeurs obtenues sont similaires et légèrement plus faibles à celles de l'échantillon de référence. De même, les mesures ont montré que la force de lévitation diminue lorsque le nombre de tubes, de même diamètre, augmente. La meilleure valeur est obtenue pour l'échantillon de diamètre 20 mm possédant 28 tubes, cette valeur est proche de celle de l'échantillon référence.

L'étude sur l'influence du temps de recuit sous oxygène a mis en évidence que le pourcentage de prise de masse durant l'oxygénation est systématiquement plus élevé pour les échantillons « perforés ». Cette caractéristique vient du fait que la structure « perforée » facilite l'oxygénation du matériau. Nous avons pu corréler quelques résultats obtenus sur des échantillons de diamètre 16 mm. En effet, nous avons pu observer que suivant la durée du temps de recuit sous oxygène, le pourcentage de prise de masse durant l'oxygénation, la force de lévitation et la valeur maximale de champ magnétique piégé évoluent de la même manière.

Des échantillons « perforés » infiltrés ont été élaborés avec succès. L'analyse microstructurale a révélé une distribution homogène des inclusions Y211 ainsi que leur petite taille. Nous avons vu aussi que la présence des tubes artificiels ne perturbe pas la distribution des inclusions de Y211 dans la matrice supraconductrice Y123. L'analyse par diffraction neutronique a indiqué la présence d'un seul domaine texturé.

Enfin, les performances de ces nouvelles structures à géométrie originale « matériaux à parois minces » permettent d'envisager des applications particulières. Ainsi des méandres ont pu être obtenus à partir des échantillons perforés en vue de fabriquer des limiteurs de courants. Une étude a été entreprise pour améliorer les propriétés mécaniques des échantillons pouvant être utilisés pour des applications de lévitation et de champ piégé. Il s'agit du renforcement mécanique des matériaux « perforés » par imprégnation ainsi que l'étude des propriétés mécaniques en collaboration avec l'équipe des propriétés thermomécaniques de notre laboratoire.

## Annexes

### Annexe I : Caractéristiques des précurseurs Y123 et Y211

Les poudres Y123 et Y211 utilisées au cours de nos travaux sont des poudres commerciales et préparées (Y211 chapitre III), leurs caractéristiques granulométriques sont présentées dans le tableau suivant. La poudre Y123 est fabriquée par la société Solvay. Deux lots de poudres commerciales Y211 ont été utilisés, Seattle Speciality Ceramics Neyco et Nexans. La pureté vaut 99.9 % pour chaque type de poudre.

La poudre Y211 SSC, fabriquée par pulvérisation de spray (« spray drying »), est constituée de sphères creuses d'un diamètre moyen de 15  $\mu\text{m}$ . Ces sphères sont formées d'agglomérats de gains de Y211 submicrométriques.

Pour les études réalisées dans le chapitre III, les poudres Y211 commerciales et préparées ont été broyées.

Type de poudre	Distribution de la taille des particules
Y123, SR30 Solvay	$d_{90\%}$ : 30.14 $\mu\text{m}$ $d_{50\%}$ : 15.77 $\mu\text{m}$ $d_{10\%}$ : 2.99 $\mu\text{m}$
Y211, SSC Neyco 3N	$d_{90\%}$ : 36.34 $\mu\text{m}$ $d_{50\%}$ : 17.58 $\mu\text{m}$ $d_{10\%}$ : 7.01 $\mu\text{m}$
Y211, Nexans	$d_{90\%}$ : 11.8 $\mu\text{m}$ $d_{50\%}$ : 5.64 $\mu\text{m}$ $d_{10\%}$ : 1.03 $\mu\text{m}$
Y211, Nexans broyée	$d_{90\%}$ : 8.62 $\mu\text{m}$ $d_{50\%}$ : 3.32 $\mu\text{m}$ $d_{10\%}$ : 0.32 $\mu\text{m}$
Y211 préparée	$d_{90\%}$ : 10.7 $\mu\text{m}$ $d_{50\%}$ : 3.69 $\mu\text{m}$ $d_{10\%}$ : 0.40 $\mu\text{m}$
Y211 préparée et broyée	$d_{90\%}$ : 4.56 $\mu\text{m}$ $d_{50\%}$ : 1.58 $\mu\text{m}$ $d_{10\%}$ : 0.29 $\mu\text{m}$

## Annexe II : Publications et communications

### 1) Publications avec comité de lecture

• J.G. Noudem, S. Meslin, C. Harnois, D. Chateigner and X. Chaud

**‘Melt textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  bulks with artificially patterned holes: a new way of processing c-axis fault current limiter meanders’**

Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 931-936.

• S. Meslin and J.G. Noudem

**‘Infiltration and top seeded grown mono-domain  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk superconductor’**

Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 1324-1328.

• X. Chaud, S. Meslin, J.G. Noudem, C. Harnois, L. Porcar, D. Chateigner and R. Tournier

**‘Isothermal growth of large  $\text{YBaCuO}$  single domains through an artificial array of holes’**

Journal of Crystal Growth 275 (2005) 855-860.

• P. Laurent, J-P. Mathieu, B. Mattivi, J-F. Fagnard, S.Meslin, J.G. Noudem, M. Ausloos, R. Cloots and P. Vanderbemden

**‘Study by Hall probe mapping of the trapped flux modification produced by local heating in YBCO HTS bulks for different surface/volume ratios’**

Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 1047-1053.

• D. Grossin, C. Henrist, J-P. Mathieu, S. Meslin, C. Harnois, J.G. Noudem, R. Cloots and D. Chateigner

**‘EBSD study on YBCO textured bulk samples: correlation between crystal growth and ‘microtexture’**

Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 190-199.

• S. Haindl, F. Hengstberger, H.W. Weber, S. Meslin, J.G. Noudem and X Chaud

**‘All probe mapping of melt processed superconductors with artificial holes’**

Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 108-115.

• S. Meslin, K. Iida, N. Hari Babu, D. A. Cardwell and J.G. Noudem

**‘The Effect of Y-211 Precursor Particle Size on the Microstructure and Properties of Y-Ba-Cu-O Bulk Superconductors Fabricated by Seeded Infiltration and Growth’**

Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 711-718.

• S. Meslin, C. Harnois, C. Chubilleau, D. Horvath, D. Grossin, E. R. Suddhakar and J.G. Noudem.

**‘Shaping and reinforcement of melt textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors’**

Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) S585-S589.

## **2) Publications dans les actes de congrès (proceeding) avec comité de lecture**

• S. Meslin, C. Harnois, D. Chateigner, B. Ouladdiaf, X. Chaud and J.G. Noudem

**‘Perforated monodomain  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk superconductors prepared by infiltration-growth process’**

Présentation orale Electro CERAMICS IX, 31 mai-3 juin 2004 (Cherbourg)

Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2943-2946.

• C. Harnois, S. Meslin, J.G. Noudem, D. Chateigner, B. Ouladdiaf and X. Chaud

**‘Shaping of Melt Textured Samples for Fault Current Limiters’**

Applied Superconductivity Conference, 3-8 October 2004, Jacksonville, USA, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*\*15(2) (2005) 3094-3097.

• S. Meslin, D. Horvath, C. Harnois, D. Chateigner, S. Eve, M. Gomina, X. Chaud, M. Murakami and J.G. Noudem

**‘Fabrication of textured bulk HSTC with multiple holes’**

19th International Symposium on Superconductivity 2006 (ISS2006, October 30<sup>th</sup> - November 1<sup>st</sup>, 2006, Nagoya, Japan).

### **3) Communications sans comité de lecture**

• S. Meslin, C. Harnois, D. Chateigner, X. Chaud and J.G. Noudem

**‘Melt infiltrated/textured YBCO bulks with artificially patterned holes’**

European Forum of Processors of Bulk HTS Materials (EFFORT) 6<sup>th</sup> Forum Meeting, Fitzwilliam College, 17<sup>th</sup>-18<sup>th</sup> October 2003, University of Cambridge, UK.

• S. Meslin, C. Harnois, D. Chateigner, X. Chaud, D. Grossin, A. Pautrat and J. Noudem

**‘Infiltration-growth  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk textured with patterned holes’**

European Forum for Processors of Bulk, EFFORT Meeting, Academia Congress Centre, Stará Lesná, 10<sup>th</sup> – 12<sup>th</sup> April 2004, Kosice, *Slovak Republic*.

• J.G. Noudem, S. Meslin, C. Harnois, D. Grossin, X. Chaud and D. Chateigner

**‘Recent development in processing of textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk superconductors’**

3<sup>rd</sup> Symposium of the International French-Chinese Laboratory for the Applications of Superconductors and Magnetic Materials, 27-29 sept. 2004, Grenoble, France.

• J.G. Noudem, S. Meslin, D. Horvath, C. Harnois, D. Chateigner and X. Chaud

**‘Mise en forme de massifs supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  texturés par le procédé d’infiltration’**

8<sup>ème</sup> journée de cryogénie et de supraconductivité, 17-19 mai 2006 AUSSOIS.

### **4) Présentations orales**

• S. Meslin **‘Monodomain  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk superconductors prepared by infiltration-growth process’**

Présentation orale de mes travaux effectués au laboratoire ‘IRC in Superconductivity University of Cambridge’

• S. Meslin **‘Texturation des céramiques supraconductrices  $\text{YBaCuO}$  par la méthode d’infiltration croissance et étude des propriétés physiques’**

Présentation orale, réunion de laboratoire, Liège.

## RESUME

L'oxyde supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) qui possède une température critique de 92 K a éveillé à sa découverte un grand enthousiasme et est la source de nombreux travaux. Grâce à ses bonnes propriétés supraconductrices à la température de l'azote liquide (77 K) il semble être le plus prometteur pour les applications sous champ magnétique. Pour obtenir des densités de courant critique élevées, il est nécessaire de les densifier et d'induire une orientation cristallographique préférentielle.

Ce travail a consisté à élaborer des échantillons plus performants en terme de propriétés supraconductrices. Le procédé conventionnel de texturation induit des fissures et de la porosité dans les échantillons et nécessite l'ajout de dopants pour améliorer ses propriétés. Nous avons étudié un nouveau procédé « infiltration et croissance » ainsi que la mise en forme d'une géométrie originale « à parois minces ». Les caractérisations effectuées sur la microstructure, la texture et les propriétés supraconductrices sont rapportées.

L'optimisation du procédé a consisté à comprendre les mécanismes d'infiltration et de croissance, puis à rechercher la configuration et la composition donnant des échantillons les plus performants. Des densités de courants critiques de l'ordre de  $68 \text{ kA/cm}^2$  en champ propre ont été mesurées à 77 K.

L'étude des échantillons perforés a montré que, grâce aux « trous » artificiels, les microstructures sont exempt de porosité, les échantillons se refroidissent plus rapidement et l'oxygénation est plus rapide et homogène comparé aux matériaux non perforés.

**Mots clés :** *Supraconducteurs à hautes températures, matériaux céramiques, cristaux\*\*croissance, microstructure (physique), texture (cristallographie), courants critiques*

## ABSTRACT

The superconducting oxide  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123), with its critical temperature of 92 K woke up with its discovery a great enthusiasm and continues to be the source of many works. Thanks to its good superconductive properties at the liquid nitrogen temperature (77 K) it seems to be very promising for the applications under magnetic field. In order to obtain higher critical current densities, it is necessary to increase their bulk density and to induce a preferential crystallographic orientation.

This work consisted of elaborating improved samples in term of superconducting properties. The conventional texture process induces cracks and porosities in the samples and requires addition of doping agents in order to improve materials properties. We have studied a new process named "infiltration and growth" as well as an original geometry "with thin walls". The characterizations carried out on this superconducting microstructures, concerning texture and properties are reported.

The optimization of the synthesis process consisted in understanding the mechanisms of infiltration and growth, then to seek the configuration and the composition giving of the most powerful samples. Critical currents densities close to  $68 \text{ kA/cm}^2$  under self field have been measured at 77 K.

The study of the perforated samples showed that, thanks to the artificial "holes", the microstructures are free of porosities and the samples cool more quickly. Concerning the oxygenation process of the samples this take place easier and its more homogeneous, compared to non-perforated pellets.

**Keywords:** *High temperature superconductors, ceramics materials, crystal growth, microstructure, texture (crystallography), critical current*

Discipline : TH 207 Chimie des matériaux

Laboratoire CRISMAT/ENSICAEN , 6 bd du maréchal Juin, 14050 Caen Cedex