



HAL
open science

Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières.

David Grossin

► **To cite this version:**

David Grossin. Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières.. Matériaux. Université de Caen Basse-Normandie, 2006. Français. NNT: . tel-00147635

HAL Id: tel-00147635

<https://theses.hal.science/tel-00147635>

Submitted on 19 May 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

Ecole doctorale SIMEM

Laboratoire CRISMAT / ENSICAEN



THESE

Présentée par

David GROSSIN

Et soutenue

Le 26 Octobre 2006

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Caen

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté du 7 aout 2006)

**Développement du procédé de chauffage micro-ondes
en vue de l'élaboration de céramiques
à propriétés électriques particulières.**

Jury :

Rapporteurs :

M. Lionel ESTEL

Professeur des Universités

LRCP / INSA de Rouen

M. Claude ESLING

Professeur des Universités

LETAM / IUT GMP Metz

Examineurs :

M. Rudi CLOOTS

Professeur, Chargé de Cours

LCIS / Université de Liège (Belgique)

M. Daniel CHATEIGNER

Professeur des Universités

CRISMAT / IUT MP Caen

M. Jacques-Guillaume NOUDEM

Maître de Conférences HDR

CRISMAT / IUT MP Caen

M. Sylvain MARINEL

Maître de Conférences HDR

CRISMAT / Université de Caen

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES	5
1.1. Synthèse et Frittage de céramiques	5
1.1.1. Généralités-Introduction	5
1.1.2. Choix et pesée des précurseurs	6
1.1.3. Mélangeage Broyage.....	6
1.1.4. Synthèse par réaction en phase solide.....	7
1.1.5. Mise en forme	8
1.1.6. Le Frittage.....	9
1.2. BaZrO₃, Zirconate à propriétés diélectriques.	13
1.2.1. Introduction.....	13
1.2.2. Structure cristalline	14
1.2.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques.....	15
1.3. La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, Manganite à propriétés magnéto-résistives.....	19
1.3.1. Structure cristalline	19
1.3.2. Propriétés physiques et phénomènes de magnéto-résistance.....	20
1.4. YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Cuprate à propriétés supraconductrices.	27
1.4.1. La supraconduction	27
1.4.2. Matériaux supraconducteurs YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	34
1.4.3. Texturation	37
1.4.4. Applications	50

CHAPITRE 2 : LES MICRO-ONDES	55
2.1. Généralités sur les Micro-ondes.....	55
2.1.1. Le rayonnement électromagnétique	55
2.1.2. Générateurs micro-ondes	56
2.1.3. Propagation de l'onde	56
2.1.3.1. <i>Equations de Maxwell</i>	56
2.1.3.2. <i>Propagation en espace libre</i>	57
2.1.3.3. <i>Propagation d'une onde plane</i>	59
2.1.3.4. <i>Propagation guidée</i>	60
2.1.4. Appicateurs électromagnétiques	62
2.1.4.1. <i>Principe</i>	62
2.1.4.2. <i>Les cavités surdimensionnées</i>	63
2.1.4.3. <i>Les cavités résonantes</i>	64
2.2. Interactions micro-ondes matière.....	69
2.2.1. Théorie des interactions micro-ondes matière	69
2.2.1.1. <i>Introduction</i>	69
2.2.1.2. <i>Interaction champ électrique matière</i>	69
2.2.1.3. <i>Interaction champ magnétique matière</i>	72
2.2.2. Modélisation et spécificité du chauffage micro-ondes.....	74
2.2.2.1. <i>Les pertes thermiques</i>	74
2.2.2.2. <i>Bilan énergétique</i>	74
2.2.2.3. <i>Stabilité / emballement / rupture thermique</i>	75
2.3. Etat de l'art des procédés micro-ondes appliqués aux céramiques	76
2.3.1. Historique.....	76
2.3.2. Facteurs influençant le chauffage.....	77
2.3.3. Les différents types de chauffage.....	80
2.3.3.1. <i>Chauffage direct</i>	80
2.3.3.2. <i>Chauffage indirect / hybride</i>	80
2.3.4. Contrainte du chauffage micro-ondes	81
2.3.4.1. <i>Mesure de la température</i>	81
2.3.4.2. <i>Normes</i>	83

Chapitre 3 : Synthèse et frittage micro-ondes d'oxydes réfractaires	87
3.1. Introduction.....	87
3.2. Etat de l'art sur la synthèse et le frittage de Manganites par chauffage micro-ondes.....	88
3.2.1. Synthèse micro-ondes de manganites	88
3.2.2. Frittage micro-ondes de manganites	90
3.3. Elaboration par chauffage micro-ondes direct de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	90
3.3.1. Caractérisations des poudres sélectionnées.....	90
3.3.2. Préparation du mélange de poudre précurseur	93
3.3.3. Dispositif micro-ondes et conditions expérimentales	95
3.3.4. Résultat de la synthèse micro-ondes par chauffage direct	96
3.3.5. Discussion sur la synthèse micro-ondes par chauffage direct.....	104
3.3.6. Conclusions.....	106
3.4. Elaboration par chauffage micro-ondes indirect de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.....	107
3.4.1. Conditions expérimentales.....	107
3.4.2. Influence des précurseurs sur la synthèse de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	107
3.4.3. Frittage réactif de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ sans déplacement	109
3.4.4. Résultats et discussions sur le frittage réactif de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ continu	117
3.4.5. Conclusions.....	119
3.5. Utilisation du procédé micro-ondes continu pour le frittage de BaZrO_3.....	120
3.5.1. Introduction.....	120
3.5.2. Conditions expérimentales du frittage de BaZrO_3 continu	120
3.5.3. Résultats et discussions	121
3.5.4. Conclusions sur le frittage de BaZrO_3	123
3.6. Conclusions.....	123
3.7. Références.....	124

Chapitre 4 : Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes	125
4.1. Introduction	125
4.2. Etat de l'art sur la texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par fusion de zone - recristallisation	126
4.2.1. Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes	126
4.2.2. Contrôle de l'orientation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenu par fusion de zone assistée par un germe. ...	127
4.2.3. Analyse de la texture quantitative et Conventions	128
4.3. Texturation de $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes indirect	130
4.3.1. Introduction	130
4.3.2. Synthèse de $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	130
4.3.3. Description des conditions expérimentales	131
4.3.4. Caractérisations des barreaux $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Y}_{\text{Ca}}123$) texturés	132
4.3.5. Caractérisations du barreau composite $\text{Y}123 / \text{Y}_{\text{Ca}}123 / \text{Y}123$ texturé	138
4.3.6. Discussion sur l'influence de la substitution par le Calcium et son effet sur la croissance	140
4.3.7. Conclusion	141
4.4. Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par fusion de zone micro-ondes assistée par un germe	142
4.4.1. Introduction	142
4.4.2. Protocole expérimental	143
4.4.3. Etude de l'interface Germe / Matériau	145
4.4.4. Caractérisation de la texture	147
4.4.5. Mesures des propriétés supraconductrices	152
4.4.6. Conclusions	156
4.5. Application de l'analyse de texture par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) à YBCO	157
4.5.1. Introduction	157
4.5.2. Phénomènes physiques et principes expérimentaux	157
4.5.3. Conditions expérimentales et leurs optimisations	159
4.5.4. Résultats et discussions	170
4.5.5. Conclusions sur l'analyse EBSD	181
4.6. Conclusions	182
CONCLUSION GENERALE	185

INTRODUCTION

L'élaboration de céramiques par chauffage micro-ondes est étudiée depuis une vingtaine d'années au laboratoire CRISMAT (Caen). Les recherches sur ce thème remontent à 1980 avec les travaux de L. Quéméneur sur la clinkérisation de crus de cimenterie par rayonnement Micro-ondes ^[1,2]. De 1985 à 1990 les études se sont orientées d'une part sur le frittage de matériaux diélectriques ^[3,4,5] et d'autre part sur les mécanismes d'interactions micro-ondes / matière ^[6]. En 1990, les premiers essais de frittage micro-ondes d'oxydes semi-métalliques ont été effectués avec succès par M. Aliouat, ^[7]. Néanmoins, les mécanismes d'interaction n'étaient pas clairement définis. Trois ans plus tard, au cours d'une étude sur le frittage et la texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[8,9,10] A. Cherradi mettait en évidence la contribution du champ électrique et magnétique lors du chauffage micro-ondes de céramiques à conductivité électrique non négligeable. A partir de 1998, S. Marinel^[11] a démontré le potentiel du chauffage micro-ondes en poursuivant avec succès le travail sur la texturation des oxydes supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour obtenir très rapidement des échantillons de qualité ^[12], il a développé le premier procédé de chauffage micro-ondes indirect à induction ^[13] en utilisant un suscepteur à base de LaCrO_3 .

Malgré les travaux décrits ci-dessus, la littérature concernant le chauffage micro-ondes ^[14,15,16], bien que vaste, ne concerne que très peu le traitement thermique de matériaux à conductivité électrique non négligeable tels que les oxydes de manganites à magnétorésistance colossale ou encore les cuprates supraconducteurs. Le chauffage micro-ondes est complexe et dépend des propriétés physiques (conductivité électrique, permittivité ...) du matériau à étudier. Il permet d'envisager : (i) des temps d'élaboration très courts, (ii) des températures élevées, et (iii) d'atteindre des gradients thermiques de l'ordre de 200-300°C/cm qui constituent une force motrice pour la formation de la texture. Ceci semble être un bon compromis entre les procédés à très fort (10⁴°C/cm) gradient thermique (fusion de zone par laser, four à image, etc...) et ceux à faible (60°C/cm) gradient (fours conventionnels résistifs, etc...). Mon travail de thèse s'inscrit dans la continuité des recherches antérieures effectuées au laboratoire CRISMAT. L'objectif, est de valoriser le procédé de chauffage

micro-ondes à travers l'élaboration des céramiques fonctionnelles tels que $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui possèdent respectivement des propriétés de « magnétorésistance colossale » et supraconductrices intéressantes.

Concernant l'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, l'enjeu est de densifier ce matériau, ce qui requiert de très hautes températures ($>1600^\circ\text{C}$). Or, le frittage micro-ondes d'oxydes possédant une conductivité élevée n'avait été réalisé jusqu'à présent que sur des matériaux frittant à des températures proches de 1000°C . Les procédés micro-ondes (direct / indirect) devraient nous permettre d'atteindre des températures élevées afin de fritter convenablement et rapidement le matériau. L'effet des conditions de synthèses et les propriétés de ce matériau sont discutés. La comparaison entre les échantillons synthétisés par la voie conventionnelle et le procédé micro-ondes est également étudiée.

L'oxyde supraconducteur ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) requiert des conditions de synthèse particulières. En effet, pour obtenir des propriétés suffisantes en vue d'applications, il est nécessaire de le texturer. Une orientation cristallographique préférentielle des grains est possible grâce à l'étape de texturation qui permet d'optimiser les densités de courant critique favorables à l'utilisation des massifs supraconducteurs. Cette texturation n'est pas encore totalement maîtrisée par la technique dite de « Fusion de Zone ». La densité de courant critique de ces échantillons reste toutefois limitée du fait de la désorientation des plans (\bar{a}, \bar{b}) par rapport à l'axe du barreau, qui est comprise entre 30 et 70° . Techniquement, ce procédé consiste à déplacer un échantillon à travers un gradient thermique imposant une fusion partielle du matériau. Le déplacement lent (quelque mm/h) de l'échantillon va conduire à sa recristallisation contrôlée. L'utilisation du procédé micro-ondes par rapport au procédé conventionnel permet de fabriquer plus rapidement le matériau grâce à une mise en température rapide et aux gradients de température élevés. L'objectif recherché est donc d'obtenir des échantillons correctement orientés en effectuant des substitutions chimiques (yttrium par le calcium) ou en combinant le procédé de fusion-recristallisation à partir d'un germe au chauffage micro-ondes.

D'autres types de matériaux oxydes, par exemple BaZrO_3 ont été étudiés, le critère essentiel étant de valoriser le procédé de chauffage micro-ondes à travers les différentes étapes menant à l'élaboration de céramiques fonctionnelles.

Ce manuscrit est élaboré de la façon suivante :

Le premier chapitre présente les généralités sur le frittage ainsi que les matériaux oxydes étudiés au cours de cette thèse : les cuprates supraconducteurs du système $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, les manganites à "magnétorésistance colossale" du système $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ et le matériau diélectrique BaZrO_3 .

Le deuxième chapitre décrit le rayonnement micro-ondes et les mécanismes d'interactions avec la matière. La mise en œuvre, le développement ainsi que les contraintes du procédé micro-ondes sont également abordés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la synthèse et du frittage de céramiques réfractaires par procédé micro-ondes. Dans un premier temps, l'oxyde $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ a été élaboré par le procédé micro-ondes direct et indirect tout en s'attachant à déterminer le mécanisme de chauffage. Dans une seconde partie, le chauffage indirect optimisé a été exploité pour fritter le composé BaZrO_3 afin de valoriser le procédé développé.

Le contrôle de l'orientation lors de la texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par le procédé micro-ondes a fait l'objet du dernier chapitre. La première partie porte sur l'effet de substitution de l'yttrium par le calcium sur l'orientation. La modification des caractéristiques physico-chimiques de l'interface de croissance par le dopage en Calcium s'est révélée très prononcée. En particulier, une orientation des plans (\vec{a}, \vec{b}) parallèle à l'axe du barreau a été obtenue de façon systématique par dopage, ouvrant des perspectives très intéressantes quant à la potentialité de tels échantillons pour les applications. Dans la deuxième partie, le chauffage micro-ondes associé à la recristallisation assistée par germe a été développé pour permettre un meilleur contrôle de l'orientation des plans cristallographiques (\vec{a}, \vec{b}) . La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'optimisation et à la caractérisation de la texture par différentes techniques : l'EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés), diffraction aux neutrons, ainsi que la relation texture/microstructure et propriétés physico-chimiques.

- ¹ L. Quéméneur, J. Choisnet and B. Raveau, *Mater. Chem. Phys.* 8 (1983), 293
- ² L. Quéméneur, J. Choisnet, B. Raveau, J.M. Thiebaut and G. Roussy *J. Am. Ceram. Soc.* 66 12 (1983), 855
- ³ M. Aliouat, L. Mazo, G. Desgardin, B. Raveau *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2515.
- ⁴ G. Desgardin, L. Mazo., L. Quemeneur, B. Raveau, *J. Phys.* 47 (1986) 397
- ⁵ M. Aliouat, L. Mazo, G. Desgardin and B. Raveau *J. Phys.* 5 (1987) 328
- ⁶ G. Desgardin, M. Aliouat, L. Mazo, B. Raveau *Revue Générale d'Electricité* 5 (1988) 33
- ⁷ M. Aliouat, L. Mazo, G. Desgardin and B. Raveau *Materials Chemistry and Physics* 26 (1990) 109
- ⁸ A. Cherradi, G. Desgardin, L. Mazo and B. Raveau *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 799
- ⁹ A. Cherradi, G. Desgardin, J. Provost and B. Raveau "Electric and Magnetic field contributions to the microwave sintering of ceramics. "Electroceramics IV, Proc. 4th Int. Conf. on Electronic 1994 Editor: Wasner R, Hoffmann S, Bonnenberg D, Hoffmann C *Ceramics and Applications vol II (Aachen University of Technology)* pp 1219–1224
- ¹⁰ A. Cherradi, G. Desgardin and B. Raveau *Physica C: Superconductivity* 235-240 (1994) 3409
- ¹¹ S. Marinel, G. Desgardin *Adv. Mater.* 10 (1998) 1448.
- ¹² S. Marinel, D. Bourgault, O. Belmont, A. Sotelo and G. Desgardin *Physica C: Superconductivity* 315 (1999) 205
- ¹³ S. Marinel, G. Desgardin *Adv. Mater.* 10 (1998) 1448.
- ¹⁴ W. H. Sutton, *Ceramic Bulletin*, 68 (1989) 376
- ¹⁵ D.K. Agrawal, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 3 (1998) 480
- ¹⁶ K.J. Rao, B. Vaidhyathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan *Chem. Mater.* 11 (1999) 882

Chapitre 1 : Généralités

1.1. Synthèse et Frittage de céramiques

1.1.1. Généralités-Introduction

Les différentes étapes de fabrication d'un composant céramique sont résumées à la Figure 1-1. Chacune de ces étapes sera détaillée dans la suite de ce chapitre.

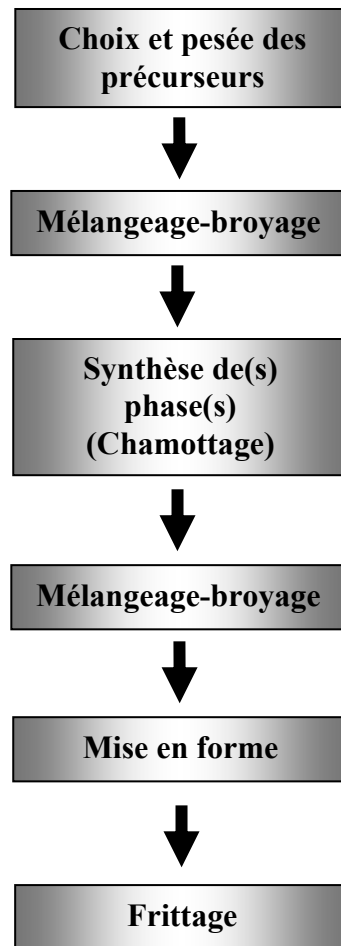


Figure 1-1 : Etapes de fabrication d'un composant céramique.

Il convient de donner une définition de ce que l'on cherche à obtenir à la fin de ces étapes d'élaboration :

« Une céramique peut être définie comme un matériau inorganique polycristallin dont la structure est composée de grains liés les uns aux autres par des joints de grains. »

1.1.2. Choix et pesée des précurseurs

A l'origine des céramiques modernes se trouvent un/(des) précurseur(s) pulvérulent(s). Cette poudre, majoritairement constituée d'oxydes, d'hydroxydes et de carbonates, est caractérisée par sa composition (nature chimique, impuretés, défauts, ...), les propriétés de surface qui en découlent, la taille et la forme de ses grains, la répartition granulométrique, proportion d'agglomérats, ... chaque précurseur est ensuite pesé en tenant compte de ses pertes au feu, selon les proportions stœchiométriques de la composition recherchée.

1.1.3. Mélangeage Broyage

Le mélangeage-broyage des poudres est une phase essentielle du cycle de fabrication d'un matériau céramique. En effet, cette étape combine une désagglomération puis un mélange intime des différentes poudres, à un broyage permettant d'obtenir une distribution granulométrique étroite et centrée sur une valeur de diamètre moyen inférieure au micron. Plusieurs dispositifs permettent de réaliser cette étape parmi lesquels : le procédé par attritor et le procédé à broyeur planétaire (pulvérisette).

1.1.3.1. Broyage par attrition

L'attrition est une méthode de broyage qui utilise des petites billes très dures et de petit diamètre (de l'ordre du millimètre). Les billes sont mises en rotation avec la poudre à broyer en milieu humide. Les produits s'homogénéisent par convection et des forces d'écrasement et de cisaillement réduisent la taille des grains de poudre jusqu'à obtention d'une granulométrie faible et homogène. Cette méthode de broyage met en jeu des énergies conséquentes^[1,2,3], ce qui fait que l'attrition est l'une des méthodes de broyage les plus efficaces par comparaison aux méthodes conventionnelles utilisant des billes de taille supérieure (comme la pulvérisette par exemple). De plus, des tailles de grains submicroniques sont atteintes en utilisant des durées d'expérimentation très réduites. Il convient toutefois d'être prudent en contrôlant la pollution qui est susceptible d'intervenir lors de cette étape de fabrication

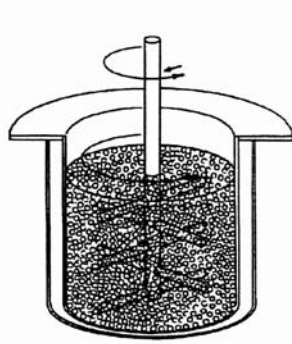


Figure 1-2 : Schéma d'un attritor de laboratoire



Figure 1-3 : Pulvérisette et son bol en agate

La Figure 1-2, est constituée d'un bol en téflon dans lequel est placé le mélange poudre/liquide, appelé barbotine, ainsi que les billes (généralement en zircone). Le contenu est mis en mouvement grâce à un bras mélangeur constitué d'un axe vertical muni de bras, (lui-même recouvert de téflon pour éviter toute pollution métallique), animé d'un mouvement de rotation assuré par un moteur.

1.1.3.2. Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire, encore appelé la pulvérisette, (Figure 1-3) permet de mélanger des produits aussi bien à sec, qu'en milieu humide. Le mélange est introduit dans un bol en agate avec des billes en agate ayant la même fonction que les billes de l'attritor (paragraphe précédent). Le mouvement est de type semi-planétaire si le bol est solidaire du socle sur lequel il est placé ou planétaire dans le cas où le bol peut tourner sur lui-même sur le socle. Cette technique permet une réduction plus grossière de la taille des grains comparée au cas de l'attritor. La granulométrie de la poudre obtenue après cette opération est de l'ordre du micron.

1.1.4. Synthèse par réaction en phase solide

Dans cette partie nous allons décrire les synthèses par réaction en phase solide utilisées pour élaborer des échantillons dans le cadre de cette thèse. Après l'étape de mélangeage broyage (décrit dans le paragraphe 1.1.3), la poudre résultante est soumise à un cycle thermique appelé chamottage. Le chamottage consiste en la réaction totale ou partielle en phase solide des précurseurs après décomposition des carbonates et hydroxydes.

Le départ de CO_2 et H_2O est d'autant plus aisé que la réaction s'effectue sur une poudre et non sur des échantillons déjà mis en forme où un emprisonnement des gaz serait à l'origine d'une plus grande porosité fermée. À la fin du chamottage, une nouvelle étape de mélangeage-broyage est souvent effectuée avant la mise en forme.

D'autres méthodes de synthèses existent. Elles visent généralement à obtenir des poudres fines, réactives et homogènes. Par exemple, pour la synthèse dite de coprécipitation, une solution des différents cations est dans un premier temps préparée ; ensuite, une phase solide est formée soit par précipitation, soit par évaporation ou extraction du solvant. On peut aussi citer les synthèses par spray-pyrolysis, spray-dryer, où une solution de précurseurs est atomisée. Ces derniers procédés d'atomisation nécessitent beaucoup de réglages et leur optimisation s'avère difficile.

1.1.5. Mise en forme

Généralement un liant organique est ajouté à la poudre avant le pressage. Ce liant organique permet d'améliorer la coulabilité de la poudre lors du pressage et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule. La mise en forme des échantillons destinés à être frittés se fait par l'application d'une pression soit uni-axiale, soit isostatique :

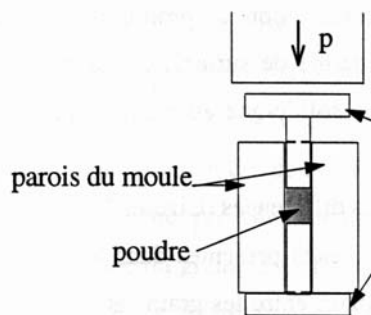


Figure 1-4 : Schéma d'un moule de pressage uni-axial

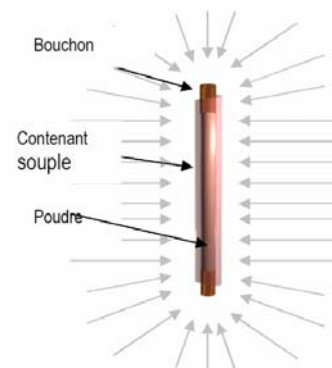


Figure 1-5 : Mise en forme par pressage isostatique ; pression isotrope

Dans le cas de la pression uni-axiale (Figure 1-4), la poudre, introduite dans un moule rigide en acier, est soumise à une pression constante exercée par l'intermédiaire d'un piston mobile. Les moules classiquement utilisés sont adaptés à la fabrication d'échantillons cylindriques ou parallélépipédiques.

La mise en forme par pression isostatique (Figure 1-5) se fait quant à elle par application d'une charge strictement isotrope transmise par l'intermédiaire d'un liquide oléique sur un contenant souple renfermant la poudre. Cette seconde méthode permet généralement d'obtenir de meilleures compacités.

1.1.6. Le Frittage

1.1.6.1. Définitions

Il est difficile de donner une définition du frittage faisant l'unanimité. Nous proposons deux définitions du frittage reportées dans la littérature :

- G. Cizeron ^[4] de l'Institut de céramique français donne une définition du frittage:

« Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »

- J.-M. Haussonne dans son article « Céramiques pour composants Electroniques »^[5] donne une définition proposée lors d'une série de conférences prononcées en 1968 à l'Institut de Céramique Française et à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres :

« Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ».

Ces définitions peuvent généralement se résumer ainsi : le frittage est la consolidation obtenue par l'apport d'énergie à un matériau, sans fusion d'au moins l'un des constituants, dans le but de minimiser l'énergie du système. (L'apport d'énergie peut être par exemple thermique, mécanique . . .)

A la lecture des différentes définitions, on remarque que deux types de frittage existent : (i) le « frittage en phase solide » si tous ces constituants restent en phase solide et (ii) le

« frittage en phase liquide » si au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'un au moins des constituants reste en phase solide.

1.1.6.2. Frittage en phase solide

Les étapes de frittage sont :

(1) L'étape initiale où les particules restent distinctes (identifiables, pas de grossissement) mais se lient entre elles. Le cou qui les relie croît jusqu'à une taille avoisinant 20% de leur rayon formant ainsi les joints de grains (Figure 1-6). Ce stade est en général associé à un faible retrait de quelques pour-cents.

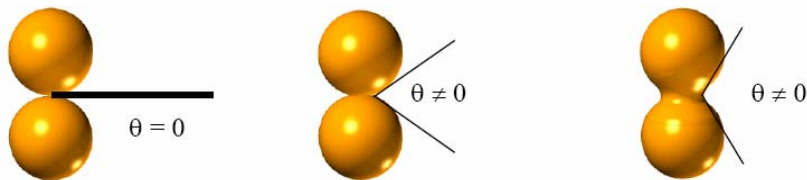


Figure 1-6 : Le stade initial du frittage en phase solide (évolution au cours du temps)

(2) L'étape intermédiaire de frittage débute dès lors que les grains commencent à grossir et que l'angle d'équilibre est atteint. Cette étape consiste en l'apparition d'un réseau tridimensionnel de particules soudées, en un retrait des pores et une élimination de la porosité ouverte. Elle se termine dès lors que les canaux poreux se fragmentent en îlots isolés les uns des autres. Typiquement, ce stade permet d'atteindre des densités relatives de l'ordre de 90-95%.

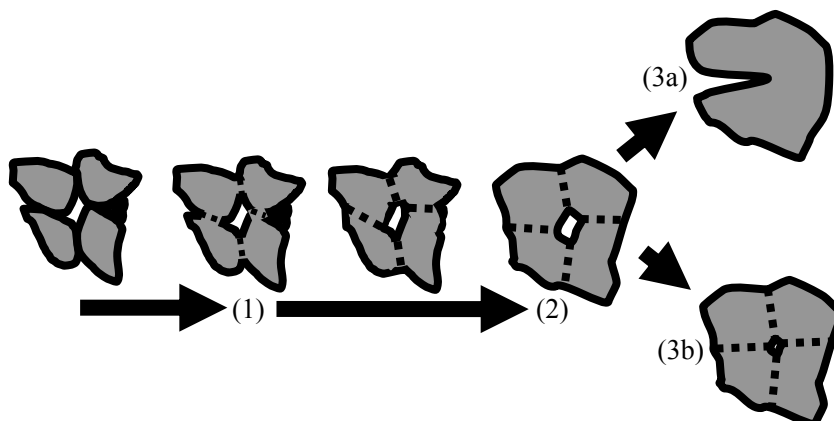


Figure 1-7 : Etapes de la transformation progressive d'un agglomérat de grains en un produit fritté

(3) L'étape finale commence quand la structure se compose de particules plus ou moins polyédriques soudées et d'une porosité fermée. Ce stade peut faire évoluer le compact

vers deux structures types traduisant la compétition entre la densification et la croissance granulaire :

- (a) Si la croissance granulaire est exagérée, elle se fait au détriment de l'élimination de la porosité. Dans ce cas apparaît une microstructure avec de grosses particules présentant une fine porosité interne, témoignant de l'absorption de la porosité résiduelle par les grains.
- (b) Dans le second cas, les îlots isolés de porosité résiduelle coalescent et se concentrent aux joints de grains multiples.

1.1.6.3. Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide implique la présence d'au moins deux constituants dont l'un est susceptible de fondre ou la présence d'un eutectique. L'intérêt principal de ce type de frittage réside dans le fait que la phase liquide, choisie, fond à une température inférieure à la température de densification en phase solide facilitant la réorganisation du compact et sa consolidation. Généralement on distingue trois grandes étapes : le réarrangement, la dissolution-précipitation, et l'évolution microstructurale. Chacune de ces étapes sera succinctement décrite dans ce paragraphe.

(1) Le réarrangement est provoqué par la fusion d'au moins l'un des constituants. Cette fusion a pour effet direct d'induire le glissement des particules les unes sur les autres, entraînant ainsi un retrait rapide. Dans le cas simple d'un système binaire, la phase liquide est caractérisée par :

- La fusion d'un des constituants lorsque la température est suffisamment élevée.
- Un eutectique : La Création de l'eutectique est réalisé en plusieurs stades (Figure 1-8) :
 - (a) au début du frittage, des particules de composition différente sont juxtaposées
 - (b) les diffusions en phase solide permises par la montée en température créent des zones de composition eutectique qui fondent.
 - (c) le liquide s'homogénéise et s'étend. (en vert la zone fondue de composition eutectique)

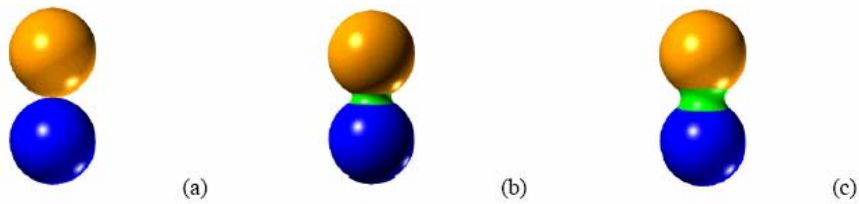


Figure 1-8 : Frittage en phase liquide dans un système à point eutectique.

(2) L'étape de dissolution-précipitation aussi appelée écoulement visqueux dans les céramiques. Le solide étant en compression aux points de contact, sa solubilité dans le liquide y est accrue. Il en résulte, au niveau des contacts, une dissolution du solide qui diffuse dans le liquide vers les surfaces libres pour y précipiter. Cette étape est du point de vue cinétique limitée par des processus chimiques et diffusionnels.

(3) Le dernier stade est celui de l'évolution microstructurale dominée par la croissance des grains. La diminution de l'énergie interfaciale solide-liquide est le moteur de cette étape qui peut être décrite par deux processus essentiellement:

- l'absorption des petites particules par de plus grosses par mécanisme de dissolution-précipitation
- la coalescence par fusion de particules.

Ces processus contribuent également à l'élimination de la porosité résiduelle par accommodation de forme et aplatissement des contacts.

1.1.6.4. Facteurs influençant la frittabilité

Le frittage peut être influencé de façon notable par plusieurs paramètres qu'il convient donc de choisir de façon judicieuse:

- La granulométrie de la poudre : le frittage sera d'autant plus rapide que celle-ci sera petite.
- La température : la diffusion en volume, capitale pour la densification sera favorisée par une élévation de température.
- Le temps du palier : la durée du palier de frittage aura une influence sur la porosité résiduelle de l'échantillon, mais pourra engendrer une porosité secondaire si celle-ci est trop longue.
- L'atmosphère : ce paramètre est important puisqu'il a un rôle généralement non négligeable sur la stœchiométrie des phases.

1.2. $BaZrO_3$, Zirconate à propriétés diélectriques.

1.2.1. Introduction

Par définition, est considéré comme diélectrique tout matériau qui s'oppose au passage du courant électrique. Celui-ci est caractérisé par une résistivité (ρ) très élevée. Par conséquent, c'est un matériau dont les charges électriques sont localisées et ne peuvent subir que de très faibles déplacements par rapport à leur position d'équilibre. C'est une substance dont chaque élément de volume possède, ou est susceptible d'acquérir, sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire. C'est le phénomène de polarisation. Le vecteur polarisation \mathbf{P} est d'ailleurs défini comme étant le moment dipolaire par unité de volume.

Il existe différentes classes de diélectriques (Figure 1-9). En effet, certains matériaux sont polarisables uniquement par un champ électrique, mais d'autres peuvent l'être sous l'effet de contraintes différentes.

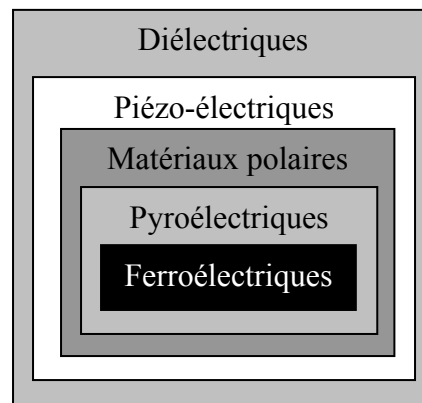


Figure 1-9 : Classification des diélectriques

On distingue ainsi les matériaux diélectriques piézoélectriques qui peuvent être polarisés par application d'une contrainte mécanique ^[6]. On peut citer par exemple le $Pb(ZrTi)O_3$, communément appelé PZT, composé le plus étudié ^[7,8]. De plus, il est intéressant de noter que certains de ces piézoélectriques présentent une polarisation permanente spontanée : ce sont des matériaux polaires.

Une autre famille de diélectriques rassemble les matériaux qui peuvent être polarisés sous l'effet d'une source de chaleur. Une centaine de ces matériaux appelés pyroélectriques sont répertoriés aujourd'hui dont le plus courant est la pérovskite BaTiO_3 ^[9]. Enfin, il existe aussi une autre famille dite « ferroélectriques ». Sous l'application d'un champ électrique, la direction et l'intensité de la polarisation peuvent être changées de façon réversible.

Nous nous attacherons à considérer uniquement l'action d'un champ électrique extérieur dans la suite de ce chapitre.

1.2.2. Structure cristalline

Les oxydes de formule ABO_3 de la famille des pérovskites présentent un arrangement des atomes décrit pour le minéral « pérovskite » CaTiO_3 ^[10]. Il s'agit d'un réseau tridimensionnel d'octaèdre TiO_6 joints par les sommets ménageant des cavités dodécaédriques dans lesquelles se situent les cations $\text{Ca}^{\text{II}+}$. La structure idéale ABO_3 est caractérisée par une maille cubique avec un paramètre $a \approx 4\text{Å}$. Les atomes A sont au sommet du cube (coordination 12), les atomes B au centre du cube (coordination 6) et les oxygènes au centre des faces. La structure idéale étant basée sur un groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, les positions cristallographiques des atomes dans la maille sont :

Groupe d'espace : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)

A en position $1a$: 0 0 0

B en position $1b$: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

O en position $3c$: $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

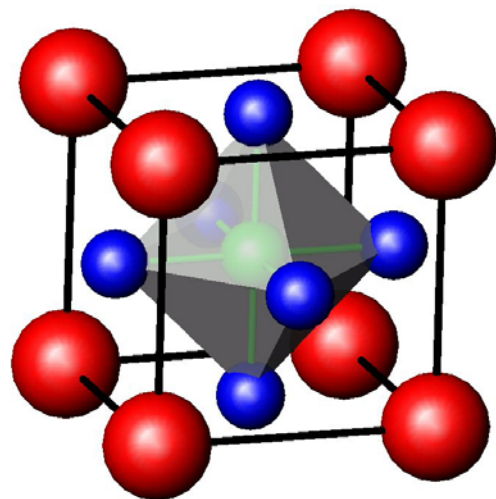


Figure 1-10 : Structure ABO_3 de type pérovskite

La structure cristallographique de BaZrO_3 ^[11] est proche de celle de CaTiO_3 , les cations $\text{Ca}^{\text{II}+}$ et $\text{Ti}^{\text{IV}+}$ sont remplacés par les cations $\text{Ba}^{\text{II}+}$ et $\text{Zr}^{\text{IV}+}$. Le groupe d'espace est identique, cependant, le paramètre de maille est plus grand $a \approx 4.19 \text{Å}$ ^[12].

1.2.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

Nombreux sont les paramètres permettant de caractériser les matériaux diélectriques. Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à certains de ces paramètres pour caractériser nos matériaux : la permittivité relative, les pertes diélectriques et la résistivité d'isolement.

1.2.3.1. La permittivité relative

La permittivité relative notée ϵ_r également appelée constante diélectrique est une propriété intrinsèque au matériau. Sa valeur dépend des facteurs tels que la température ou la fréquence. La permittivité est due aux phénomènes de polarisation du dipôle électrique. Contrairement aux métaux, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit un déplacement des charges négatives et des charges positives en sens inverse, les unes par rapport aux autres. Ce déplacement se traduit à l'échelle macroscopique par l'apparition d'une polarisation qui est en fait la résultante des moments dipolaires induits par le déplacement de chacune des charges.

D'un point de vue microscopique, la polarisation du dipôle est due à la contribution de plusieurs mécanismes auxquels sont associés des polarisabilités différentes^[13] :

- ✓ La polarisation d'orientation, aussi appelée polarisation de Debye, qui est due à l'orientation des dipôles permanents dans le champ électrique. Celle-ci apparaît dans des matériaux composés de moments électriques permanents plus ou moins libres de changer d'orientation dans le champ ;
- ✓ La polarisation ionique qui est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre dans le réseau cristallin ;
- ✓ La polarisation électronique qui provient de la déformation du nuage électronique des atomes. Cette contribution est prépondérante dans le domaine optique puisque c'est le seul domaine où la relation de Maxwell $n = \sqrt{\epsilon_r}$ est vérifiée. En effet, à haute fréquence les contributions ioniques et dipolaires sont faibles à cause de l'inertie des ions ;
- ✓ La polarisation interfaciale qui s'observe uniquement dans des matériaux hétérogènes.

Si nous considérons le cas d'un condensateur, la valeur de cette constante diélectrique sera déterminante puisque la capacité de celui-ci sera dictée d'une part par la valeur de la permittivité du matériau diélectrique dont il est constitué et d'autre part par sa géométrie, selon la relation :

$$C = \frac{\varepsilon \times S}{e}$$

Avec : $\varepsilon = \varepsilon_r \times \varepsilon_0$

C : capacité du condensateur
 S : surface des électrodes
 e : l'épaisseur du diélectrique.
 ε : permittivité
 ε_r : permittivité relative
 ε_0 : permittivité du vide

1.2.3.2. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [14,15]. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (Figure 1-11). Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

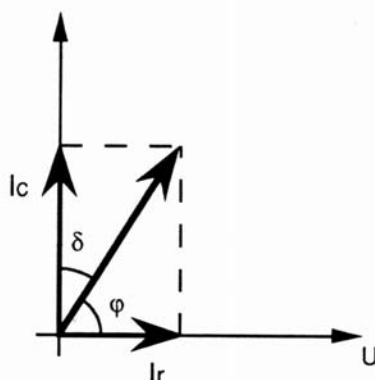


Figure 1-11 : Diagramme de Fresnel

Lorsqu'une tension alternative $U=U_0.\cos(\omega t)$ est appliquée aux bornes d'un condensateur, le circuit est alors traversé par un courant d'intensité $I=I_0.\cos(\omega t+\varphi)$. L'énergie qui est dissipée dans le condensateur est de la forme $U.I.\cos\varphi$. Si l'on considère un condensateur parfait, l'angle φ est égal à 90° , d'où $\cos\varphi=0$, et l'énergie dissipée par celui-ci est nulle. L'angle φ , ou $\cos\varphi$, caractérise donc les pertes subies dans le condensateur. Dans le domaine de l'électronique, φ est très proche de $\pi/2$ et l'habitude a été prise de représenter les pertes par le complément de l'angle φ noté δ .

Les pertes diélectriques d'un condensateur sont donc caractérisées par la tangente de l'angle des pertes δ . Si les pertes sont très faibles (cas le plus fréquent rencontré en électronique), on

peut appliquer l'approximation $\tan \delta \approx \cos \varphi$. En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'ohm, la tangente de l'angle des pertes s'exprime par la relation :

$$\tan \delta = \frac{I_r}{I_c} = \frac{R}{X}$$

δ l'angle des pertes R la résistance du composant X la réactance du composant
--

Dans le cas idéal, $R=0$. Cette relation générale permet de définir la grandeur $\tan \delta$. Les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté Q , est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q = \frac{1}{\tan \delta}$$

Ce facteur de surtension est surtout utilisé pour la caractérisation des résonateurs ^[16] hyperfréquence. On définit ainsi le facteur de mérite $Q.f$ qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de résonance. Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence de résonance, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelle que soit la fréquence^[17]. En pratique, $Q.f$ est constant pour des fréquences supérieures à 5 GHz.

1.2.3.3. La résistivité d'isolement

La résistivité d'isolement ρ_i est le deuxième paramètre avec $\tan \delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique ^[18]. Idéalement, elle devra être infinie pour qu'un courant dit de fuite ne puisse circuler dans le matériau. Ce cas limite, qui n'est bien sûr jamais rencontré dans les matériaux réels, correspondrait à un isolant parfait, exempt de tout défaut. Dans un tel cas, la largeur de la bande interdite serait infinie pour éviter la circulation de courants par effet tunnel.

Cette grandeur traduit donc une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité ionique et électrique. La résistance d'isolement dépend de la température, qui contribue à augmenter la mobilité et la concentration des porteurs de charges, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau. Des facteurs techniques peuvent également modifier ce paramètre, comme le taux d'hygrométrie ^[19], les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de

bord. La résistivité électrique ρ_i est déduite directement de la valeur de la résistance R_i par la relation :

$$R_i = \rho_i \frac{e}{S}$$

R_i : résistance d'isolement
 ρ_i : résistivité d'isolement
 e : épaisseur du diélectrique
 S : la surface de l'électrode.

Les valeurs de résistivité des isolants typiquement utilisés dans industrie électronique sont supérieures à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Les valeurs considérées comme très performantes sont de l'ordre de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$.

1.3. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, Manganite à propriétés magnéto-résistives.

1.3.1. Structure cristalline

La solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ présente plusieurs groupes d'espaces suivant le taux de strontium. Certains composés sont couramment étudiés : $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ est présenté dans la littérature avec une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$ ^[20,21,22], $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ est soit donné avec un groupe d'espace $P2/c$ ^[23,24] (monoclinique) soit ayant un groupe $R\bar{3}c$ ^[25,26] tout comme le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ^[25,27].

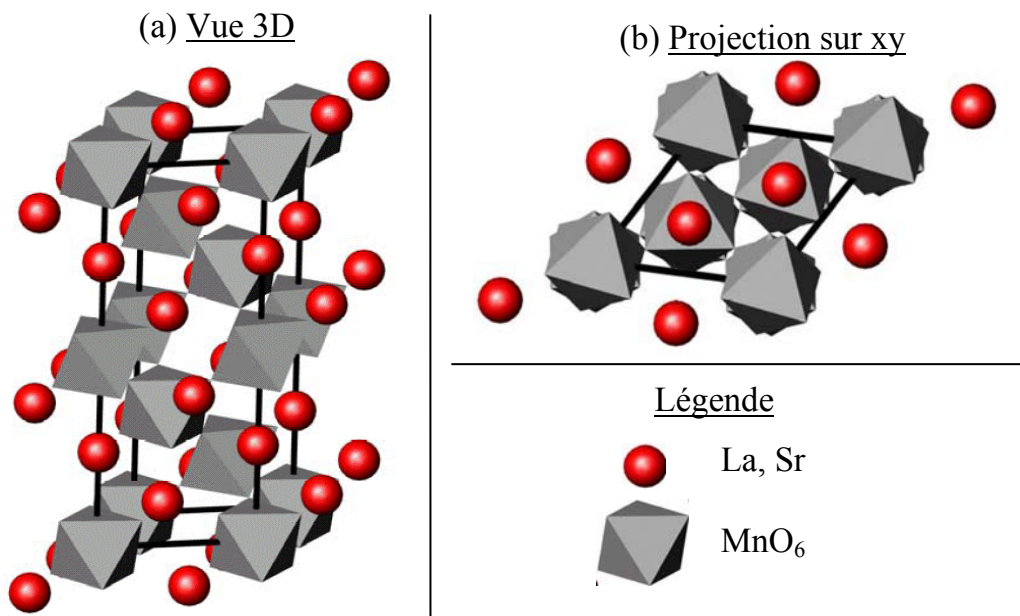


Figure 1-12 : Structure cristallographique de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

<u>Paramètres structuraux</u>	<u>Positions atomiques</u>		
Groupe d'espace : $R\bar{3}c$	La/Sr (0.8/0.2)	Mn	O
a (Å) : 5.5172	Site 6a	Site 6b	Site 18e
b (Å) : 5.5172	x 0	x 0	x 0.543
c (Å) : 13.3590	y 0	y 0	y 0.543
Masse volumique : 6.40 g.cm ⁻³	z 0.75	z 0	z 0.25

Toutes ces structures dérivent de la structure pérovskite plus ou moins déformée. En effet, les octaèdres peuvent subir de multiples déformations comme, des rotations, des contractions, des étirements, des tilts, etc. La Figure 1-13 permet de comparer la structure pérovskite non déformée d'une part et la structure du composé $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ d'autre part. Ces déformations vont engendrer des modifications de propriétés qui seront discutées dans les paragraphes suivants.

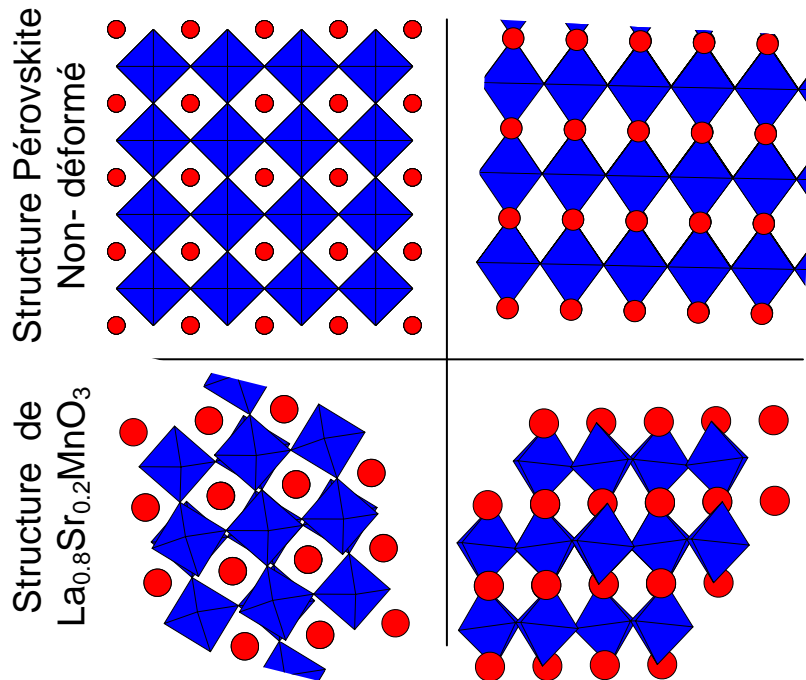


Figure 1-13 : Comparaison entre la structure perovskite, et la structure de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

1.3.2. Propriétés physiques et phénomènes de magnétorésistance

1.3.2.1. Propriétés magnétiques

Il existe plusieurs états magnétiques, parmi ceux-ci les états ferromagnétiques (noté FM), Antiferromagnétiques (AFM) et Paramagnétiques (PM), dont les arrangements de spins sont les suivants :

Ferromagnétisme	Antiferromagnétisme	Paramagnétisme

Figure 1-14 : Les différents états magnétiques

Le Ferromagnétisme (FM): Les moments magnétiques sont orientés parallèlement et dans la même direction. Un cristal ferromagnétique possède un moment magnétique spontané à basse température.

L'antiferromagnétisme (AFM): Un cristal antiferromagnétique possède des moments magnétiques disposés parallèlement mais orientés dans des directions opposées. Différents types d'antiferromagnétisme peuvent être observés suivant la distribution des spins dans l'espace. Dans un cristal antiferromagnétique l'aimantation spontanée est nulle.

Le paramagnétisme (PM): Dans un cristal paramagnétique les moments sont disposés aléatoirement, l'aimantation spontanée est nulle

1.3.2.2. Transition entre les différents états magnétiques

Transition ferro-paramagnétique : Lorsque la température diminue, la phase PM devient FM à la température de Curie (T_C), La Figure 1-15 illustre une transition ferro-paramagnétique. On peut y noter qu'au-delà de la température de Curie ($T > T_C$), l'aimantation spontanée devient nulle.

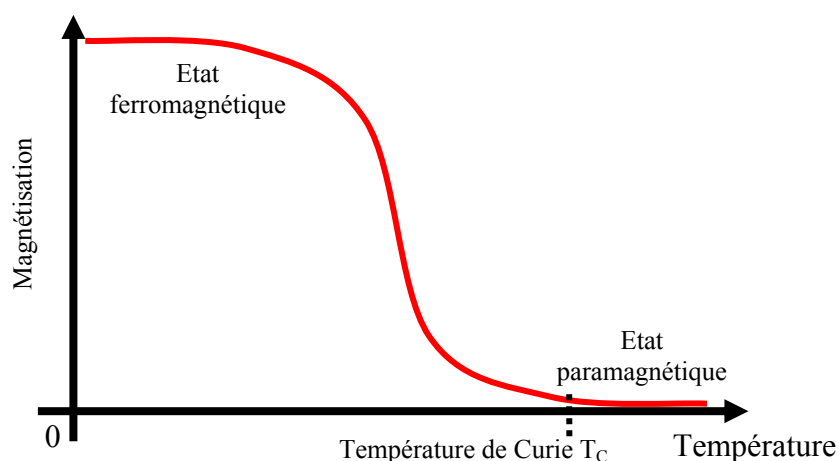


Figure 1-15 : Illustration d'une transition ferro-paramagnétique

Transition antiferro-paramagnétique / antiferro-ferromagnétique : La température de Néel marque l'apparition de l'état antiferromagnétique. Lorsque la température diminue, la phase PM peut devenir AF c'est le cas du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[28], la phase PM peut également devenir FM avant de devenir AFM, c'est le cas du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[28] (Figure 1-16).

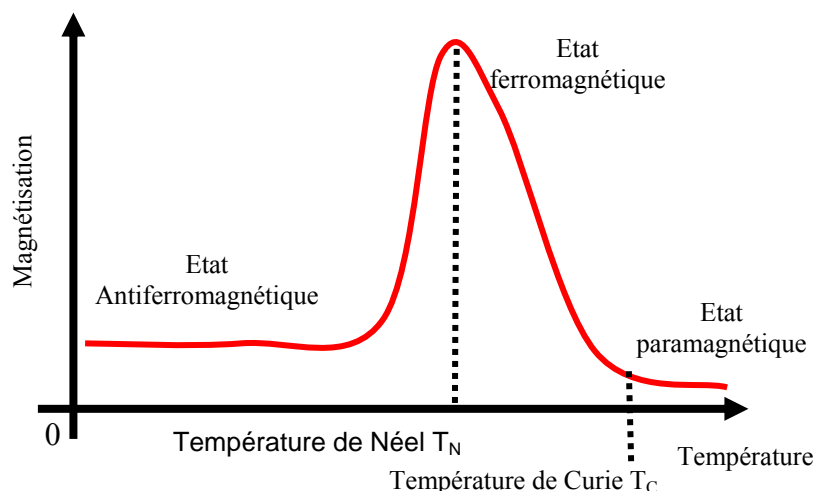


Figure 1-16 : illustration d'une transition antiferro-ferro-paramagnétique

1.3.2.3. Les interactions magnétiques de super-échange

A basse température $T < T_C$, les composés du système $(TR)MnO_3$ ($TR =$ terre rare) peuvent être caractérisés par deux types d'interactions de super-échange, ferromagnétiques où les spins sont orientés parallèlement, et antiferromagnétique où les spins sont orientés anti-parallèlement. Les interactions de super-échange entre cation-anion sont faibles, par contre les interactions cation-anion-cation sont considérables. On étudiera donc surtout le modèle de super-échange cation-anion-cation : Les règles de Goodenough-Kanamori et la théorie du double échange.

1.3.2.3.1. Les règles de Goodenough-Kanamori :

Les règles de Goodenough-Kanamori ^[29] décrivent le modèle de super-échange, cation-anion-cation, elles permettent de déduire les types d'interactions entre atomes d'un même cristal. Le tableau (Tableau 1-1 récapitule ces règles : elles sont satisfaites pour un angle cation-anion-cation (B-O-B) égal à 180° .

Configuration	Couplage	Cas du Mn ^{Y+} -O-Mn ^{Y+}
B-O-B	Couplage antiferromagnétique FORT	Mn ^{III+} -O ^{II-} -Mn ^{III+}
B'-O-B'	Couplage antiferromagnétique FAIBLE	Mn ^{IV+} -O ^{II-} -Mn ^{IV+}
B-O-B'	Couplage ferromagnétique FAIBLE	Mn ^{III+} -O ^{II-} -Mn ^{IV+}

Formalisme utilisé :

B (cas du Mn^{III+}) : est un cation dont les orbitales t_{2g} sont à demi-remplies et dont une orbitale e_g à demi-remplie est dirigée vers l'anion O.

B' (cas du Mn^{IV+}) : est un cation dont les orbitales t_{2g} sont à demi-remplies et dont une orbitale e_g vide est dirigée vers l'anion O.

O (cas du O^{II-}) : est un anion dont les orbitals P_σ remplies sont perpendiculaires aux orbitales t_{2g} – les orbitales p_π ne sont pas prise en compte.

Un électron peut migrer d'un site B ou B' à un site B' ou B via l'anion O

Tableau 1-1 : Interaction de super-échange à 180° - règle de Goodenough - Kanamori

1.3.2.3.2. La théorie du double échange :

Zener^[30] propose une explication de ce mécanisme. il considère le passage simultané d'un électron de B(Mn^{III+}) vers O^{II-} et de O^{II-} vers B' (Mn^{IV+}) : d'où le nom de double échange (Figure 1-17).

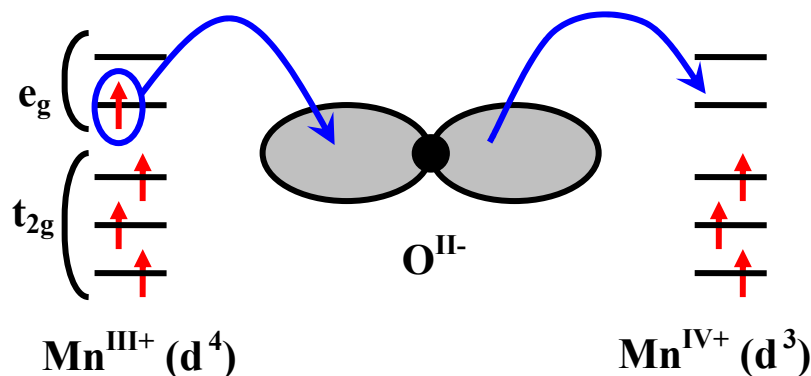


Figure 1-17 : La théorie du double échange

Les conditions optimales du double échange sont respectées pour un angle Mn^{III+}-O^{II-}-Mn^{IV+} de 180°. Ce Mécanisme permet également de relier l'augmentation de la conductivité à un couplage ferromagnétique des spins des deux ions Mn^{III+} et Mn^{IV+} : l'énergie du système est minimisée lorsque les spins des deux ions sont parallèles, le couplage ferromagnétique favorise donc le double échange et par conséquent la délocalisation électronique. Dans ces conditions on peut noter une augmentation de la conductivité dans l'état ferromagnétique par rapport à l'état paramagnétique.

L'application d'un champ magnétique induit un alignement parallèle des spins, ce qui favorise les conditions idéales du double échange, avec une augmentation de la conductivité (σ). La résistivité ($\rho=1/\sigma$) est donc différente sous champ et sans champ magnétique : c'est le phénomène de MAGNETORESISTANCE (Figure 1-18).

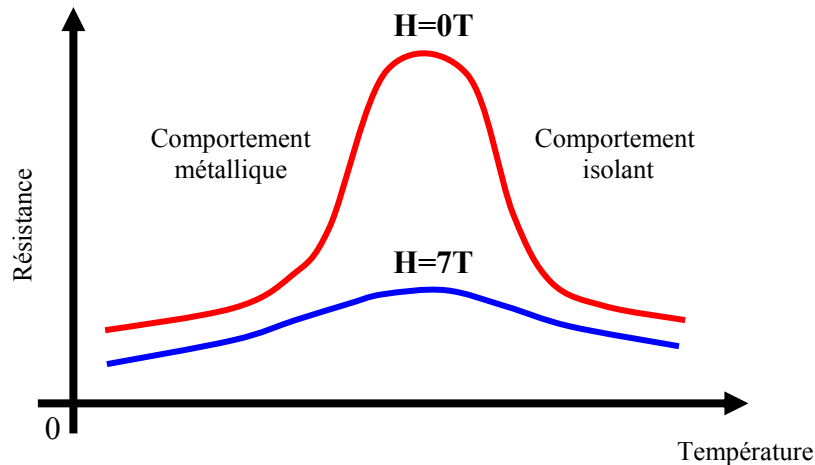


Figure 1-18 : Illustration du phénomène de magnétorésistance.

La magnétorésistance peut être définie comme la sensibilité de la résistance d'un matériau à un champ magnétique.

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0}$$

MR est la magnétorésistance a une température donnée.

R_0 est la résistance du matériau sous champ nul.

R_H est la résistance sous un champ magnétique H.

On peut distinguer deux types de magnétorésistance : la magnétorésistance négative lorsque l'application d'un champ magnétique favorise la mobilité des porteurs et donc augmente la conductivité du matériau, la magnétorésistance positive lorsque l'application d'un champ magnétique tend à localiser les électrons et donc à augmenter la résistivité du matériau. Dans le cas des manganites la magnétorésistance est négative.

1.3.2.4. Facteurs influençant les propriétés de magnétorésistance

Après le rappel de quelques théories sur les interactions magnétiques de super-échange, nous aborderons les facteurs influençant les propriétés de magnétorésistance.

1.3.2.4.1. Taille du cation en insertion :

La structure cubique pérovskite représentée ci-dessous (Figure 1-19 gauche) est rare, elle est le plus souvent déformée. Une cause de cette déformation peut être le rayon du cation sur le site A, effectivement une variation de $\langle r_A \rangle$ (rayon cationique moyen sur le site A) se traduit au niveau structural par une rotation des octaèdres (Figure 1-19 droite). Une conséquence de cette rotation est la diminution de l'angle $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$, il s'éloigne de 180° . Une réduction de l'angle entraîne un affaiblissement du double échange et on observe une diminution de la température de Curie^[31].

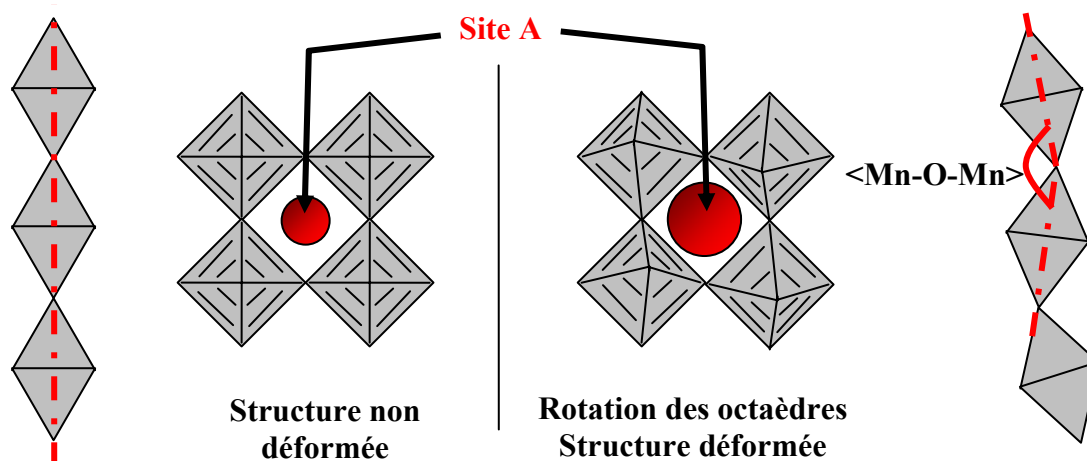


Figure 1-19 : Effet de la taille du cation en insertion dans la structure

1.3.2.4.2. L'effet Jahn-Teller :

Cet effet est très souvent rencontré dans les manganites^[32], il entraîne la compression ou l'élongation de l'octaèdre BX_6 .

Dans un cristal, chaque atome est soumis aux perturbations occasionnées par ses plus proches voisins. Ainsi dans un champ cristallin octaédrique (généralisé par les six atomes X voisins) le $\text{Mn}^{\text{III}+}$ de configuration électronique $[\text{Ar}]3d^4$ qui a son orbitale (d) cinq fois dégénérée voit le niveau (d) se diviser en deux sous niveaux^[33], le niveau t_{2g} (correspondant aux orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) trois fois dégénérées, et le niveau e_g (correspondant aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) deux fois dégénérées. En spin fort (cas de $\text{Mn}^{\text{III}+}$), la règle de Hund impose l'occupation de t_{2g} par trois électrons et un électron pour e_g (Figure 1-20). Jahn et Teller ont montré que, dans le cas d'orbitales monoélectroniques dégénérées il se produit une distorsion spontanée qui tend à abaisser la symétrie locale : on assiste alors à une déformation de l'octaèdre.

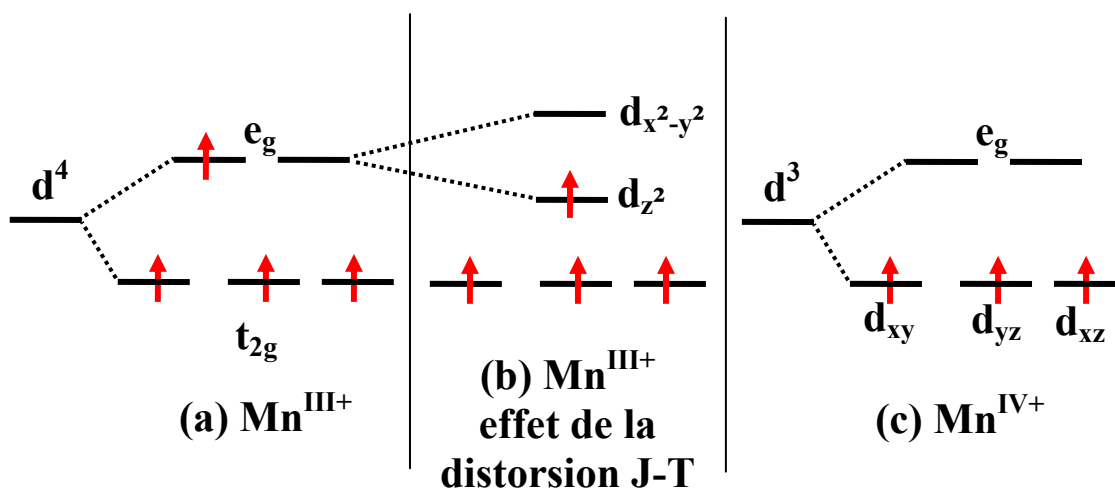


Figure 1-20 : Configuration électronique, dans un champ cristallin octaédrique, de Mn^{III+} (a) et Mn^{IV+} et (b) effet de la distorsion Jahn-Teller [J-T] sur Mn^{III+}

1.3.2.4.3. *La valence mixte :*

Dans les manganites, l'importance du rapport Mn^{III+}/Mn^{IV+} sur le comportement magnétique a déjà été mis en évidence par Wollan et Koechler ^[34]. Un phénomène d'ordre de charge (CO) c'est-à-dire la répartition ordonnée des Mn^{III+} et Mn^{IV+} dans la structure a été principalement décrit dans le cas où le rapport Mn^{III+}/Mn^{IV+} est égal à 1 mais cette condition n'est ni nécessaire ni suffisante (on observe par exemple un ordre de charges de $x=0.3$ à $x=0.7$ dans le $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$).

1.4. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Cuprate à propriétés supraconductrices.

1.4.1. La supraconduction

1.4.1.1. Introduction

La supraconductivité fut découverte en 1911 par le physicien H. Kammerlingh Onnes^[35] qui remarqua que le mercure présentait une résistivité électrique nulle en dessous de la température dite critique de 4.2K. Dans les décennies qui suivirent, le phénomène de supraconduction a été observé dans de nombreux métaux (le plomb, le lanthane ou le niobium) et alliages (Nb_3Sn ou Nb_3Ge) avec des températures critiques n'excédant jamais 23 K. L'utilisation d'hélium liquide était requise pour atteindre l'état supraconducteur, exigeant par-là même l'emploi de systèmes de réfrigération complexes et coûteux.

En 1986, Berdnorz et Müller^[36] observent pour la première fois la supraconduction à 35K dans un oxyde, le composé $La_{2-x}Ba_xCu_2O_{4-\delta}$, synthétisé auparavant à Caen par C. Michel et B. Raveau^[37]. Le fait qu'un oxyde, mauvais conducteur à température ambiante, puisse transiter comme un supraconducteur métallique suscita un grand intérêt pour ces matériaux et raviva l'engouement pour la supraconductivité. De nombreux composés de la famille des cuprates furent ensuite découverts avec des températures critiques de plus en plus élevées. Ils furent nommés supraconducteurs à haute température critique. En 1987, Wu et al ^[38] annoncent une transition à 92K dans l'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, franchissant ainsi la barre de l'azote liquide (77K). De nombreuses perspectives d'application apparurent alors grâce à la simplification des systèmes cryogéniques et à la réduction des coûts qui en découlait. Depuis lors, plusieurs familles de composés ont été synthétisées, avec des températures critiques sans cesse croissantes. On trouve notamment la famille des cuprates au bismuth $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (85 K) et $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (110 K), le composé au thallium $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ (125 K) et les cuprates au mercure $Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ (135 K). N'oublions pas la découverte récente de la supraconductivité du diborure de magnésium MgB_2 ^[39]. Avec sa température critique de 39K, le diborure de magnésium MgB_2 permet d'envisager des applications bien au dessus de la température de l'hélium liquide. Ce matériau contrairement à la plupart des cuprates peut être mis sous forme de fils.

1.4.1.2. Le phénomène de la supraconduction

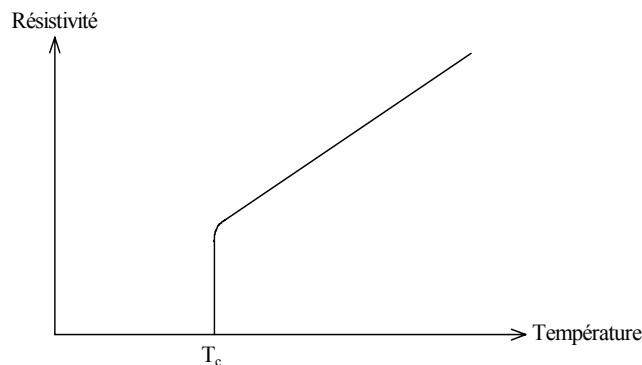


Figure 1-21 : Courbe typique de résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur

Outre la chute et l'annulation de la résistivité électrique en dessous de la température critique (Figure 1-21), les supraconducteurs présentent diverses caractéristiques. Ainsi, W. Meissner et al.^[40] observent ce qu'on appellera « l'effet Meissner » : Un supraconducteur refroidi en dessous de sa température critique expulse le champ magnétique, que celui-ci soit appliqué avant ou après le refroidissement. Le champ magnétique à l'intérieur du matériau est nul : le supraconducteur est parfaitement diamagnétique. Cet effet ne peut s'expliquer uniquement par les propriétés d'un conducteur parfait (Figure 1-22). Cette faculté résulte de l'apparition, à la surface du supraconducteur, de supercourants créant un flux magnétique qui s'oppose au champ magnétique extérieur.

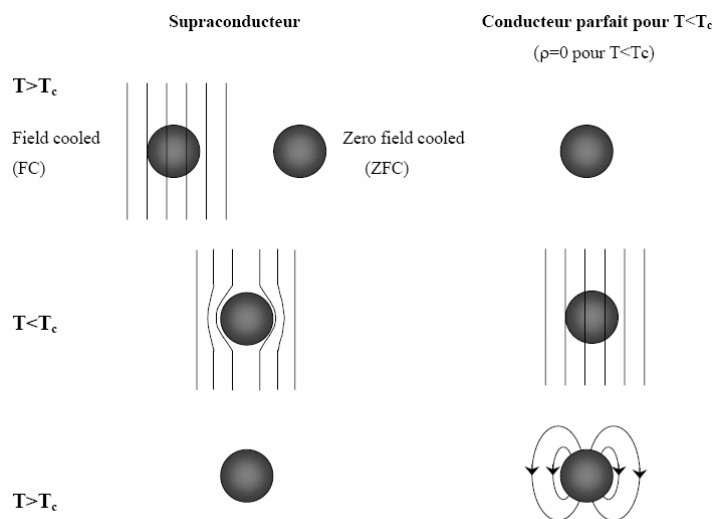


Figure 1-22 : différences de comportement entre un supraconducteur et un conducteur parfait lorsqu'un champ magnétique est appliqué à une température inférieure à la température critique du matériau supraconducteur ($T < T_c$)

1.4.1.3. Grandeurs caractéristiques des supraconducteurs

Un matériau dans l'état supraconducteur de Meissner peut quitter cet état sous trois conditions :

- La température d'utilisation dépasse sa température critique T_c
- Le courant électrique qui y circule devient supérieur à la densité de courant critique J_c du matériau
- Le champ magnétique extérieur appliqué dépasse le champ critique H_c du supraconducteur.

Les grandeurs T_c , J_c et H_c permettent de construire un volume dit critique (Figure 1-23) à l'intérieur duquel le matériau est dans l'état supraconducteur et dans l'état normal à l'extérieur.

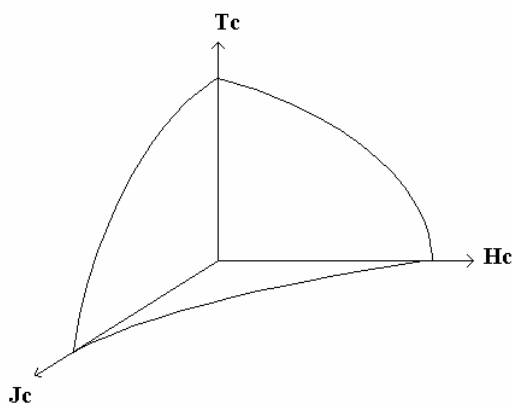


Figure 1-23 : Allure d'une surface de dépendance entre T_c , J_c et H_c .

- En 1935, les frères London ^[41], appliquent les équations de Maxwell aux électrons de supraconduction supposés constituer un fluide parfait chargé, et décrivent une certaine pénétration du champ magnétique B à l'intérieur du matériau :

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$$

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$$

λ_L : la profondeur de pénétration de London
m : la masse de l'électron
e : la charge de l'électron
n_s : la densité de superélectrons.

Cette description phénoménologique indique une pénétration du champ magnétique à l'intérieur du matériau depuis la surface, selon une décroissance exponentielle conduisant à

$$B(x) = B(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \text{ pour un supraconducteur occupant le demi espace } x > 0 \text{ (Figure 1-24).}$$

L'effet Meissner ne s'applique pas à la totalité du volume de l'échantillon : le matériau est

diamagnétique à l'exception d'une zone de profondeur approximative λ_L sous la surface, négligeable si toutes les dimensions de l'échantillon sont grandes devant λ_L .

- En 1950, Ginzburg et Landau ^[42] décrivent la variation spatiale de la densité d'électrons supraconducteurs, n_s , dans le matériau entre la surface et l'intérieur du supraconducteur. A la transition de phase normal-supraconducteur est associée la fonction d'onde Ψ , telle que $|\Psi| = n_s^2$. La longueur sur laquelle $|\Psi|$ passe de 0 à n_s^2 est appelée longueur de cohérence et est notée ξ (Figure 1-24).

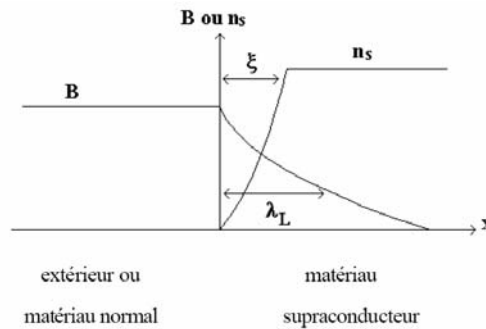


Figure 1-24 : Allure des variations du champ magnétique et de la densité de superélectrons au voisinage de la surface du matériau.

1.4.1.4. Deux types de supraconducteurs

Abrikosov^[43] a montré en 1957 que selon des considérations énergétiques à l'interface normal/supraconducteur, les supraconducteurs pouvaient avoir deux types de comportements magnétiques selon le rapport entre la profondeur de pénétration (λ_L) et la longueur de cohérence (ξ). On utilise pour distinguer les deux types, le paramètre de Ginzburg-Landau :

$$K = \frac{\lambda_L}{\xi}$$

- si $K < 1/\sqrt{2}$, le potentiel thermodynamique g est localement augmenté près de l'interface en présence d'un champ magnétique. La création d'interfaces normal/supraconducteur n'est pas avantageuse du point de vue énergétique : il s'agit d'un supraconducteur de type I comme le mercure ou le plomb.

- si $K > 1/\sqrt{2}$, g est localement abaissé en présence d'un champ magnétique. La création d'interfaces normal/supraconducteur est alors favorisée et il s'agit d'un supraconducteur de type II comme Nb_3Sn ou les composés de la famille des cuprates.

1.4.1.5. Cas des supraconducteurs de type II

Dans le cas des supraconducteurs de type II, cette "accommodation" énergétique se traduit par la création spontanée de zones normales à l'intérieur du matériau, et dans lesquelles il existe un champ magnétique (l'abaissement d'énergie ne se faisant qu'en présence de celui-ci). Ces zones se présentent sous la forme de "tubes" traversant le matériau parallèlement au champ appliqué, et laissant passer une partie du flux magnétique. Un abaissement important de l'énergie du système nécessite la formation d'un grand nombre d'interfaces de petite taille. Cependant, on peut montrer que le flux magnétique est quantifié. Chaque tube de flux laissera passer un quantum de flux $\Phi_0 = h/2e = 2.10^{-15}$ weber. Le rayon minimal d'une zone normale à l'intérieur d'un supraconducteur est la distance minimale sur laquelle la densité de superélectrons peut s'annuler, soit environ la longueur de cohérence ξ . Par ailleurs, la présence d'un tube de flux magnétique induit un courant électrique qui circule autour du tube, dans la partie supraconductrice. L'ensemble constitué d'un cœur normal autour duquel circulent des courants supraconducteurs est nommé vortex (Figure 1-25).

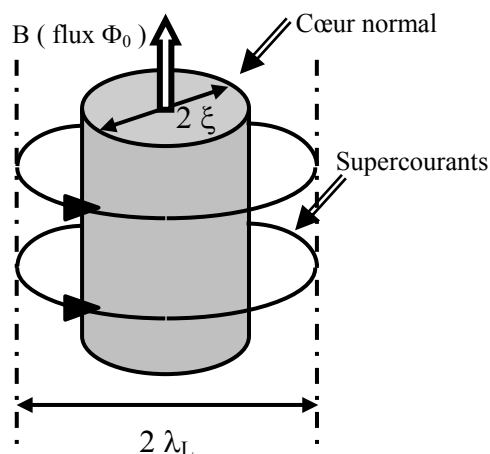


Figure 1-25 : Schéma d'un vortex

L'application d'un champ magnétique (H) croissant à un supraconducteur de type II, refroidi en dessous de sa température critique T_c , met en place l'état diamagnétique de Meissner qui se maintient jusqu'au champ critique de première pénétration H_{C1} . Au-delà de H_{C1} , les vortex pénètrent dans le matériau, en nombre d'autant plus important que le champ est plus élevé : c'est l'état mixte. L'augmentation de la densité surfacique de vortex se poursuit jusqu'à ce que les tubes normaux soient jointifs : le deuxième champ critique H_{C2} est alors atteint; au-delà, le matériau redevient normal (Figure 1-26).

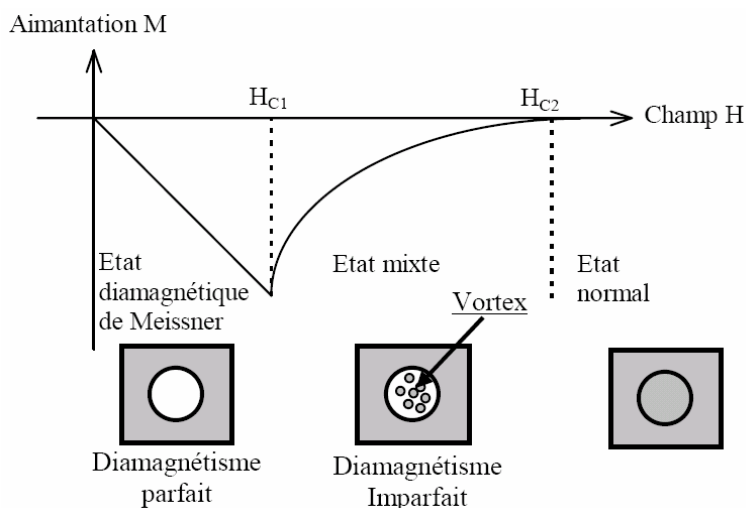


Figure 1-26 : Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II.

1.4.1.6. Densité de courant critique

1.4.1.6.1. Le piégeage des vortex

La courbe de la Figure 1-26 représente la variation de l'aimantation en fonction du champ pour un supraconducteur de type II parfait. L'aimantation est réversible, ce qui implique que les vortex sont libres de se déplacer dans le matériau. Lorsque le champ croît, les vortex pénètrent le matériau et s'y répartissent de façon homogène. Macroscopiquement, le champ (B) y est donc uniforme. Ainsi, d'après l'équation de Maxwell ci-dessous, le courant supraconducteur à l'intérieur de l'échantillon est nul dans l'état mixte.

$$\vec{\mu}_0 \vec{J}_s = \text{rot } \vec{B} = \vec{0}$$

Dans la réalité, on constate que pour un grand nombre de supraconducteurs de type II, le cycle d'aimantation est irréversible ^[44] et qu'il existe une aimantation rémanente à champ nul (Figure 1-27).

Ceci est dû à la présence de défauts dans le matériau (dislocations, lacunes, substitutions, inclusions, mâcles,...). Si le cœur d'un vortex coïncide avec un défaut qui peut être considéré comme une zone normale, l'énergie du système est abaissée.

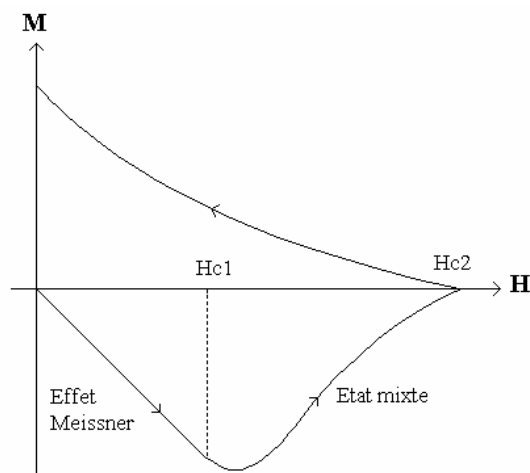


Figure 1-27 : Courbe d'aimantation d'un échantillon supraconducteur réel présentant une irréversibilité importante liée aux défauts du matériau.

Le vortex est alors dans une position stable : il est piégé ou ancré. Seule l'application d'une force par l'intermédiaire d'un champ magnétique permet de le décrocher de son centre de piégeage. Ainsi, dès que des vortex pénètrent sur les bords du matériau, ils se trouvent piégés et gênent la pénétration d'autres vortex. Une distribution non uniforme de la densité de vortex peut ainsi se mettre en place depuis les bords du matériau vers le cœur, d'où l'existence d'un champ magnétique non uniforme, d'une aimantation résiduelle à champ nul et d'un courant non nul dans le matériau tel que :

$$\vec{J}_s = \frac{1}{\mu_0} \text{rot } \vec{B} \neq 0$$

J_s est le courant nécessaire pour "décrocher" les vortex : il s'agit du courant critique J_c . Il applique sur les vortex une force de Lorentz moyenne $F_L = j_c \Phi_0$ par unité de longueur de tube. F_L est également appelée la force moyenne de piégeage des vortex.

Par conséquent, il apparaît possible d'augmenter la densité de courant critique J_c en augmentant les forces de piégeage des vortex. Ceci peut se faire en augmentant le nombre de défauts par unité de longueur de tube de flux, ce qui revient dans la pratique à fabriquer des matériaux contenant beaucoup de défauts capables de piéger les vortex.

1.4.1.6.2. Le modèle de Bean

L'étude des courbes d'hystérésis de l'aimantation permet de calculer la densité de courant critique J_c , du matériau grâce au modèle établi par C.P. Bean ^[45]. Le modèle corrigé et appliqué à un petit échantillon de supraconductrice anisotrope de forme rectangulaire et de

dimensions $a \times b$ (avec $a < b$) nous permet de calculer la densité de courant critique du matériau à partir de l'irréversibilité du cycle d'aimantation ΔM d'après la formule:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})}$$

J_c : La densité de courant critique. ($A.cm^{-2}$)
 ΔM : la différence d'aimantation. ($emu.cm^{-3}$)
 a : largeur de l'échantillon (cm).
 b : longueur du rectangle (cm)

Cette expression, bien que ne donnant pas la valeur strictement exacte de la densité de courant critique, est souvent utilisée en pratique pour mesurer les densités de courants de petits échantillons (typiquement 1 à 4 mm² de surface) sur lesquels la mesure de transport est difficilement réalisable. Elle constitue également un bon test comparatif de la qualité ainsi que l'optimisation des différents échantillons.

1.4.2. Matériaux supraconducteurs YBa₂Cu₃O_{7-δ}

1.4.2.1. Structure cristalline

Les cuprates supraconducteurs sont pour la plupart des structures orthorhombiques ou tétraogonales. Ces structures peuvent être décrites comme des intercroissances de structures pérovskites et de structures de types NaCl. L'oxyde ternaire YBa₂Cu₃O_{7-δ} peut être décrit comme un empilement de 3 cellules de type pérovskite déficitaires en oxygène. La structure résultante peut être décomposée en six plans parallèles de composition successive Y, CuO₂, BaO, CuO_{1-δ}, BaO, CuO₂ (Figure 1-28).

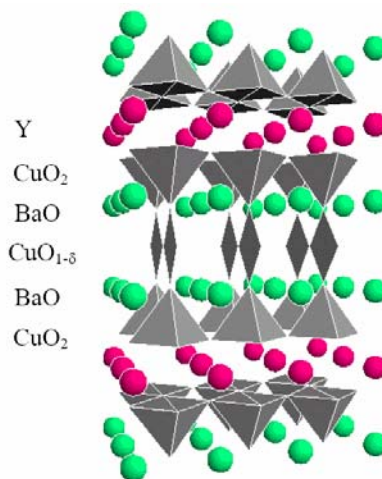


Figure 1-28 : Structure cristallographique de l'oxyde YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Le composé YBa₂Cu₃O_{7-δ} est orthorhombique et appartient au groupe d'espace Pmmm, mais les paramètres varient avec la non-stœchiométrie en oxygène, du composé YBa₂Cu₃O₆

($\delta = 1$) quadratique isolant, au composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\delta = 0$) orthorhombique ($a = 3.8185 \text{ \AA}$, $b = 3.8856 \text{ \AA}$, $c = 11.6804 \text{ \AA}$) (Figure 1-29).

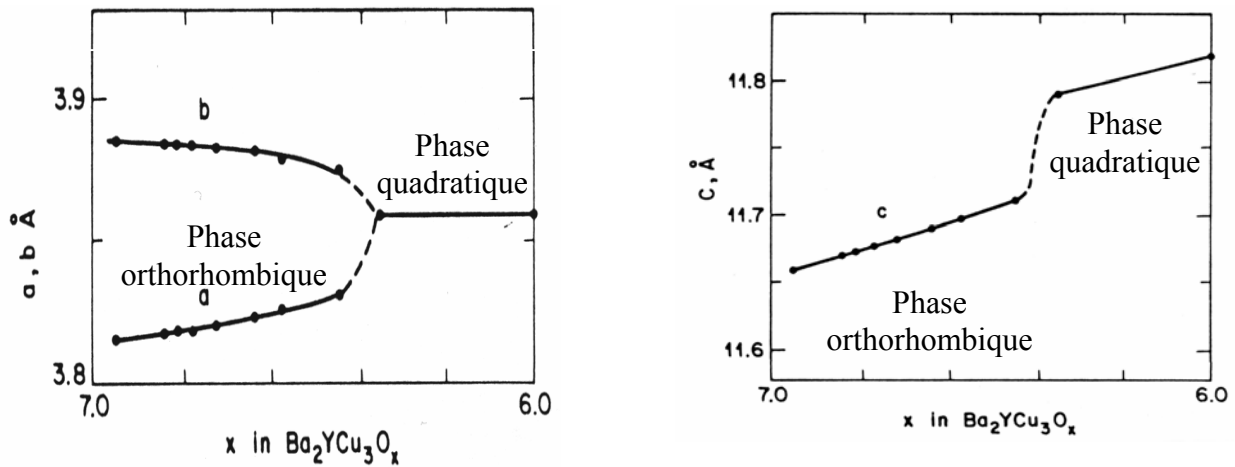


Figure 1-29 : variation des paramètres cristallographiques en fonction de la teneur en oxygène "x" [46]

1.4.2.2. Propriétés supraconductrices

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cristallise dans sa phase quadratique non supraconductrice^[47]. Il est supraconducteur^[48] (Figure 1-30) en dessous d'une certaine température T_C , pour $7-\delta > 6.35$, qui vaut au mieux 92 K, en champ nul, pour $7-\delta = 6.92$. La Figure 1-31 illustre la dépendance des paramètres en fonction de la température sous atmosphère d'oxygène. Un recuit sous flux d'oxygène^[48] entre 400°C et 600°C permet le passage de la phase quadratique non supraconducteur à la phase orthorhombique supraconductrice.

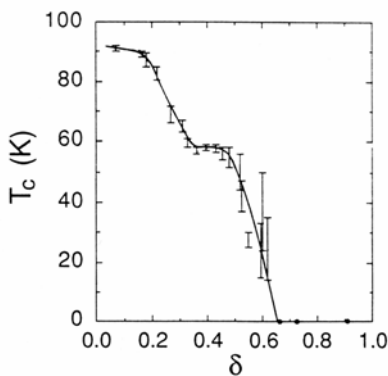


Figure 1-30 : Courbe illustrant la dépendance de la température critique en fonction de δ d'après Jorgensen et al [48].

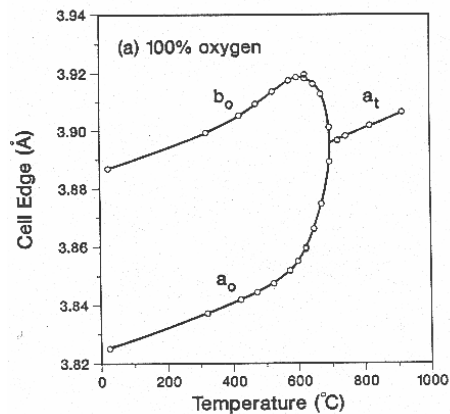


Figure 1-31 : Evolution des paramètres cristallographiques a et b du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la température T sous 100% d'oxygène d'après Jorgensen et al [48]

La transition de phase quadratique/orthorhombique entraîne une variation des paramètres cristallographiques comme le montre la Figure 1-31. Une dilatation du réseau suivant b et une contraction suivant a et c sont provoquées par l'augmentation des attractions électrostatiques dues à l'introduction d'oxygène dans la structure. Les contraintes résultantes sont minimisées dans le matériau par l'inversion régulière des axes a et b. Cette alternance de domaines orthorhombiques forme un réseau de plans de mâcles de direction [110] et [110].

Les principales caractéristiques supraconductrices d'un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [49] sont représentées dans le Tableau 1-2 ci-dessous.

Tableau 1-2 : Caractéristiques supraconductrices d'un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

	$\lambda(\text{\AA})$	$\xi(\text{\AA})$	$\mu_0 H_{c1}(\text{T})$ 5-10K	$\mu_0 H_{c2}(\text{T})$ 5-10K	$\rho(\mu\Omega.\text{cm})$ 100K	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$ 77K
Plans ab	T=0K : 1500 T=77K : 9000	T=0K : 15 T=77K : 90	$250 \cdot 10^{-4}$	150	100	10^6
Axe c	T=0K : 6000 T=77K : 36000	T=0K : 4 T=77K : 24	$900 \cdot 10^{-4}$	40	10 000	$6 \cdot 10^3$

L'élaboration de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par la technologie céramique, c'est-à-dire par frittage conventionnel, est vite apparue inadaptée pour l'obtention de fortes densités de courant critique. En effet, les joints de grains limitent considérablement la densité de courant supraconducteur [50,51], il en résulte des valeurs de J_c assez faibles, de l'ordre de quelques centaines d'ampère par centimètre carré (A/cm^2). Or, pour la plupart des applications potentielles en courant fort, des valeurs de J_c entre 10^4 et $10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ à 77 K sont nécessaires [52]. Il devient par conséquent impératif de préparer des matériaux ayant peu de joints de grains et présentant des faibles désorientations. Ceci est réalisable grâce au procédé de texturation par fusion partielle qui conduit à des "quasi-monocristaux" couramment appelé "monodomains" de plusieurs centimètres, présentant des densités de courant critique de 10^4 à $10^5 \text{A}/\text{cm}^2$ [53,54,55]. Cette technique consiste à fondre partiellement $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puis à recristalliser le matériau avec ou sans gradient thermique.

1.4.3. Texturation

1.4.3.1. Problématique

Les différentes méthodes de texturation ont été développées afin d'optimiser les propriétés des échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compte tenu des valeurs requises pour les applications. Elles consistent donc à augmenter le courant pouvant circuler dans le matériau à l'état supraconducteur (Figure 1-32). Pour cela, il faut éliminer au maximum les joints de grain et les désorientations entre les grains (en induisant une orientation cristallographique préférentielle) qui sont autant d'obstacles au passage du courant. L'idéal est d'obtenir un échantillon « monodomaine », c'est à dire un matériau ayant un seul grain et une seule orientation cristallographique. Le courant circulant préférentiellement dans les plans (a,b), il convient également de contrôler l'orientation du domaine par rapport à la forme de l'échantillon. Avant de passer aux différentes méthodes de texturation, nous allons dans un premier temps discuter du diagramme de phase puis de la croissance cristalline d' YBaCuO .

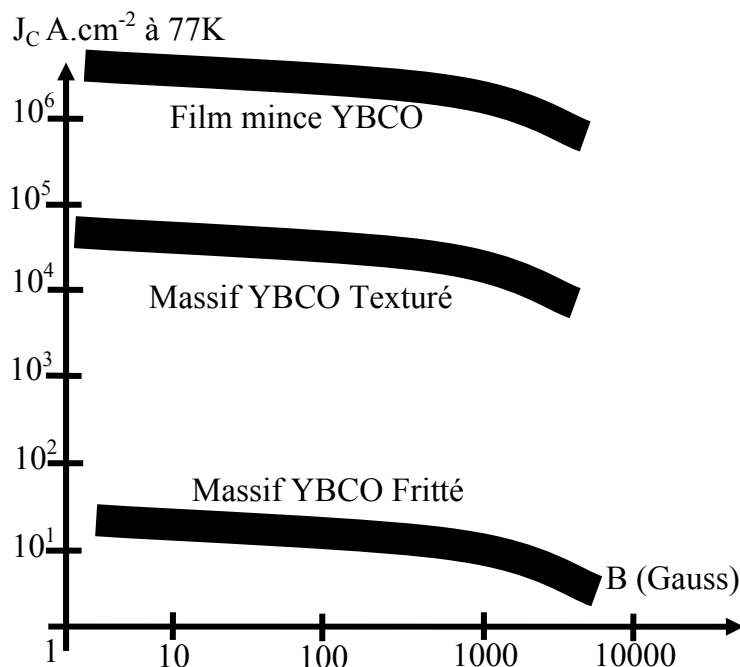


Figure 1-32 Densité de courant critique de transport en fonction du champ magnétique appliqué pour des matériaux massifs et films minces

1.4.3.2. Diagramme de phase

On dénommera la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y123, pour la différencier rapidement d'autres phases comme $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$, que l'on note Y211. Un diagramme de phase ternaire d'Y123, a été établi par Roth et al ^[56] dans le système Y_2O_3 -BaO-CuO. Un diagramme pseudo-binaire plus couramment utilisé pour l'étude de Y123 correspond à une coupe de ce diagramme ternaire^[57] suivant l'axe $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$. Ce diagramme est représenté sur la Figure 1-33.

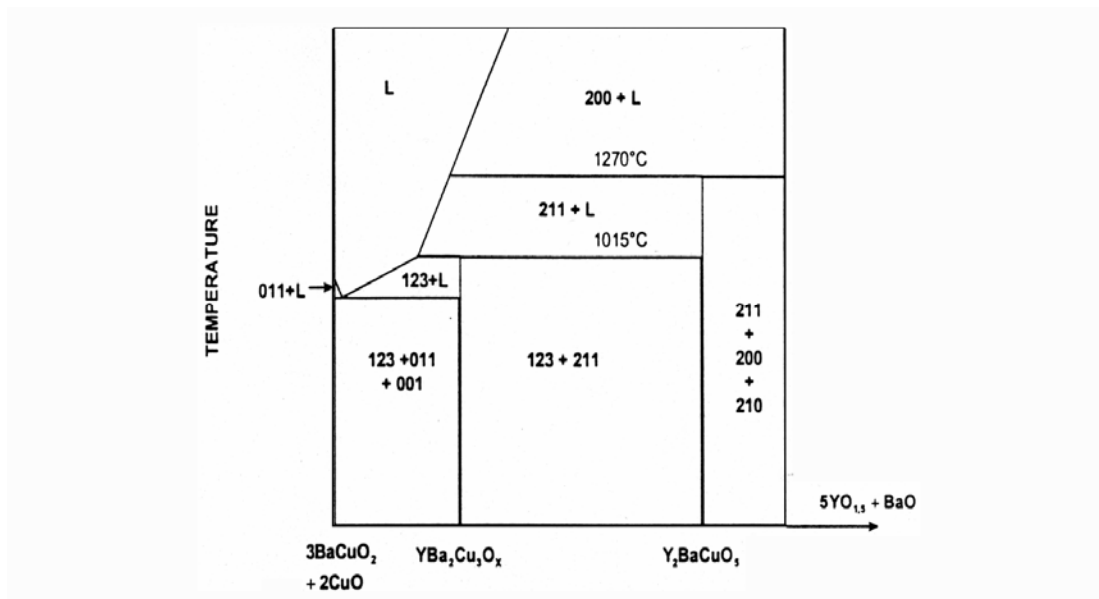


Figure 1-33 : Diagramme de phase pseudo-binaire du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous air d'après Aselage et al ^[57].

Il montre une fusion incongruente de Y123 à 1015°C sous air qui se décompose de façon péritectique en une phase solide Y211 et en un liquide riche en baryum et en cuivre.



La phase Y_2BaCuO_5 (Y211) communément appelée phase verte en raison de sa couleur, est stable jusqu'à 1270°C, température à laquelle elle se décompose en Y_2O_3 et en une nouvelle phase liquide.

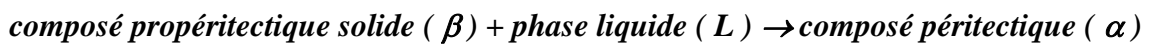


La réaction inverse de (1) est à l'origine de la technique de texturation par recristallisation dirigée (Melt textured Growth) ^[67]. Cette méthode qui est à la base de la majorité des

techniques de texturation, consiste à solidifier lentement ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{h}$) le matériau à partir de l'état Y211 + Liquide. Ce refroidissement va conduire à la recombinaison péritectique de Y123. Grâce à une fréquence de nucléation faible et à une croissance plus rapide du cristal dans les plans ab, le matériau final est constitué d'un empilement de grains en forme de plaquettes faiblement désorientées entre elles. De plus, comme la recombinaison péritectique est incomplète, des particules de Y211 se trouvent également piégées dans le matériau.

1.4.3.3. Modèles de croissance de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La croissance cristalline de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ résulte de la recombinaison péritectique qui s'écrit de façon générale :



1.4.3.3.1. Mécanisme péritectique classique

Le mécanisme réactionnel de la recombinaison (Figure 1-34), correspondant à la réaction péritectique classique, a été étudié par D. H. St. John^[58] et se caractérise généralement par les étapes suivantes :

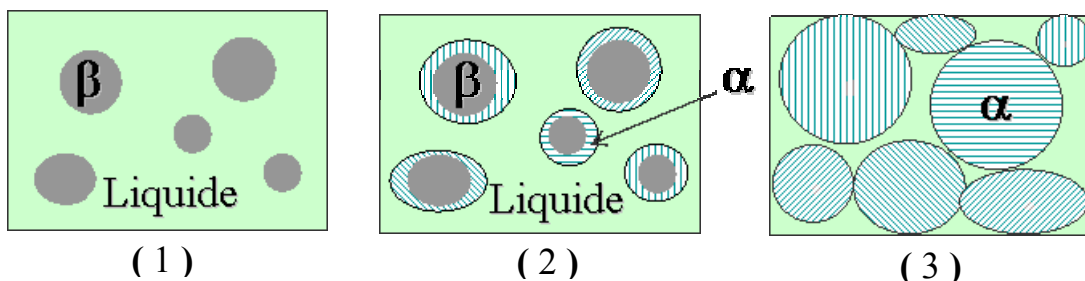


Figure 1-34 : microstructures pour chaque étape du mécanisme réactionnel péritectique classique

- (1) germination de la phase (α) à l'interface β -L qui est un site de nucléation préférentiel,
- (2) croissance de la phase (α) au point triple (α)-(β)-L,
- (3) la phase (α) forme une enveloppe autour de la phase (β). Pour continuer à former (α), il faut donc à présent une diffusion des atomes de (β) à travers l'enveloppe solide (α). Ce processus étant lent, de nouvelles germinations de (α) apparaissent et conduisent à une microstructure cellulaire à petits grains.

1.4.3.3.2. Mécanismes de croissance d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

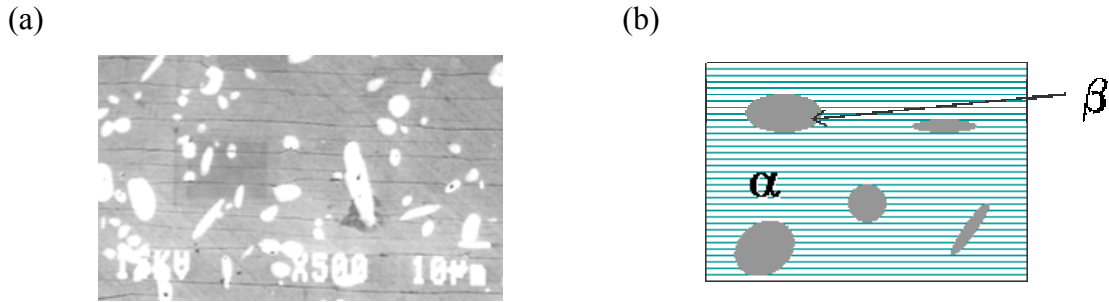


Figure 1-35 : (a) Microstructure réelle d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et (b) diagramme illustrant celle-ci

Pour $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, l'existence de larges domaines a conduit les groupes de Cima et al. [59] et de Bateman et al. [60] à réfuter la croissance de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ selon ce mécanisme conventionnel. En effet, la microstructure de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturé (Figure 1-35) laisse à penser que les germes de la phase supraconductrice apparaissent au sein du liquide plutôt qu'à l'interface Y_2BaCuO_5 liquide (Y211-L). Un gradient de concentration en Yttrium prend alors naissance entre les interfaces Y123-L (concentration C_L^{123}) et Y211-L (concentration C_L^{211}). Ce gradient de composition permet un flux du soluté (Y) vers le front de solidification expliquant la croissance continue de Y123 (Figure 1-36).

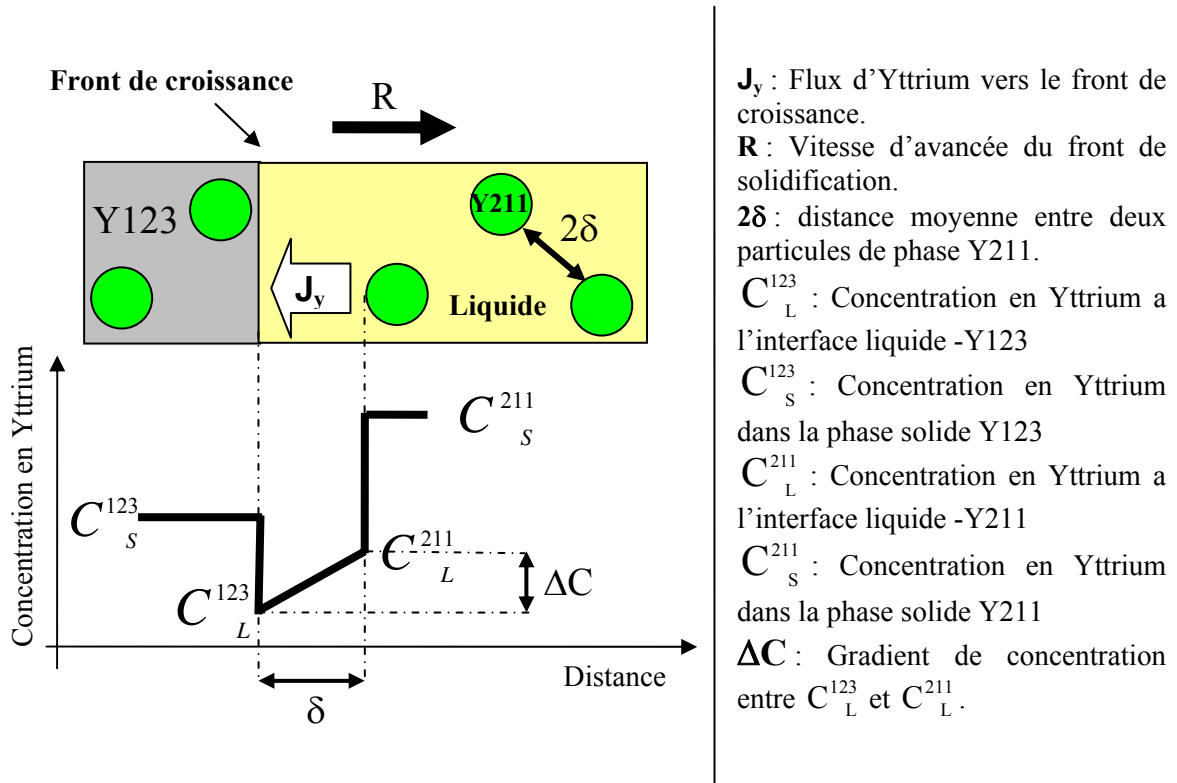


Figure 1-36 : Mécanisme de croissance d'Y123, d'après T. Izumi et al. [61].

Le modèle analytique de Nakamura et Shiohara ^[62] permet d'isoler les facteurs influençant la croissance de ce matériau :

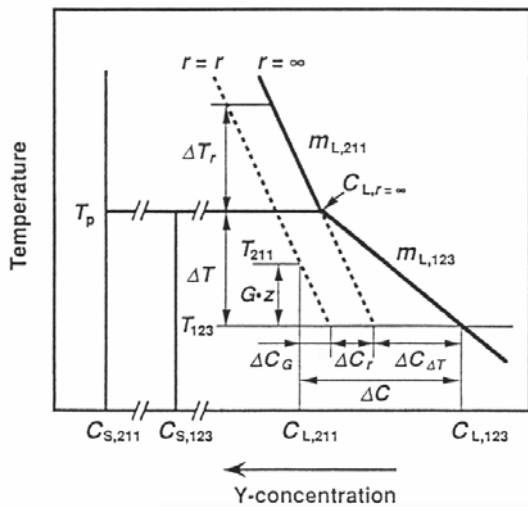


Figure 1-37 : Zone du diagramme de phase montrant les différents facteurs intervenant lors de la croissance de Y123 d'après Nakamura et al. ^[62].

- La dissolution de l'yttrium au sein du liquide qui dépend, entre autre, du rayon de courbure des particules de Y211 (r). Ce facteur s'accompagne d'une variation de composition ΔC_r par rapport à celle déterminée à partir du diagramme de phase (Figure 1-33).
- Le sous-refroidissement constitutionnel ^[63] qui résulte de la variation de composition entre les interfaces respectives Y123-L et Y211-L ($\Delta C_{\Delta T}$).
- Le gradient thermique éventuel à l'interface de solidification se traduisant également par une variation de composition (ΔC_G).
- La cinétique de recristallisation au niveau du front de croissance caractérisé par le sous-refroidissement (ΔT_k) décrit par Nakamura et al. ^[62].

Ces différents paramètres abaissent la température de solidification d'une valeur ΔT ou changent la composition en Yttrium au niveau de l'interface de solidification comme indiqué sur la Figure 1-37.

L'expression du flux d'Yttrium vers le front de croissance s'exprime par la première loi de Fick et, pour Y123, prend la forme suivante :

$$J_y = -D_L \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{D_L}{z} \left(\frac{2\Gamma_{211}}{m_{L,211}} \frac{1}{r} + \left(\frac{1}{m_{L,123}} - \frac{1}{m_{L,211}} \right) \Delta T + \frac{G \cdot z}{m_{L,211}} - \frac{\Delta T_k}{m_{L,123}} \right)$$

D_L : Coefficient de diffusion du soluté.

Z : Distance séparant la particule de phase verte et du front de solidification

Γ_{211} : Energie d'interface entre les particules de Y211 et le liquide

$m_{L,211}$: pente du liquidus à l'interface Y211-liquide

r : rayon moyen des particules de Y211

$m_{L,123}$: pente du liquidus à l'interface Y123-liquide

ΔT : Sous-refroidissement constitutionnel

G : Gradient thermique ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) à l'interface de solidification

ΔT_k : Sous-refroidissement dû à la cinétique de recristallisation au niveau du front de croissance.

Les différentes contributions au flux d'Yttrium (ou à la vitesse de solidification maximale R_{\max}) sont donc clairement identifiées :

(1) les paramètres physico-chimiques :

- coefficient de diffusion du soluté (D_L),
- morphologie des particules de Y211 (rayon de courbure r),
- cinétique de recristallisation à l'interface Y123-liquide,
- sous-refroidissement constitutionnel (ΔT).

(2) Le gradient thermique (G).

Tous ces paramètres influencent la vitesse de solidification maximale R_{\max} (mm/h) qui permet l'obtention d'un mono-domaine. Pour augmenter cette vitesse, il est donc nécessaire de compléter les paramètres cités ci-dessus. Cependant, le modèle décrit ne prend pas en compte l'anisotropie des vitesses de cristallisation. On peut citer les travaux de Müller et Freyhardt^[64] qui ont développé un modèle de croissance de Y123 en tenant compte de cette anisotropie. En effet, il est couramment acquis, que pour la plupart des conditions de croissances utilisées, la

vitesse de croissance suivant la direction c (R_c) est inférieure à celle observée dans les plans ab (R_{ab}) [64,65,66].

1.4.3.3.3. Condition de stabilité du front de solidification de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

La stabilité du front de croissance, d'après la théorie classique de la cristallisation [63], est conditionnée par la relation :

$$\frac{G}{R} > m_{L,123} \frac{C_S^{123} - C_L^{123}}{D_L}$$

G : Gradient thermique ($^{\circ}C/cm$) à l'interface de solidification.

R : Vitesse de cristallisation.

$m_{L,123}$: Pente du liquidus à l'interface Y123-liquide.

C_S^{123} : Concentration en Yttrium dans la phase solide Y123.

C_L^{123} : Concentration en Yttrium à l'interface liquide -Y123.

D_L : le coefficient de diffusion du soluté.

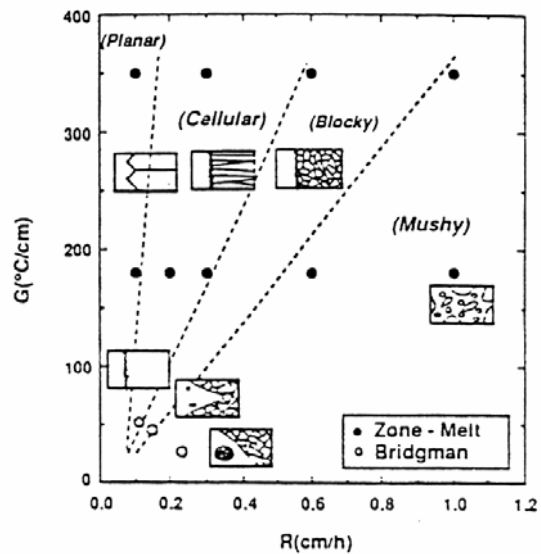


Figure 1-38 : Types de morphologie du front de croissance en fonction du gradient thermique (G) et de la vitesse de cristallisation (R) d'après Cima et al. [59].

L'influence du rapport G / R sur la morphologie du front de Y123, étudié par Cima et al. [59], est présentée sur la Figure 1-38. Le résultat principal est que le rapport G / R doit être supérieur, dans le cas de Y123, à $300 \text{ h}^{\circ}C/cm^2$ pour assurer la planéité du front de croissance. Cela signifie que pour augmenter la vitesse de cristallisation, il faut augmenter le gradient thermique. Cependant, le produit $G \times R$ conditionne également la microstructure finale du matériau puisqu'il représente la vitesse de refroidissement à l'interface de solidification ($^{\circ}C/h$). Or, la fréquence de nucléation est une fonction croissante de cette vitesse. La taille des domaines est donc inversement proportionnelle au produit $G \times R$. Ainsi, il ne faut pas non plus utiliser des gradients trop forts : il doit donc exister un compromis en terme de gradient pour optimiser la formation de la texture dans Y123.

1.4.3.4. Méthode de texturation

Les deux méthodes principales pour texturer Y123 se différencient par l'utilisation ou non d'un gradient thermique.

1.4.3.4.1. *Texturation sans gradient thermique*

La méthode de texturation la plus utilisée a été développée par Morita et al. [67]. Elle consiste à élaborer des "mono-domaines" d'Y123 à partir d'un germe (Top Seeding Melt Textured Growth, TSMTG).

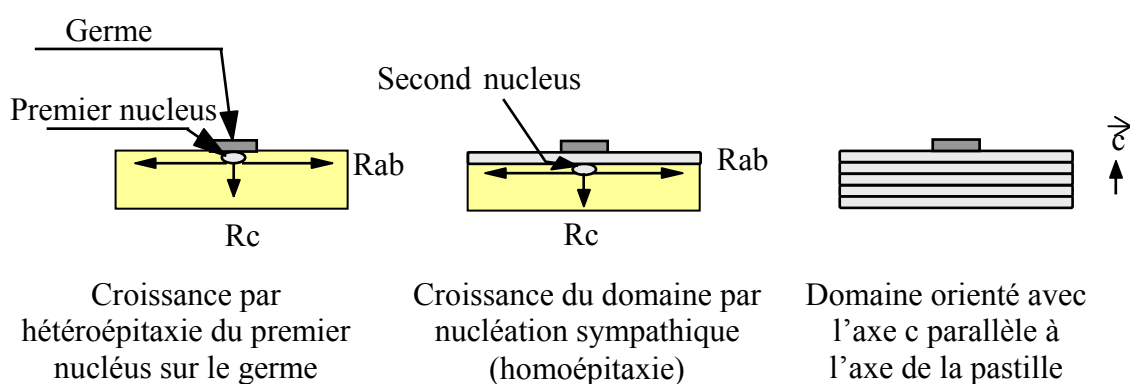


Figure 1-39 : Principe de la texturation par la méthode TSMTG

L'échantillon de Y123 sous forme de disque est fritté (vers 930°C) ou simplement pressé puis placé dans un four ayant une température généralement homogène. Sur la surface supérieure du matériau, et placé un germe dont la structure cristalline est proche de celle de Y123 mais dont la température de fusion est supérieure. Le plan du germe posé sur la surface de l'échantillon coïncide avec les plans cristallographiques (a,b) de la structure. Généralement, les germes utilisés sont des monocristaux ou des texturés de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [68,69] ou de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [70] dont les températures de fusion (T_f) sont respectivement 1068°C et 1086°C, supérieures à celle du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_f=1028^\circ\text{C}$) (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Caractéristiques des différents germes compatibles à la texturation d'Y123

Composé	Température (°C) de fusion (sous air)	Orientation adéquate pour texturé Y123	Distance en Å	Conclusion
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	1028	---	a=b=3.86	---
MgO	2850	(100)	a=4.21	multidomaine et monodomaine
SmBa ₂ Cu ₃ O ₇	1068	(100) (010)	a=3.85 b=3.91	monodomaine
NdBa ₂ Cu ₃ O ₇	1086	(100) (010)	a=3.86 b=3.92	monodomaine

La recristallisation s'effectue par une solidification lente ($<1^{\circ}\text{C}/\text{h}$) en dessous de la température péritectique ^[71] (Figure 1-40). Le germe initie la croissance par épitaxie ce qui conduit à un excellent contrôle de l'orientation du grain de Y123. L'obtention de monodomaines de 7 cm de diamètre ^[69] voire plus est ainsi possible. Le germe dont l'axe c de la structure cristalline est placé perpendiculairement à l'axe de révolution du disque permet d'obtenir des monodomaines orientés de façon similaires.

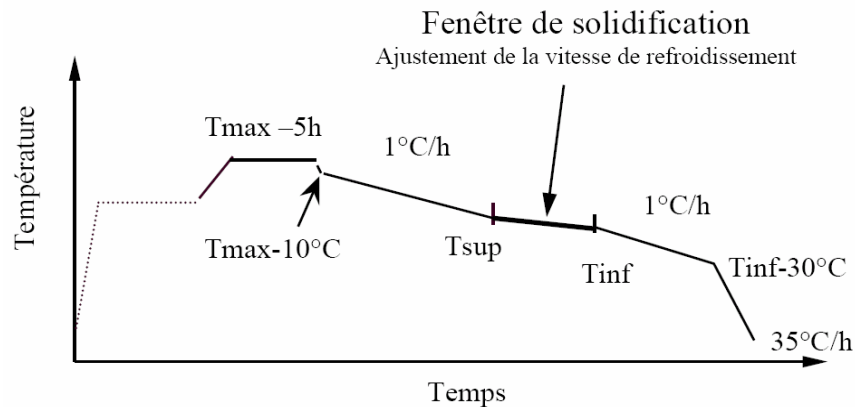


Figure 1-40 : Schéma classique du cycle de texturation par top seeding de pastille de Y123 dopé d'après Leblond-Harnois ^[71]

1.4.3.4.2. Texturation avec gradient thermique

Le procédé décrit précédemment suppose une solidification de l'échantillon par diminution de la température du four. Cependant, il est également possible de refroidir l'échantillon par déplacement de celui-ci à travers un profil thermique à gradient ^[72]. Cette méthode dite de texturation par fusion de zone est particulièrement bien adaptée pour l'élaboration de barreaux

supraconducteurs. Elle consiste à translater un barreau à travers un profil thermique à gradient (Figure 1-41). La température maximale atteinte doit permettre de fondre partiellement le barreau, le refroidissement de l'échantillon, généré par la translation du barreau, doit être suffisamment lent pour que la recristallisation aboutisse à la formation d'un mono-domaine. Un quasi-cristal de plusieurs centimètres de longueur est obtenu si le front de solidification est contrôlé (front de solidification plan). La longueur du barreau traité n'est limitée que par le poids de la zone inférieure du barreau qui est supportée par la tension superficielle du liquide.

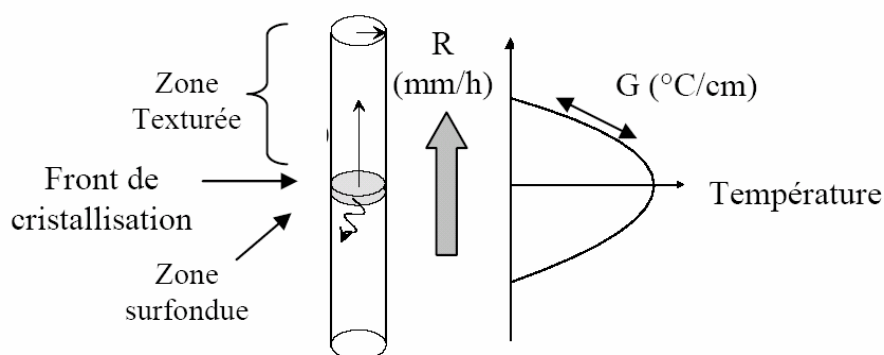


Figure 1-41 : Principe de la méthode de texturation par fusion de zone

Vitesse de croissance et orientation :

Wolf^[72] a montré que le mécanisme de croissance de Y123, est fortement anisotrope : les faces {001} croissent couche par couche (croissance en spirale fréquente) alors que les faces {100} ou {010} croissent à partir des sommets de ces faces. Il est raisonnable de penser que ces deux mécanismes de croissance ont des dépendances avec la composition mais aussi la température (et/ou le gradient thermique). Dans le cas de la texturation par fusion de zone, Nakamura et al^[73] ont déterminé l'équation reliant :

R_{ab} : vitesse intrinsèque de croissance de Y123 suivant les directions [110]

R_c : vitesse intrinsèque de croissance de Y123 suivant les directions [001]

\vec{R}_{max} : Direction où la vitesse de croissance est maximale

δ : L'angle entre la direction de croissance ($\parallel \vec{R}_{max}$) et les plans (ab) de la structure YBCO

$$\frac{R_{ab}}{R_c} = \frac{1}{\tan(\delta)}$$

Cette relation est valable lorsque \vec{R}_{\max} ($\vec{R}_{\max} = \vec{R}_{ab} + \vec{R}_c$) est aligné avec l'axe du barreau. Si tel est le cas, le front de solidification, observé sur une coupe longitudinale, doit avoir le profil schématisé sur la Figure 1-42(b).

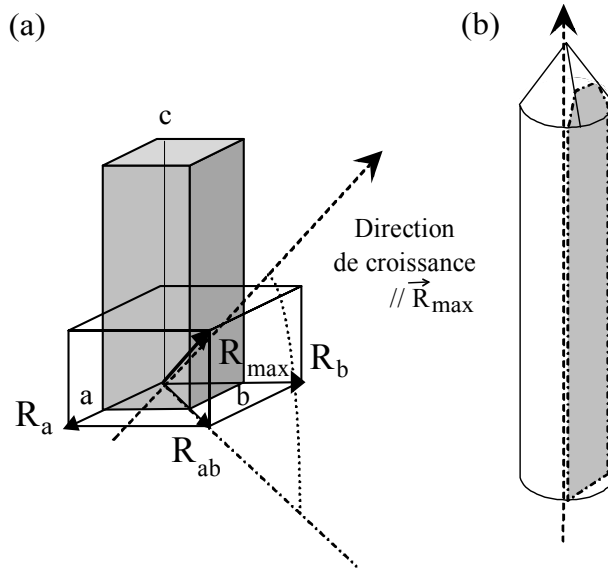


Figure 1-42 : (a) Relation entre les paramètres cristallographiques de Y123 et les vitesses de croissance anisotropes (\vec{R}_{ab} et \vec{R}_c). (b) front de croissance déduit de ce modèle lorsque \vec{R}_{\max} est aligné avec la direction de croissance.

Expérimentalement l'angle $\delta \approx 45^\circ$ (en réalité, supérieur à 30°), ce qui revient selon Nakamura à aligner \vec{R}_{\max} avec l'axe du barreau compte tenu de l'anisotropie de croissance de Y123. Nous pouvons à présent expliquer ce résultat en nous appuyant sur le nouveau modèle de croissance développé par Müller et Freyhardt^[64]. Généralement, ce modèle est illustré par la méthode de texturation dite de Top Seeding Melt Textured Growth. Cependant, ce modèle peut s'appliquer à la croissance de Y123 par fusion de zone.

Considérons la vitesse de solidification imposée par le procédé R_p , égale à quelques mm/h dans les conditions expérimentales, selon le modèle de Müller et Freyhardt trois cas distincts sont envisageables:

Tableau 1-4 : Orientation préférentielle en fonction des conditions de vitesse de croissance

Conditions de vitesse	Alignement
$R_p > R_{ab}$ $R_p > R_c$	\rightarrow \vec{R}_{max} s'aligne suivant la direction de croissance.
$R_p \leq R_{ab}$ $R_c \leq R_{ab}$	(1) les plans (ab) s'alignent suivant la direction de croissance ($R_{\perp}=R_c$) ----- (2) la direction ayant la vitesse de croissance maximale (R_{max}) s'aligne suivant la direction de croissance. ($R_{\perp}=R_c/\cos(\delta) \geq R_c$) ----- $R_{\perp}(1) < R_{\perp}(2)$, le grain qui possède l'orientation (2) domine le grain possédant l'orientation (1)
$R_p \leq R_c$ $R_{ab} \leq R_c$	\rightarrow (1) \vec{c} tend à s'orienter parallèlement à l'axe du barreau ----- (2) la direction ayant la vitesse de croissance maximale (R_{max}) s'aligne suivant la direction de croissance. ----- il est peu raisonnable de penser que $R_c \geq R_p$ dans les conditions expérimentales rencontrées.
R_p : vitesse de solidification imposée par le procédé R_{ab} : vitesses intrinsèques de croissance de Y123 suivant les directions [110] R_c : vitesses intrinsèques de croissance de Y123 suivant les directions [001] R_{max} : Direction où la vitesse de croissance est le maximale R_{\perp} : vitesse de croissance perpendiculairement à l'axe du cylindre	

Par conséquent, quelle que soit la solution envisagée, des considérations purement géométriques conduisent à une désorientation des plans (ab) importante. En effet, la situation envisagée la plus probable reste celle qui entraîne \vec{R}_{max} parallèle à la direction de croissance. Cet alignement a une origine purement géométrique : les grains ayant cette orientation particulière possèdent systématiquement une vitesse de croissance perpendiculairement à l'axe du barreau supérieure aux grains n'ayant pas cette disposition et cela conduit généralement à un angle δ relativement important ($>30^\circ$) (Figure 1-43).

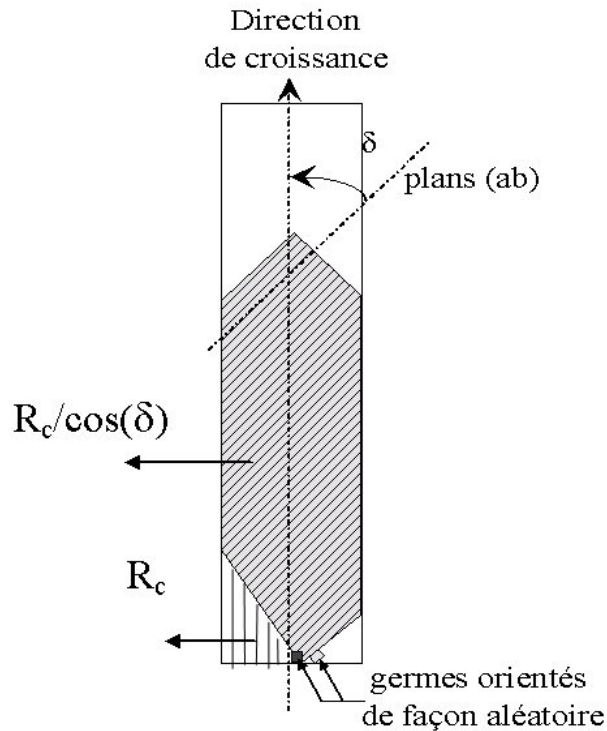


Figure 1-43 : Schéma montrant le mécanisme de sélection d'un grain. La vitesse perpendiculaire au barreau étant la plus importante est celle qui détermine la sélection du grain.

Plusieurs dispositifs permettent d'obtenir le gradient thermique (G) nécessaire à la texturation par fusion de zone : Les fours Bridgman conventionnels ($G < 100^\circ\text{C}/\text{cm}$) ont permis d'obtenir des échantillons correctement texturés ^[59, 74] avec une désorientation systématique $\delta \approx 45^\circ$ entre l'axe du barreau et les plans cristallographiques (ab) des échantillons Y123 texturés. Marinel et al. ^[75,76,77,78] ont montré grâce à un procédé de chauffage micro-onde ($G > 150^\circ\text{C}/\text{cm}$ et $G < 400^\circ\text{C}/\text{cm}$) que l'on pouvait obtenir des barreaux d'Y123 avec une désorientation $\delta \approx 45^\circ$ et une bonne qualité de texture. Il existe aussi des dispositifs à très forts gradients (supérieur à 10^4 $^\circ\text{C}/\text{cm}$) qui ont conduit dans le cas de la texturation Y123 à une qualité de texture moyenne ^[79].

1.4.4. Applications

1.4.4.1. Introduction.

Les principales applications électrotechniques utilisant les supraconducteurs massifs YBCO peuvent être classées en deux grandes familles :

- Les applications de lévitation. (Aimants permanents, stockage d'énergie par lévitation, ...)
- Les applications de puissance en courant fort (Les limiteurs de courants, les amenées de courant, ...).

En fonction de l'application à laquelle il est destiné, le matériau doit posséder les propriétés suffisantes (Figure 1-44) et une géométrie adéquate : celle d'un barreau, pour le transport de courant ou d'une pastille pour les applications de force de lévitation magnétique ou de champ piégé, par exemple. Les différentes méthodes d'élaboration ont été développées dans le but de préparer des matériaux texturés répondant à ces demandes.

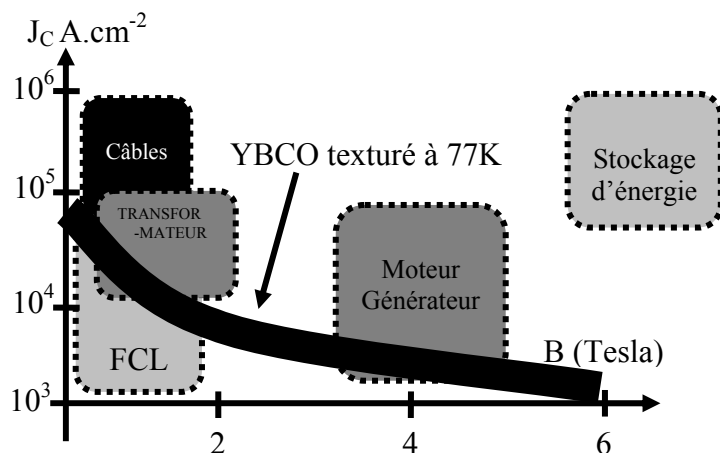


Figure 1-44 : Applications potentielles suivant la densité de courant critique (J_c) et le champ magnétique (B)

1.4.4.2. Les amenées de courant

Certains appareils fonctionnant en milieu cryogénique ont besoin d'être alimentés en courant électrique. L'acheminement de ce courant par un conducteur électrique conventionnel génère un dégagement de chaleur par effet Joule dans le cryostat, d'où une perte d'efficacité de celui-ci, un risque de réchauffement important, et des consommations accrues en électricité et

en fluide cryogénique. L'une des solutions à ces problèmes, est l'utilisation des amenées de courant supraconductrices, pouvant transporter des fortes densités de courant sans dégagement de chaleur (moins de pertes par effet joule et cryogéniques) dans la partie refroidie.

1.4.4.3. Les limiteurs de courant

1.4.4.3.1. Introduction - problématique.

Introduction : Les limiteurs de courant supraconducteur communément appelés Fault Current Limiteur (FCL) sont l'une des premières applications potentielles des supraconducteurs à haute température qui n'ont pas d'équivalence dans l'ingénierie électrique. Le principe est basé sur la transition rapide de l'état supraconducteur vers l'état normal. L'objectif des limiteurs est de protéger les réseaux de distribution électriques des éventuels défauts (court-circuit) ainsi que les équipements électriques des chocs électrodynamiques et thermiques. Ce paragraphe introduit le principe de fonctionnement d'un limiteur de courant ainsi que les différents prototypes (Tableau 1-5) développés.

Tableau 1-5 : Différents limiteurs de courant développés en Europe

Project	Concept	Material	Rating/ Future	Status Envisaged
Siemens	Resistive	YBCO Thin film	100 KVA/ 1 MVA	Functional model
BYFAULT (1998-2001)	Resistive/ Hybrid	YBCO bulk Meander/bars	400 KVA/ 17 MVA	Materials Development
IRC-Cambridge	Resistive	BSCCO Bulk textured	800 KVA	Testing and Design
ACCEL (1999-2002)	Resistive	YBCO/BSCCO Bulk meander/coil	/ 17 MVA	Materials development
SUPERPOLI (1998-2000)	Resistive Power link and SFCL	BSCCO tubes YBCO coated conductor tubes	1 GVA	Materials development
ABB	Inductive	BSCCO cylinders	1.2 MVA	Prototype Tested network

1.4.4.3.2. Limiteur de courant résistitif

Le principe du limiteur de courant résistif est illustré par la Figure 1-45. Il s'agit d'insérer en série dans la ligne électrique à protéger un élément supraconducteur qui naturellement transite par dépassement de son courant critique lors d'un court-circuit. Le courant est limité par la résistance alors développé. En revanche ce type de limiteur doit être capable de supporter la tension et le courant du réseau électrique. L'avantage de ce type de limiteur est sa compacité par comparaison au limiteur inductif.

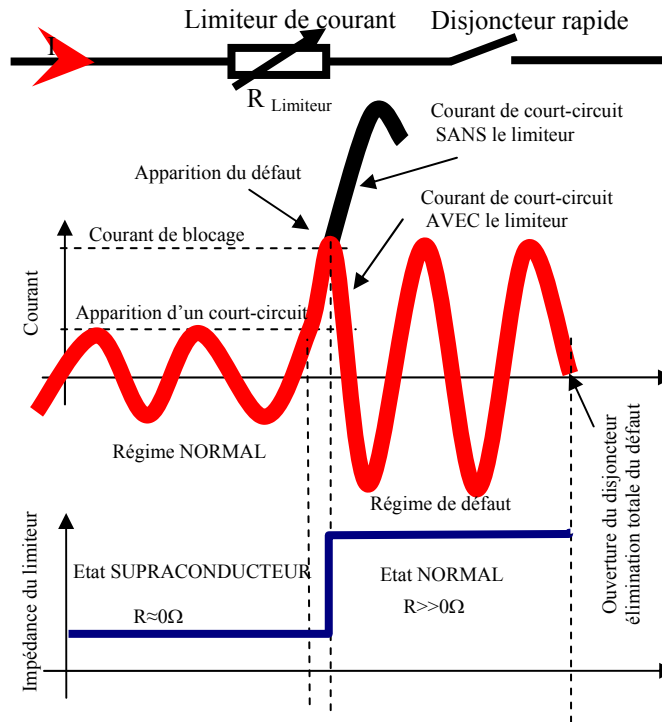


Figure 1-45 : principe du circuit correspondant à un limiteur de courant résistif

1.4.4.3.3. Limiteur de courant Inductif

Le procédé inductif met en jeu un transformateur dont les enroulements secondaires sont en matériaux supraconducteurs (à l'exception du limiteur de courant hybride Figure 1-46 où le secondaire du transformateur est court-circuité par une résistance supraconductrice ^[80]). Le limiteur est placé en série dans le circuit à protéger. En régime nominal, le secondaire étant dans son état supraconducteur, le transformateur est court-circuité et seule l'impédance de fuite est vue par le système ^[81]. En cas de court-circuit sur le réseau, le secondaire transite et le limiteur se comporte comme une forte réactance. L'avantage de ce type de limiteur c'est le dimensionnement plus aisé des parties supraconductrices dû à la sélection des intensités et des tensions du dispositif (bien inférieures aux valeurs du réseau) grâce au choix du nombre d'enroulements en cuivre du primaire. L'un des inconvénients réside dans l'encombrement, le volume et le poids de telles structures.

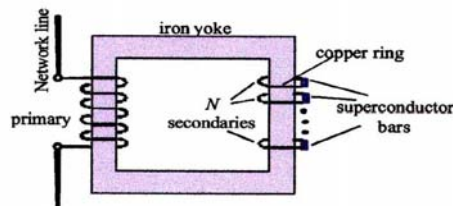


Figure 1-46 : Hybride FCL projet BYFAULT^[80]

- ¹ Kerr M.C., Reed J.S., Am. Ceram. Soc. Bull., **71**, 12, (1992), 1809.
- ² Padden S.A., Reed J.S., Am. Ceram. Soc. Bull., **72**, 3, (1993), 101.
- ³ Yang Z.Q., He L.L., Ye H.Q., Mat. Science Eng. A, **323**, (2002), 354.
- ⁴ G. Cizeron, "Le frittage sous son aspect physico-chimique" paru dans : Extrait de l'industrie céramique -1968-1971-1972-1973.
- ⁵ F. J.-M. Haussonne, « Céramiques pour composants électroniques », Techniques de l'ingénieur. E 1 820 - 2
- ⁶ Arendt R.H., Rosolowski J.H., Szymaszek J.W. , Mat. Res. Bull., Vol. **14**, (1979), 703.
- ⁷ Bouregba R., Poullain G., Vilquin B., Murray H., Materials research bulletin, **35**, 9, (2000), 1381.
- ⁸ Rai R., Sharma S., Solid State Communications, Vol. **129**, Issue 5,(2004), 305.
- ⁹ Soo Hyung Hur, Jung Kun Lee, Kug-Sun Hong, Soon Ja Park, Incorporation phenomena of donor dopant in BaTiO₃ systems., Solid State Ionics, Vol. 108, Issues 1-4, 1998, 81-84.
- ¹⁰ McMurdie, H., J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.), **27**, (1941), 501
- ¹¹ Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. **539**, V, (1955), 8.
- ¹² JCPDS n° : 00-006-0399.
- ¹³ Robert, Matériaux pour l'électrotechnique., Chap. 4, p 225, Dunod.
- ¹⁴ Mage J.C., Labeyrie M., Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences., L'onde électrique, 70, 5, (1990), 6-13.
- ¹⁵ Kittel, Introduction to solid state physics., John Wiley and son, New York, 1961.
- ¹⁶ Richtmyer R.D., Dielectric Resonators., J. Applied Physics, 10, 1939, 391-398.
- ¹⁷ Mage J.C., Les résonateurs diélectriques., Revue technique Thomson-CSF, 14, 1, 1982, 19-26.
- ¹⁸ Fournié R., Coehlo R., Diélectriques-Bases théoriques., Techniques de l'ingénieur, D2-300.
- ¹⁹ Bernard J., Houivet D., El Fallah J., Haussonne J.M. , J. European Ceram. Soc., 24, 2004, 1509-1511.
- ²⁰ J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, and S. D. Bader Phys. Rev. B. 54 (1996) 6172
- ²¹ Hammouche, A., Siebert, E., Hammou, A., Mater. Res. Bull., **24**, (1989), 367
- ²² JCPDS n°: 00-047-0444
- ²³ Hashimoto, T., Ishizawa, N., Mizutani, N., Kato, M., J. Cryst. Growth, **84** (1987), 207
- ²⁴ JCPDS n°: 00-040-1100
- ²⁵ Shimura, T., Hayashi, T., Inaguma, Y., Itoh, M., J. Solid State Chem., **124**, (1996), 250
- ²⁶ JCPDS n° : 01-089-0648
- ²⁷ JCPDS n° : 01-089-0649
- ²⁸ Thèse de Françoise Damay (1998) caen
- ²⁹ J.-S. Zhou and J. B. Goodenough Phys. Rev. B **60**, (1999) R15002–R15004
- ³⁰ C.Zener, Phys.Rev. **82** (1951) 403
- ³¹ A.Maignan, V.Caignaert, C.Simon, M.Hervieu et B.Raveau, J.Mater.Chem. **5** (1995) 1089
- ³² G.M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K.A. Müller, Nature **381** (1995) 676
- ³³ J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publishers, John Wiley and Sons (1963)
- ³⁴ E.O. Wollan and W.C. Koehler, Phys.Rev. **100** (1955) 545
- ³⁵ Kammerlingh Onnes, Leiden Comm., (1911) 120b, 124C
- ³⁶ J.G. Bednorz, K.A. Müller, Zeitschrift für Physik B, **64** (1986) 189
- ³⁷ C. Michel, B. Raveau, Revue de chimie Minérale, **21** (1984) 407
- ³⁸ M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908
- ³⁹ J.Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature **410** (2001) 63
- ⁴⁰ W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21** (1933) 787
- ⁴¹ F. London, H. London, Physica **2** (1935) 341
- ⁴² P.L. Ginzburg, L.D. Landau, Zhur. Eksptl. Theoret. Fiz., **20** (1950) 1064
- ⁴³ A.A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP (1957) 1174
- ⁴⁴ V. Hardy, Thèse de l'université de CAEN (1992)
- ⁴⁵ C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 250
- ⁴⁶ R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr, L.W. Rupp Jr, Physica C **165** (1990) 419
- ⁴⁷ T.B. Lindermer, J.F. Humley, J.E. Gates, A.L. Sutton, J. Brinestad, C.R. Hubbard, P.K. Gallagher, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 177
- ⁴⁸ J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, M. S. Kleefisch, Phys. Rev. B **36** (1987) 3608.
- ⁴⁹ M. Cyrot, D. Pavuna, 'Introduction to Superconductivity and High Tc Materials', World Scientific, 1992, Singapour
- ⁵⁰ D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F.K. LeGoues, Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 219.

- ⁵¹ D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 4038.
- ⁵² W. G. Garlick, *Cryogenics* **37** (1997) 649.
- ⁵³ K. Salama, S. Sathyamurthy, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 954.
- ⁵⁴ M.P. Delamare, thèse de l'Université de Caen, (1996).
- ⁵⁵ M. Murakami, 'Melt-processed high temperature superconductors', World Scientific Press (Ed. M. Murakami) (1992).
- ⁵⁶ R.S. Roth, K.L. David, J.R. Dennis, *Adv. Ceram. Mater.* **2** (1987) 303
- ⁵⁷ T.L. Aselage, K.D. Keefer, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 1279
- ⁵⁸ D.H. St John, *Acta Metall. Mater.* **38** (1990) 631
- ⁵⁹ M. J. Cima, M. C. Flemings, M. A. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody, J. S. Haggerty, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 179.
- ⁶⁰ C. A. Bateman, L. Zhang, H. M. Chan, M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1281.
- ⁶¹ T. Izumi, Y. Nakamura, Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1621.
- ⁶² Y. Nakamura, Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 2450.
- ⁶³ M. C. Flemings, 'Solidification processing' MC Graw-Hill, New York, Chapitre 4 et 5 (1974).
- ⁶⁴ D. Müller, H. C. Freyhardt, *Physica C* **242** (1995) 283.
- ⁶⁵ A. Endo, H. S. Chauhan, Y. Nakamura, K. Furua, Y. Shiohara, *Advances in Superconductivity VII, 2*, ISTEC, Proc. 7th. Internat. Symp. Supercond. (ISS'94), Nov. 8-11 1994) Kitakyushu, Eds Yamafuji, Mrishita.
- ⁶⁶ D. Shi, D. Qu, B. Tent, *Mat. Sci. Eng. B* **53** (1998) 18
- ⁶⁷ M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Myamoto, K. Sawano, *Adv. Supercond.* **3** (1991) 733.
- ⁶⁸ C. Leblond, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin, *Physica C* **311** (1999) 211.
- ⁶⁹ P. Gautier-Picard, thèse de l'Université de Grenoble, (1998).
- ⁷⁰ S. Marinel, J. Wang, I. Monot, M. P. Delamare, J. Provost, G. Desgardin, *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 147.
- ⁷¹ Leblond-Harnois C. (2000) Thèse de l'Université de Caen.
- ⁷² T. Wolf, *J. Crystal Growth* **4397** (1997) 2P. Mc Ginn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan, U. Balachadran, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2074.
- ⁷³ Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi, Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 420.
- ⁷⁴ P. Mc Ginn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan, U. Balachadran, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2074.
- ⁷⁵ S. Marinel, D. Bourgault, O. Belmont, A. Sotelo, G. Desgardin, *Physica C* **315** (1999) 205.
- ⁷⁶ S. Marinel, G. Desgardin, *Advanced Materials* **10** (1998) 1448.
- ⁷⁷ S. Marinel, J. Provost and G. Desgardin *Physica C* **294** (1998) 129
- ⁷⁸ S. Marinel, J. Wang, I. Monot, M.P. Delamare, J. Provost and G. Desgardin *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 147.
- ⁷⁹ N. Pellerin, P. Odier, M. Gervais, *J. Crystal Growth* **129** (1993) 21
- ⁸⁰ X. Granados, X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, V. Gomis, S. Piñol, L. García Tabarés and J. Calero, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, **9** (2), (1999), pp. 1308
- ⁸¹ C. Levillain et col. *Revue. Général. du Froid* **974** (1994) 2018

Chapitre 2 : Les micro-ondes

2.1. Généralités sur les Micro-ondes

(Références bibliographiques ^[1,2,3,4,5,6])

2.1.1. Le rayonnement électromagnétique

Une onde électromagnétique peut être assimilée à un flux de particules sans masse appelées photons. Ces derniers se déplacent à la vitesse de la lumière (c_0) dans le vide. Cette onde est caractérisée par la distance qu'elle parcourt à chaque oscillation, c'est à dire sa longueur d'onde ou par sa fréquence. La relation entre la longueur d'onde et la fréquence est décrite par l'Équation 2-1.

$$\lambda = \frac{c_0}{f} = \frac{2\pi c_0}{\omega}$$

Équation 2-1

λ (m): Longueur d'onde
 c_0 ($m.s^{-1}$): Célérité
 f (s^{-1} ou Hz): Fréquence
 ω ($rad.s^{-1}$): pulsation

Le spectre des ondes électromagnétiques s'étend des ondes radioélectriques aux rayons γ et cosmiques (Figure 2-1). Dans notre étude nous allons nous intéresser tout particulièrement aux ondes micro-ondes qui sont situées entre 300 GHz et 300 MHz. Au sein du rayonnement micro-ondes, des règles d'utilisations limitent l'emploi des gammes de fréquences (bandes). Les principales bandes utilisables pour le chauffage micro-ondes sont centrées sur: 28 GHz, 2.45 GHz, 915 MHz et 434 MHz. La majorité des recherches sur le chauffage micro-ondes sont réalisées à 2.45 ± 0.5 GHz. Cette fréquence est celle utilisée au cours de notre étude.

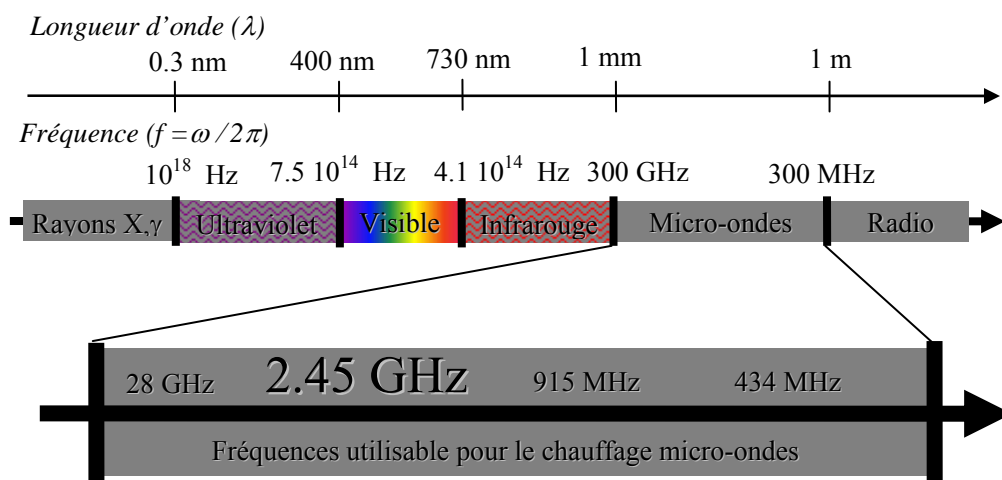


Figure 2-1 Spectre électromagnétique

2.1.2. Générateurs micro-ondes

Il existe de nombreux moyens de production des micro-ondes (Magnétron, Klystron, Gyrotron) mais le magnétron est le plus utilisé dans le domaine des fours micro-ondes. En effet, l'utilisation de magnétron est plus "aisée" et de plus, le coût d'achat et d'utilisation d'un magnétron est bien plus faible que celui des autres dispositifs comme indiqué sur le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Coût des générateurs micro-ondes d'après ^[7]

Générateur	Puissance kW	Fréquence GHz	Rendement de puissance %	Coût en \$	Coût en \$/W
Magnétron Domestique	1	2.45	60-70	50	0.05
Magnétron Industriel	5 – 15	2.45	60-70	3500	0.35
Magnétron Industriel	50	0.915	60-70	5000	0.10
Klystron	500	3	60*	350 000	0.7
Gyrotron	200	28	30**	400 000	2

* Focalisation du faisceau par un solénoïde

** Focalisation du faisceau par un solénoïde supraconducteur

Le magnétron offre un rendement de l'ordre de 60 à 70%^[7]. La puissance perdue sert au chauffage de la cathode ou est dissipée par effet Joule dans l'anode du magnétron d'où la nécessité de refroidir via des radiateurs à ailettes ou bien d'un circuit de refroidissement à circulation d'eau.

2.1.3. Propagation de l'onde

2.1.3.1. Equations de Maxwell

Le rayonnement électromagnétique est un phénomène de propagation qui ne nécessite aucun support matériel et qui associe deux grandeurs vectorielles dépendantes du temps : un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{H} . La propagation peut être décrite par les lois de l'électromagnétisme (Maxwell). Elles caractérisent l'association d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{H} à d'autres grandeurs : \vec{B} , \vec{D} , \vec{J} , ρ_c , σ , μ , ϵ qui sont reliées entre elles comme décrit dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Equations de Maxwell

Loi de Maxwell		Vecteurs champs	Charges électriques fixes / en mouvements	Perméabilité Permittivité Relative
$\vec{\text{rot}} (\vec{H}) = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$	$\text{div} (\vec{B}) = 0$	$\vec{B} = \mu \vec{H}$	ρ_c	$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$
$\vec{\text{rot}} (\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	$\text{div} (\vec{D}) = \rho$	$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$	$\vec{J} = \sigma \vec{E}$	$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$
Avec : \vec{B} (Tesla) : Vecteur champ magnétique \vec{H} (A.m ⁻¹) : Excitation magnétique μ (H.m ⁻¹) : Perméabilité magnétique du milieu $\mu_0=4\pi 10^{-7}$ H.m ⁻¹ (air). μ_r : Perméabilité relative \vec{D} (C.m ⁻²) : Vecteur déplacement		\vec{E} (V.m ⁻¹) : Champ électrique \vec{J} (A.m ⁻²) : Densité de courant σ (Ω ⁻¹ .m ⁻¹) : Conductivité électrique ρ_c (C.m ⁻³) : Densité volumique de charges ϵ (F.m ⁻¹) : Permittivité du milieu $\epsilon_0=8.8541.10^{-12}$ F.m ⁻¹ (air). ϵ_r : Permittivité relative		

2.1.3.2. Propagation en espace libre

Considérons la propagation dans un milieu non chargé ($\rho_c=0$), de permittivité ϵ , le traitement mathématique des équations de Maxwell permet d'obtenir les relations suivantes (Δ étant l'opérateur Laplacien) :

$$\Delta \vec{E} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \qquad \Delta \vec{H} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}$$

Équations 2-2 : Equations de propagation dans un milieu non chargé

La dépendance en temps de ces grandeurs vectorielles étant généralement sinusoïdale, la notation complexe devient alors plus appropriée. Par exemple pour H:

$$H(x, y, z, t) = \text{Re}[H(x, y, z)e^{j\omega t}]$$

Avec: $\omega=2\pi f$ et $j^2=-1$

$$e^{j\omega t}=\cos(\omega t)+j\sin(\omega t)$$

Re : partie réelle.

j : nombre imaginaire

ω : pulsation

f (Hz): fréquence

t (s): temps

En régime alternatif sinusoïdal, une écriture simplifiée des Équations 2-2 est obtenue :

$$\Delta \vec{E} - j\omega\mu(\sigma + j\omega\varepsilon^*)\vec{E} = \vec{0} \quad \Delta \vec{H} - j\omega\mu(\sigma + j\omega\varepsilon^*)\vec{H} = \vec{0}$$

Équation 2-3 : Equations de propagation en régime sinusoïdal

On définit :

• γ : Constante de propagation

• ε'' : Facteur de perte du milieu

• \vec{k} : Vecteur d'onde

• ε^* : Permittivité complexe

• δ : Angle de pertes

$$\gamma^2 = j\omega\mu(\sigma + j\omega\varepsilon^*) = -\omega^2\mu\left(\varepsilon' - j\left(\frac{\sigma}{\omega} + \varepsilon_p''\right)\right)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega} + \varepsilon_p''$$

$$k = \omega\sqrt{\mu\varepsilon'}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon_p''$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon_p''}{\varepsilon'}$$

L'équation donnant la constante de propagation γ peut alors s'écrire :

$$\gamma^2 = -\omega^2\mu\varepsilon'\left(1 - j\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)$$

γ étant complexe, on peut donc l'écrire aussi :

$$\gamma = \alpha + j\beta$$

Avec :

$$\alpha = \omega\sqrt{\frac{\mu\varepsilon'}{2}\left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1\right)}$$

α : Coefficient d'atténuation (ou d'affaiblissement).

$$\beta = \omega\sqrt{\frac{\mu\varepsilon'}{2}\left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} + 1\right)}$$

β : Coefficient de phase de l'onde (ou de propagation)

Pour des milieux à faibles pertes, ($\epsilon''/\epsilon' \ll 1$), on a :

$$\alpha \cong \omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon'}}{2} \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \quad \left| \quad \beta \cong \omega \sqrt{\mu\epsilon'} = k$$

2.1.3.3. Propagation d'une onde plane

Une onde plane, est une onde en propagation libre assez loin de l'émetteur. Les vecteurs \vec{E} et \vec{H} sont perpendiculaires à la direction de propagation z : seules les composantes E_x , E_y , H_x et H_y sont non nulles. Les Équations 2-2 définissent la propagation en espace libre d'une onde électromagnétique, il est possible de déterminer les solutions analytiques $\vec{E}(x,y,z,t)$ et $\vec{H}(x,y,z,t)$ de ces équations dans le cas de l'onde plane. La propagation de l'onde plane est appelée propagation en mode Transverse Electrique Magnétique (TEM). Elle peut être décrite par l'équation de propagation (Équation 2-4):

$$\mathbf{E} = E_{\max} e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - \beta z)} \quad \mathbf{H} = H_{\max} e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - \beta z)}$$

Équation 2-4 : Equations de propagation de l'onde plane

Les Figure 2-2 et Figure 2-3 représentent respectivement, à un instant donné, l'état de l'onde plane en milieu non dissipatif ($\alpha=0$) et en milieu absorbant ($\alpha \neq 0$). Les vecteurs \vec{E} et \vec{H} sont perpendiculaires.

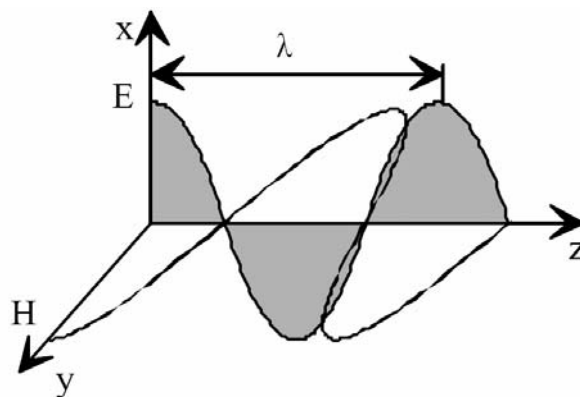


Figure 2-2 : Propagation d'une onde plane sans dissipation ($\alpha=0$)

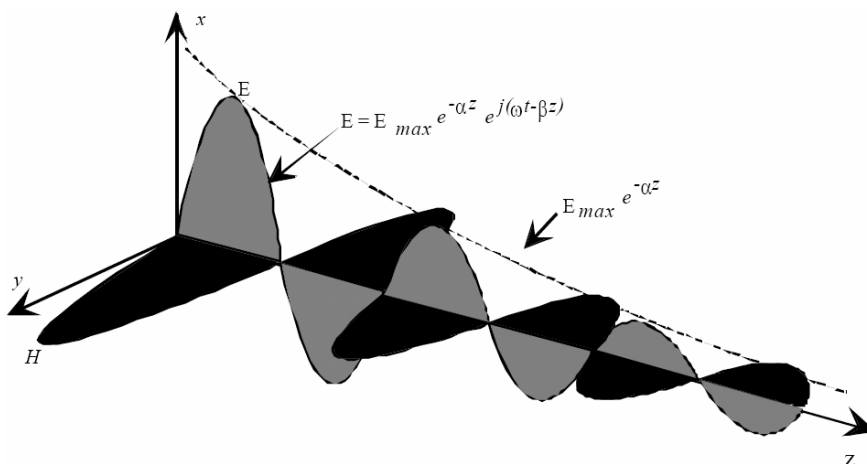


Figure 2-3 : Propagation d'une onde plane en milieu dissipatif ($\alpha \neq 0$)

2.1.3.4. Propagation guidée

Des guides creux métalliques sont utilisés pour canaliser les ondes électromagnétiques par réflexions multiples de l'onde sur les parois internes du guide. Les conducteurs creux peuvent être de sections connexes (guide rectangulaire, elliptique ou circulaire) ou multiplement connexes (guide coaxial). Nous allons développer succinctement le cas du guide rectangulaire que nous utiliserons en pratique au cours de ce travail (Figure 2-4). Pour ces guides, les modes de propagation sont de deux types suivant la nature du champ perpendiculaire à la direction de propagation : le champ électrique (mode Transverse Electrique : TE) ou le champ magnétique (mode Transverse Magnétique : TM). Les conditions aux limites et de propagations imposent des dimensions spécifiques aux guides. Ce qui se traduit en terme de longueurs d'onde par les relations :

$$\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} \quad \gamma_0^2 - \gamma_g^2 = \gamma_c^2$$

Équation 2-5 : Equations imposant les conditions aux limites de propagations

Avec : $\lambda_0 = \frac{2\pi}{\gamma_0} \quad \lambda_g = \frac{2\pi}{\gamma_g} \quad \lambda_c = \frac{2\pi}{\gamma_c}$

λ_0 : Longueur d'onde en espace libre

λ_g : Longueur d'onde guidée

λ_c : Longueur d'onde de coupure

γ_c : Constante de propagation de coupure

γ_g : Constante de propagation guidée

γ_0 : Constante de propagation en espace libre

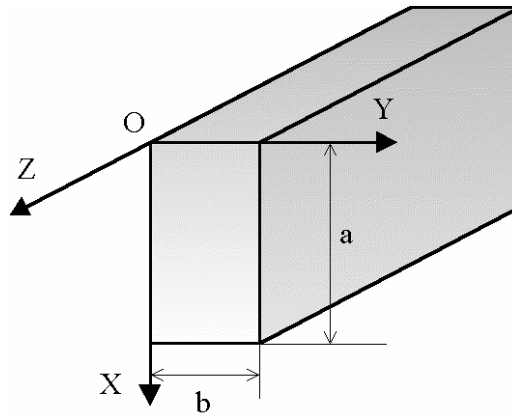


Figure 2-4 : Guide d'onde rectangulaire

Trois cas peuvent se présenter :

$\lambda_0 < \lambda_c$: Propagation de l'onde sans atténuation (autre que celle liée aux pertes ohmiques) avec une vitesse de phase $v_g = \omega/\gamma_g$

$\lambda_0 = \lambda_c$: Le guide est à la coupure, propagation de l'onde sur la section avec une vitesse égale à $1/\sqrt{\mu\varepsilon'}$

$\lambda_0 > \lambda_c$: γ_g est imaginaire, l'onde est évanescente : elle subit une décroissance exponentielle très rapide, il n'y a pas de propagation.

Le résultat essentiel est que pour toute fréquence d'excitation f_0 inférieure à f_c , la propagation est impossible. Pour un guide de section rectangulaire (Figure 2-4), la résolution de l'équation de propagation associée aux conditions aux limites sur les parois du guide permet d'obtenir les profils des champs électrique $E(x,y,z,t)$ et magnétiques $H(x,y,z,t)$. Ainsi, pour le mode TE, diverses solutions sont possibles, définies par un couple d'entiers (m,n). La constante de propagation de coupure s'exprime alors par :

$$\gamma_c = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2}$$

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}}$$

Équation 2-6 : Expression de la constante de propagation de coupure

γ_c : Constante de propagation de coupure
 λ_c : Longueur d'onde de coupure
 a, b : Dimensions du guide d'onde
 m, n : Couple d'entier définissant le mode de propagation TE_{mn} ou TM_{mn}

Pour le mode fondamental (mode ayant la longueur d'onde de coupure la plus basse), c'est à dire le mode TE_{10} pour $m=1$ et $n=0$ (Figure 2-5), à la fréquence industrielle de 2.45 GHz et pour un guide standard WR340 ($a=86.36$ mm, $b=43.18$ mm), les longueurs d'ondes caractéristiques sont les suivantes :

$$\lambda_c = 172.6 \text{ mm} \quad \lambda_g = 173.6 \text{ mm} \quad \lambda_0 = 122.4 \text{ mm.}$$

La condition de propagation $\lambda_0 < \lambda_c$ est bien vérifiée.

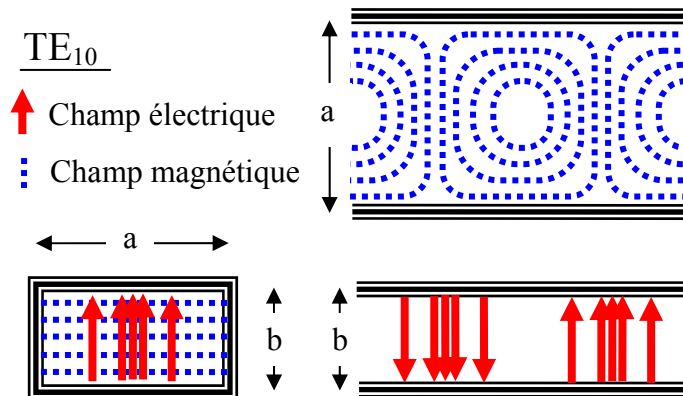


Figure 2-5 : Configuration des champs électriques et magnétiques du mode TE_{10} dans un guide d'onde rectangulaire

2.1.4. Applicateurs électromagnétiques

2.1.4.1. Principe

Un applicateur (ou cavité) électromagnétique est un volume limité par une surface conductrice fermée qui permet le transfert de l'énergie électromagnétique véhiculée par un

guide d'onde vers l'objet à traiter. Sa conception dépend de la nature, de la forme et des dimensions du matériau ; elle dépend aussi de la fréquence employée, de la puissance à appliquer et de la nature (continue, semi continue, statique) du processus. Les cavités sont de deux types en fonction de leurs dimensions : les cavités surdimensionnées, ou les cavités résonantes.

2.1.4.2. Les cavités surdimensionnées

Les cavités surdimensionnées sont de grandes tailles et ne permettent pas d'obtenir des interférences constructives, la répartition des champs dans ce type de cavité n'est pas connue simplement. Plusieurs modes de résonance existent dans de telles cavités, il s'agit de cavités multimodes.



Figure 2-6 : Brasseur d'ondes

L'applicateur étant statique dans un four à micro-ondes, l'uniformité du champ doit être optimale dans les trois directions. Le but recherché est donc d'obtenir une homogénéité statistique, en modifiant cycliquement la répartition d'énergie dans la cavité. Dans ce cas, des brasseurs d'ondes permettent d'obtenir un champ électromagnétique relativement uniforme. Le brasseur d'onde n'est rien d'autre qu'une hélice métallique, qui diffuse les ondes envoyées afin de garantir une homogénéité du champ électromagnétique. Comme exemple d'applications, on peut citer le four micro-onde domestique.

2.1.4.3. Les cavités résonantes

2.1.4.3.1. Généralité sur les cavités résonantes

Les cavités résonantes possèdent des dimensions particulières, elles peuvent être le siège d'interférences constructives et donnent donc lieu à des phénomènes de résonance. Comme pour les guides, les modes propres de résonance forment une série de valeurs discrètes avec une répartition des champs correspondants. Il existe 2 principaux types de cavités résonantes, les cavités cylindriques et les cavités rectangulaires que nous allons détailler plus loin dans ce chapitre. Dans toute cavité résonante :

L'énergie réfléchie par la charge doit être réduite au minimum, afin d'assurer d'une part, le transfert optimal d'énergie au matériau à traiter et d'autre part la protection du générateur.

La charge vue par le générateur inclut : la ligne de transmission, la cavité, le matériau. Tous ces éléments induisent des impédances désadaptées, avec de multiples réflexions aux interfaces. Pour corriger au mieux cette impédance, une adaptation est possible en jouant sur plusieurs paramètres :

- Ajustement des dimensions de la cavité.
- Ajustement des impédances en guide (Capacitive, Inductive), réalisé sous forme d'obstacles de faible épaisseur : fenêtre, iris, pilier ou vis plongeante réglable, ou encore grâce à un piston mobile de court-circuit en bout de ligne.

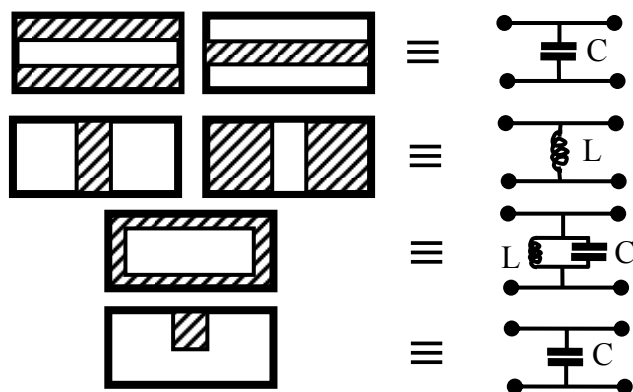


Figure 2-7 : Obstacles en guide et schémas électrique équivalents

Dans la plupart des cas avec une cavité résonante, l'adaptation ne suffit pas à protéger le générateur. Des circulateurs à ferrites et une charge d'eau sont donc souvent utilisés. Le circulateur est un élément à trois accès qui est inséré entre deux sections de guide. L'énergie incidente le traverse avec une très faible perte, mais l'énergie réfléchie est déviée vers le troisième accès, la charge d'eau va dissiper cette énergie réfléchie (Figure 2-8). Cet effet est dû à l'emploi de ferrites, composés ferrimagnétiques Fe_3O_4 aimantés.

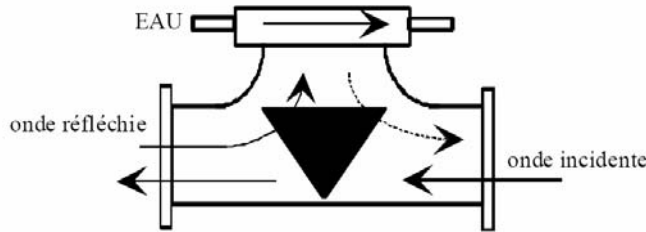


Figure 2-8 : Schéma d'un circulateur à ferrite permettant de dévier les ondes réfléchies vers une charge à eau.

2.1.4.3.2. Les cavités résonantes rectangulaires

Considérons le cas d'une cavité rectangulaire de dimension $a \times b \times L$ dans le repère (O, x, y, z) avec $a > b$, la répartition des champs pour un mode TE_{mnp} est donnée par les expressions suivantes (Figure 2-4):

$$\vec{E} = jH_0 \frac{\omega\mu}{\gamma_r^2} \begin{pmatrix} \frac{n\pi}{b} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{L}\right) \\ -\frac{m\pi}{a} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{L}\right) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{H} = -\frac{H_0}{\gamma_r^2} \begin{pmatrix} \frac{m\pi}{a} \frac{p\pi}{L} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{L}\right) \\ \frac{n\pi}{b} \frac{p\pi}{L} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{p\pi z}{L}\right) \\ -\gamma_r^2 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{p\pi z}{L}\right) \end{pmatrix}$$

a, b, L : dimension de la cavité
 x, y, z : direction dans le repère
 m, n, p : triplet d'entier définissant le mode de résonance TE_{mnp}
 H_0 : Excitation magnétique initiale
 j : nombre imaginaire
 ω : pulsation
 μ : perméabilité magnétique du milieu

γ_r : constante de propagation de résonance $\gamma_r = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{L}\right)^2}$

f_r est la fréquence de résonance qui s'exprime par : $f_r = \frac{1}{2\sqrt{\mu\epsilon'}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{L}\right)^2}$

Pour vérifier les conditions aux limites à la résonance, la longueur de la cavité doit être un multiple de λ_g (λ_g , la longueur d'onde guidée), on a donc :

$$L = p \frac{\lambda_g}{2}$$

Équation 2-7 Condition de résonance

Les modes que nous utiliserons seront du type TE₁₀₂ ou TE₁₀₃ suivant que l'on souhaite avoir respectivement au centre de la cavité un ventre de champ magnétique ou électrique. Il existe, dans les deux cas, deux composantes de champ magnétique, H_x et H_z , et une composante de champ électrique E_y . La Figure 2-9 représente les profils de champs électrique et magnétique pour une excitation du mode TE₁₀₂ et du mode TE₁₀₃. L'indice p correspond au nombre de ventres du champ électromagnétique dans la direction de propagation z. En pratique, la longueur L de la cavité est réglable grâce à un piston de court-circuit mobile pour se placer dans les conditions de résonance (Équation 2-7).

Facteur de qualité Q_0

Le facteur de qualité ou de surtension de la cavité à vide Q_0 quantifie les pertes intrinsèques de la cavité; il est défini par f_r' et f_r'' , respectivement les parties réelle et imaginaire de la fréquence de résonance f_r . Physiquement, f_r' représente la fréquence propre de résonance et f_r'' , un facteur lié aux pertes. Plus Q_0 est élevé, plus les pertes sont faibles. Le coefficient de qualité est lié aussi à ω_r (la pulsation de résonance) et au rapport de l'énergie emmagasinée W dans la cavité à la puissance dissipée (P_d):

$Q_0 = \frac{f_r'}{2f_r''}$	<p>Q_0 : facteur de qualité</p> <p>f_r' (s-1): partie réelle de la fréquence de résonance</p> <p>f_r'' (s-1): partie imaginaire de la fréquence de résonance</p>
$Q_0 = \omega_r \frac{W}{P_d}$	<p>ω_r (rad.s-1): la pulsation de résonance</p> <p>W (J): énergie emmagasinée dans la cavité</p> <p>P_d (W): puissance dissipée</p>

Les pertes P_d ont plusieurs origines :

- les pertes diélectriques (négligeables si la cavité est remplie d'air)
- les pertes par rayonnement (existence de fentes, d'ouvertures quelconques)
- les pertes ohmiques (courant de conduction sur les parois de l'applicateur).

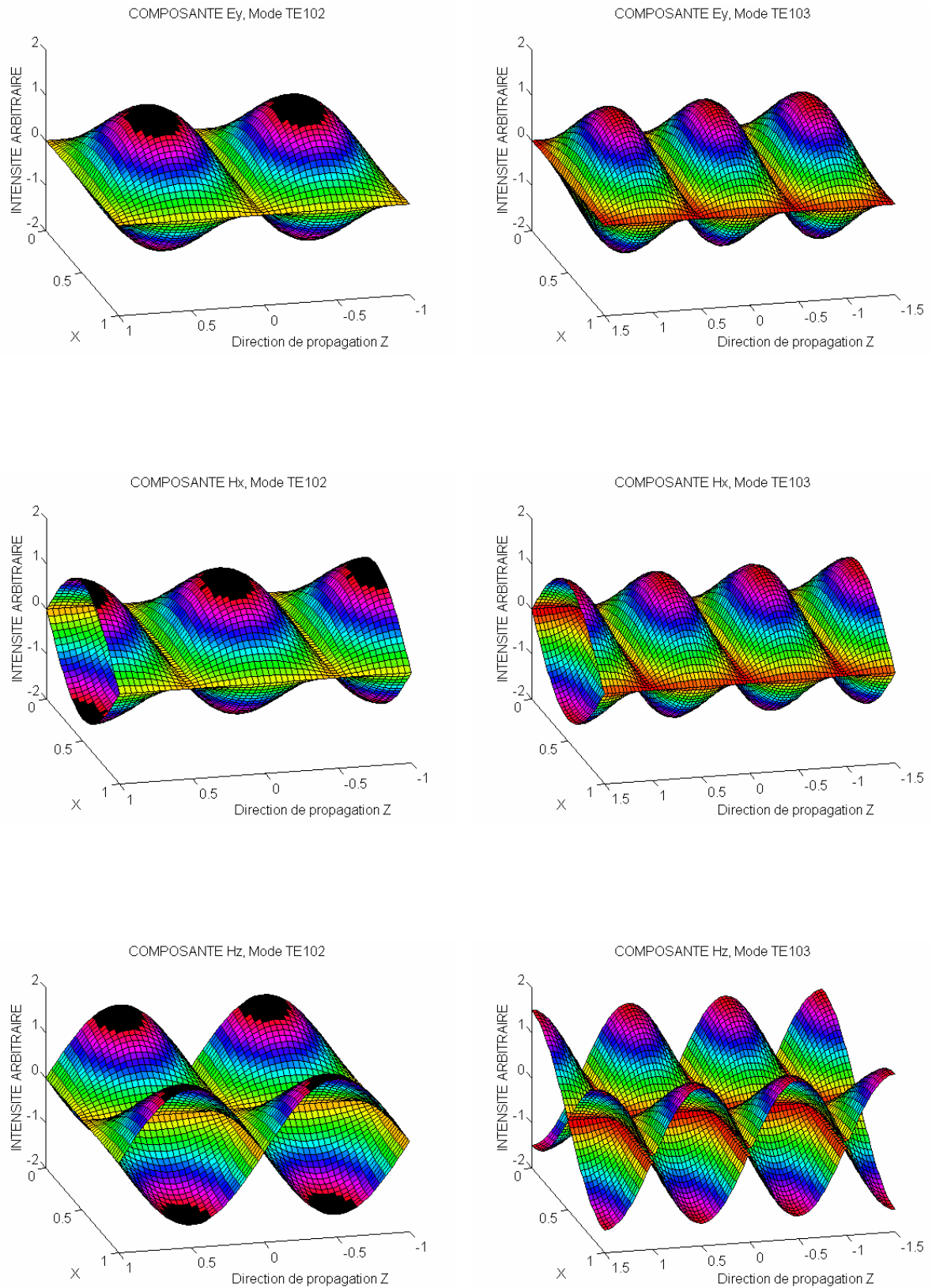


Figure 2-9 : Cartographie des champs électromagnétiques dans une cavité résonante rectangulaire pour les modes TE_{102} et TE_{103} .

Le facteur de qualité est d'autant plus grand que les pertes sont faibles. Lorsque un échantillon est placé dans l'applicateur, un terme dissipatif supplémentaire P_e lié à l'échantillon apparaît (Q_e , le facteur de qualité associé à la présence de l'échantillon), d'où le facteur de la cavité chargée Q_c :

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_e}$$

La Figure 2-10 représente une courbe de résonance typique obtenue pour une cavité rectangulaire, la longueur variable L de la cavité a été réglée pour exciter le mode TE₁₀₂ et la puissance incidente fixée à 150 W. Le signal réfléchi est mesuré directement à la sortie de la cavité V_r (mV). Le coefficient de qualité de cette cavité, calculé à partir de la relation ci-dessous, est proche de 1200, ΔL est la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance.

$$Q_0 = \frac{L}{\Delta L} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_0} \right)^2$$

Q_0 : facteur de qualité

L (m): longueur variable de la cavité

ΔL (m): largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance

λ_g (m): longueur d'onde guidée

λ_0 (m): longueur d'onde en espace libre

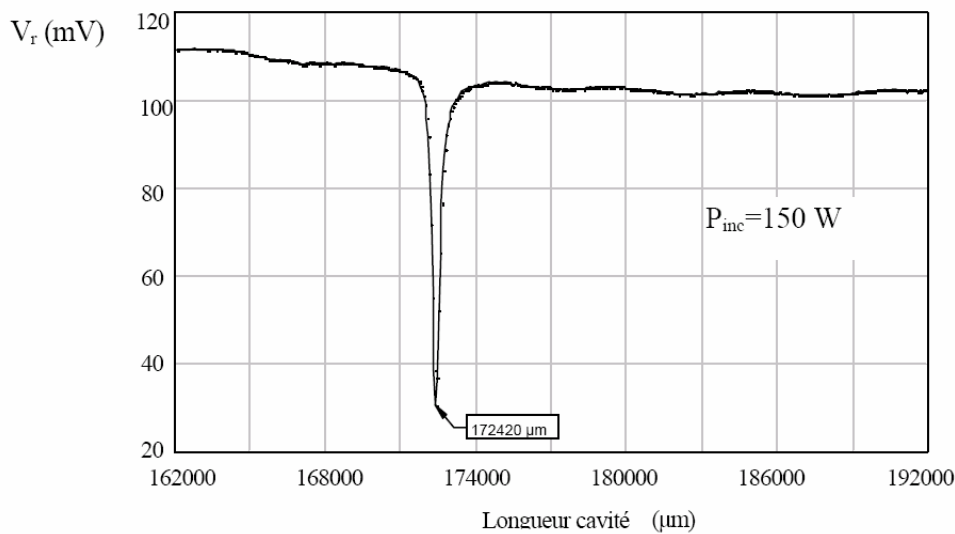


Figure 2-10 : Courbe de résonance typique pour le mode TE₁₀₂ d'une cavité rectangulaire

2.2. Interactions micro-ondes matière

(Références bibliographiques^[4-21])

2.2.1. Théorie des interactions micro-ondes matière

2.2.1.1. Introduction

Lorsque la matière est irradiée par une onde électromagnétique, plusieurs comportements sont possibles (Figure 2-11) :

- Le matériau est transparent, l'onde électromagnétique est transmise sans perte d'énergie.
- Le matériau est absorbant, une fraction plus ou moins importante de l'énergie de l'onde est absorbée.
- Le matériau est opaque, l'onde est réfléchie.

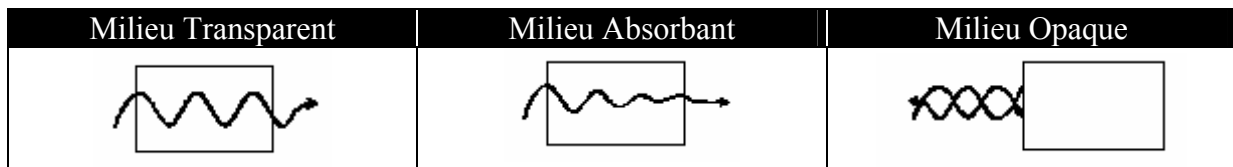


Figure 2-11 Comportements de la matière vis à vis d'une onde électromagnétique d'après^[20].

L'origine de ces différents comportements est liée à la nature de la matière qui est constituée de charges mobiles (caractérisées par une conduction σ) et par des charges fixes (caractérisées par la permittivité complexe : ϵ^*) pouvant s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu peut conduire à un transfert d'énergie. Ainsi l'application d'un champ alternatif fait osciller ces charges qui peuvent suivant les fréquences devenir trop grandes et ne plus suivre la fréquence du champ appliqué. Il y a alors un déphasage entre le champ d'excitation et la réponse. C'est ce déphasage qui va être à l'origine de l'absorption de l'énergie engendrant le chauffage.

2.2.1.2. Interaction champ électrique matière

Au niveau microscopique, les entités dipolaires, ioniques, électroniques sont sensibles au champ électrique et réagissent en effectuant des mouvements (rotation, translation) limités par les forces de liaison du milieu. Ces mécanismes conduisent à l'échauffement du matériau.

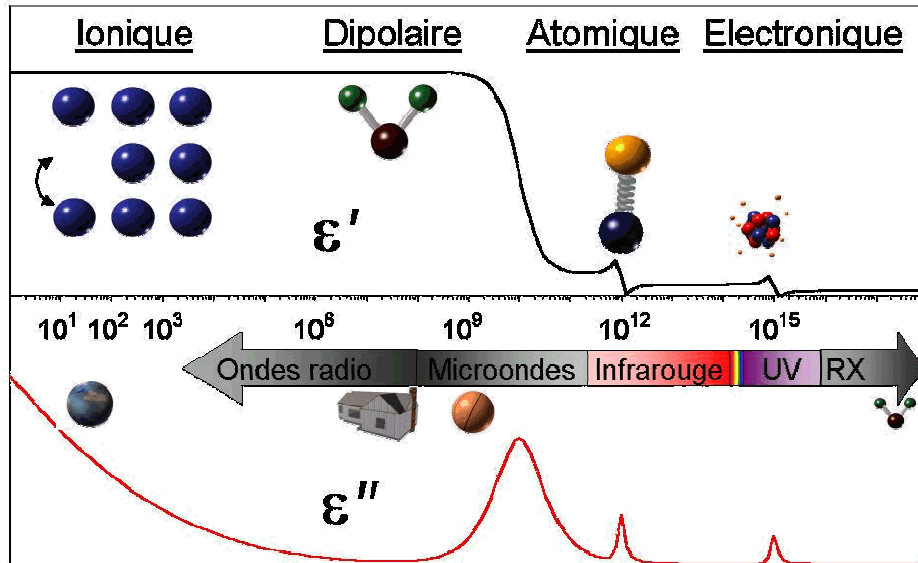


Figure 2-12 Courbes de relaxation de Debye^[21]

Au niveau macroscopique, la puissance électromagnétique absorbée (P_{abs}) par le milieu est proportionnelle au carré du champ électrique. L'expression complète (P_{abs}) contient deux termes : le premier constitue les pertes diélectriques et le second, les pertes par conduction (pour un matériau diélectrique $\sigma=0$).

$$P_{\text{abs}} = \sigma_{\text{eff}} E^2$$

$$P_{\text{abs}} = (\omega \varepsilon'' + \sigma) E^2$$

$$P_{\text{abs}} = (\underbrace{\omega \varepsilon' \tan \delta}_{\text{Pertes diélectriques}} + \underbrace{\sigma}_{\text{Pertes par conduction}}) E^2$$

Pertes diélectriques

Pertes par conduction

P_{abs} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$): Puissance absorbée par unité de volume

σ_{eff} ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$): Conductivité électrique efficace

E ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$): Champ électrique

ω ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$): Pulsation

ε'' ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$): partie imaginaire de la permittivité

ε' ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$): partie réelle de la permittivité

$\tan \delta$ (-): Facteur de perte

σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$): Conductivité électrique

La matière qui absorbe l'énergie électromagnétique affecte le champ électrique qui décroît exponentiellement en pénétrant à partir de la surface du matériau selon z.

$$E_m(z) = E_t e^{-\alpha z}$$

$$P_m(z) = \sigma_{\text{eff}} E_m^2(z) = \sigma_{\text{eff}} E_t^2 e^{-2\alpha z}$$

Avec :

E_m (V.m⁻¹) : champ électrique dans la matière

E_t (V.m⁻¹) : champ électrique

α (m⁻¹) : Coefficient d'atténuation ou d'affaiblissement.

z (m) : distance parcourue dans la matière depuis la surface

P_m (W.m⁻³) : puissance absorbée dans la matière par unité de volume

σ_{eff} (Ω⁻¹.m⁻¹) : Conductivité électrique efficace

- La profondeur de pénétration D_p est définie comme la distance à laquelle la puissance est divisée par 'e' : $P_m(z=D_p)=P_{\text{max}}e^{-1}$ ce qui correspond à 36,79% de la valeur initiale de surface.

$$D_p=(2\alpha)^{-1}$$

- la profondeur de peau δ du champ électrique au sein du matériau telle que $E_m(z=\delta)=E_t e^{-1}$ est représentée par $\delta=1/\alpha$. Ce facteur peut s'écrire comme ci-dessous, le Tableau 2-3 donne une équation simplifiée suivant les pertes dominantes:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{2 \mu_r \epsilon'_r}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right)^{-1/2}$$

Dans le cas d'un diélectrique à faible perte

avec: $\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \ll 1$, cette expression se simplifie:

$$\delta \cong \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{\mu_r \epsilon'_r}} \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$$

λ_0 (m) : Longueur d'onde du rayonnement

ϵ' (F.m⁻¹) : Constante diélectrique $\epsilon' = \frac{\epsilon''_p}{\tan(\delta)}$

ϵ'' (F.m⁻¹) : Partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon'' = \epsilon''_p + \frac{\sigma}{\omega}$

σ (Ω⁻¹.m⁻¹) : conductivité électrique

ω (rad.s⁻¹) : pulsation $\omega = \frac{2\pi}{\lambda_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$

μ_r : Perméabilité relative

Tableau 2-3 Equations simplifiées de la profondeur de peau en fonction des pertes dominantes

matériau à pertes diélectriques dominantes	matériau à pertes par conduction dominantes
$\epsilon_p'' \gg \frac{\sigma}{\omega}, \tan(\delta) = \frac{\epsilon_p''}{\epsilon'}$ et $\mu_r=1$	$\epsilon_p'' \ll \frac{\sigma}{\omega}$
$\delta \cong \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{\epsilon_r'}} \frac{1}{\tan(\delta)}$	$\delta \cong \frac{2}{\sigma} \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu}}$

Dans le domaine des micro-ondes, les longueurs d'ondes mises en jeu sont de l'ordre du décimètre et donc, du même ordre de grandeur que les objets à traiter. Dans un matériau diélectrique [2,3], l'énergie électromagnétique pénètre et s'atténue dans le volume (Si la profondeur de pénétration est de l'ordre de grandeur de l'objet) en produisant un échauffement dans toute la masse. Dans ce cas, et c'est l'une des originalités du chauffage par micro-ondes, le chauffage peut être volumique et présente des phénomènes thermiques propres. (flux de chaleur et gradients de températures inverses).

2.2.1.3. Interaction champ magnétique matière

2.2.1.3.1. Pertes magnétiques

De manière analogue aux propriétés diélectriques, les propriétés magnétiques sont décrites par la perméabilité complexe $\mu^* = \mu' + j\mu''$.

Pour la plupart des matériaux non magnétiques, les pertes magnétiques sont quasiment nulles mais pour certains, ces pertes peuvent être assez importantes et conduire à l'échauffement du matériau.

Le traitement mathématique utilisé pour les diélectriques peut leur être transposé par analogie avec les interactions entre les dipôles électriques et le champ électrique. En particulier, la formule donnant la puissance dissipée peut être déduite en remplaçant E par H et ϵ'' par μ'' ($\epsilon' \tan(\delta)$ étant égal à ϵ'')

$$P_{abs} \approx \omega \mu'' H^2$$

P_{abs} (W.m ⁻³)	: puissance absorbée par unité de volume
ω (rad.s ⁻¹)	: pulsation
μ'' (H.m ⁻¹)	: perméabilité magnétique imaginaire
H (A.m ⁻¹)	: champ magnétique

Le chauffage pour ce type de matériau peut être un chauffage volumique.

2.2.1.3.2. Induction magnétique

Le chauffage par induction magnétique peut être également envisagé. En effet, il est bien établi conformément à la loi de Lenz :

« lorsqu'un matériau conducteur est soumis à un champ magnétique variable, des courants sont induits tendant à s'opposer à la variation de flux magnétique ».

Ces courants, dissipés par effet Joule, provoquent l'échauffement du matériau. Comme les courants induits n'opèrent qu'en surface (effet de peau), le chauffage est, dans ce cas, un chauffage de surface. Le champ magnétique transmis \vec{H}_t ou champ à la surface de l'échantillon, pénètre sur une profondeur dite de peau δ qui s'exprime par:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}}$$

δ (m): profondeur de peau
 μ (N.A⁻² ou H.m⁻¹): perméabilité magnétique
 σ (Ω⁻¹.m⁻¹): conductivité électrique
 ω (rad.s⁻¹): pulsation

La puissance ainsi dissipée dans le matériau peut être calculée pour diverses géométries d'échantillons. Considérons le cas d'un échantillon cylindrique de rayon R placé parallèlement à un champ magnétique \vec{H}_0 uniforme de pulsation ω . La puissance dissipée par effet Joule par unité de longueur de cylindre s'écrit alors :

$$P = \frac{\pi R}{\sigma\delta} H_t^2$$

P (W.m⁻¹): Puissance absorbée par unité de longueur du cylindre
R (m): Rayon du cylindre
 δ (m): Profondeur de peau
 σ (Ω⁻¹.m⁻¹): Conductivité électrique
 H_t (A.m⁻¹): Champ magnétique

Cela exclut a priori le chauffage en cavité micro-onde (à 2.45 GHz) des conducteurs électriques tels que les métaux car la profondeur de pénétration (δ) y est assez faible. Cependant, pour des matériaux à conductivité intermédiaire ($\sigma \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) comme certains oxydes^[4] (CuO, YBa₂Cu₃O_{7- δ ...}), la profondeur de peau (δ) peut devenir suffisamment importante pour que le chauffage par induction puisse intervenir.

2.2.2. Modélisation et spécificité du chauffage micro-ondes

2.2.2.1. Les pertes thermiques

Un matériau porté à une température supérieure à celle de son environnement dissipe cette excès d'énergie sous trois formes : perte par conduction thermique (P_{cond}), perte par rayonnements (P_{ray}) et enfin perte par convection (P_{conv}). Les équations ci-dessous traduisent ces pertes (dissipation) au niveau macroscopique. Dans les conditions de frittage / synthèse d'oxyde, les pertes par convection sont souvent négligeables devant les autres pertes (conduction / rayonnement). Le manque de données thermodynamiques est souvent un frein important à la modélisation de ces pertes thermiques.

Pertes par conduction :

$$P_{\text{cond}} = -\Lambda \cdot s \frac{\partial T}{\partial x}$$

Pertes par rayonnement :

$$P_{\text{rad}} = \sigma_S \cdot \varepsilon_T \cdot S \cdot T^4$$

Pertes par convection :

$$P_{\text{conv}} = \alpha_c \cdot s \cdot \Delta T$$

P_{xxx} (W) : puissance (cond, rad ou conv)

Λ (W.m⁻¹.K⁻¹) : conductivité thermique

s (m²) : section

T (K) : température

σ_S (W.m⁻².K⁻⁴) : constante de Stefan : $5.67 \cdot 10^{-8}$

ε_T (-) : coefficient d'émissivité

S (m²) : surface libre

α_c (W.m⁻².K⁻¹) : coefficient de transmission thermique

ΔT (K) : différence de température

$\Delta T / \Delta T_x$ (K.m⁻¹) : gradient de température

2.2.2.2. Bilan énergétique

Le bilan énergétique (Équation 2-8) exprimé localement prend en compte la puissance totale transmise à l'échantillon (P_{abs} partie 2.2.1), une fraction de cette puissance est dissipée (P_{dis} ci-dessus) et la puissance restante permet l'élévation de la température de l'échantillon. Les

contributions dues aux énergies de changement de structures, d'états ou d'autres modifications de la matière ne sont pas prises en compte ici, mais peuvent être ajoutées au bilan énergétique.

$$P_{trans} = \rho_m \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} + P_{dis}$$

Équation 2-8 : bilan énergétique

P_{trans} (W.m⁻³) : puissance transmise due à l'interaction micro-ondes / matière
 ρ_m (kg.m⁻³) : masse volumique
 C_p (J.kg⁻¹.K⁻¹) : Capacité thermique massique
 P_{dis} (W.m⁻³) : puissance dissipée par conduction, rayonnement, convection

2.2.2.3. Stabilité / emballement / rupture thermique

La stabilité du chauffage micro-ondes, dépend de la vitesse d'absorption des micro-ondes par le matériau par rapport à la capacité de ce dernier à dissiper la chaleur. En régime permanent, ($P_{trans}=const$ et $dT/dt=0$) la stabilité thermique est le résultat d'un équilibre entre la puissance absorbées et les pertes.

Dans le cas contraire, un phénomène d'emballement thermique peut apparaître. Par exemple, dans un chauffage par pertes diélectriques, l'absorption est proportionnelle aux pertes diélectriques ($\tan\delta$), or une évolution exponentielle de ces pertes en fonction de la température peut engendrer par avalanche un phénomène d'emballement thermique (Figure 2-13).

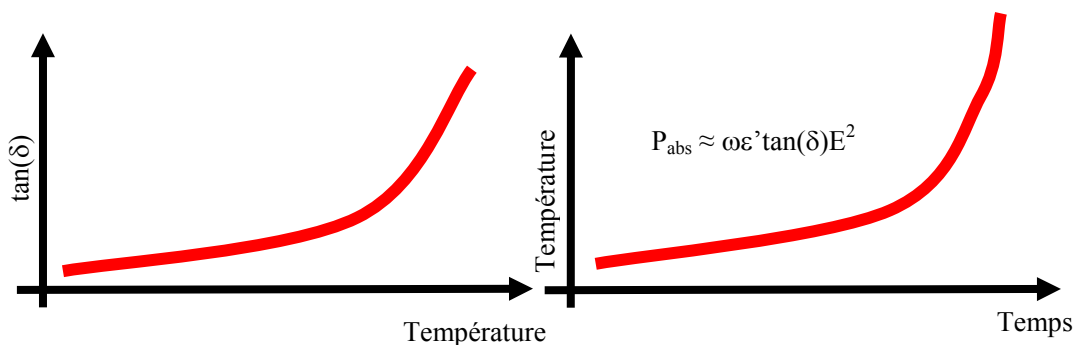


Figure 2-13 : Phénomène d'emballement thermique produit par un chauffage par perte diélectrique

Les phénomènes de rupture (ou coupure) de chauffe sont souvent associés à l'effet de peau. La profondeur de pénétration de l'onde électromagnétique dans la matière est fonction de

l'inverse de la conduction efficace. Si cette conduction augmente significativement en fonction de la température alors la pénétration du champ diminue, les micro-ondes interagissent donc moins avec la matière et une chute de la température peut en découler.

2.3. Etat de l'art des procédés micro-ondes appliqués aux céramiques

2.3.1. Historique

L'utilisation des micro-ondes pour le chauffage résulte des études réalisées sur les radars dans les années 45. L'emploi des micro-ondes dans les différentes étapes conduisant à la fabrication d'une céramique est plus récente (années 70) et peut intervenir principalement dans trois étapes : la synthèse, le séchage et le frittage. Le séchage micro-ondes est de nos jours très répandu, il permet des gains de temps et d'énergie conséquents ^[22,23]. Les premières publications traitant de la synthèse et du frittage ^[6,24,25,26,27,28] montrent la possibilité d'atteindre les hautes températures requises. Ces travaux démontrent la possibilité d'atteindre des hautes températures avec des vitesses de montée en température élevées, associées à un coût énergétique économiquement très intéressant. Un regain d'intérêt sur le chauffage micro-onde a été déclenché suite aux travaux de Jamney et Kimrey ^[29,30] qui ont observé une accélération de la cinétique de frittage de l'alumine sous irradiation micro-onde (28 GHz) conduisant à une diminution de la température de densification de ce matériau de 300°C. Cette observation, appelée « effet micro-ondes », a suscité un tel engouement que de nombreuses équipes ont réitéré ces expériences sur l'alumine ou les ont appliquées à d'autres matériaux diélectriques ^[31]. Cependant, grâce à l'amélioration des systèmes micro-ondes combinés à des mesures de température plus fiables, « l'effet micro-ondes » n'a fait que s'amoinrir au cours des différentes études pour être finalement du même ordre que l'incertitude sur la mesure de la température ^[32]. Dans l'esprit de tous, les micro-ondes ne pouvaient permettre la synthèse et le frittage qu'à la condition que le matériau ou le

précurseur à traiter soit *isolant*. Par la suite, des équipes comme celle de D.M.P. Mingos ou G. Desgardin se sont intéressées d'abord à la synthèse de matériaux *semi-métalliques* comme les cuprates supraconducteurs [33,34,35] puis à leur frittage [36]. Une nouvelle étape a été franchie quand l'équipe de D.K. Agrawal et R. Roy [37] montra la possibilité de frittage des *métaux* par chauffage micro-ondes. Le frittage et la synthèse micro-ondes ne sont plus maintenant limités aux seuls matériaux diélectriques comme l'indiquent les différents comptes rendus récents sur le chauffage micro-onde [18,38,39,40,41].

2.3.2. Facteurs influençant le chauffage

Le choix de la fréquence de travail, de la puissance, du type de cavité et de son mode de résonance vont être des facteurs déterminant du chauffage micro-ondes. De nombreux autres paramètres vont influencer ce chauffage complexe comme l'illustre le schéma (Figure 2-14)

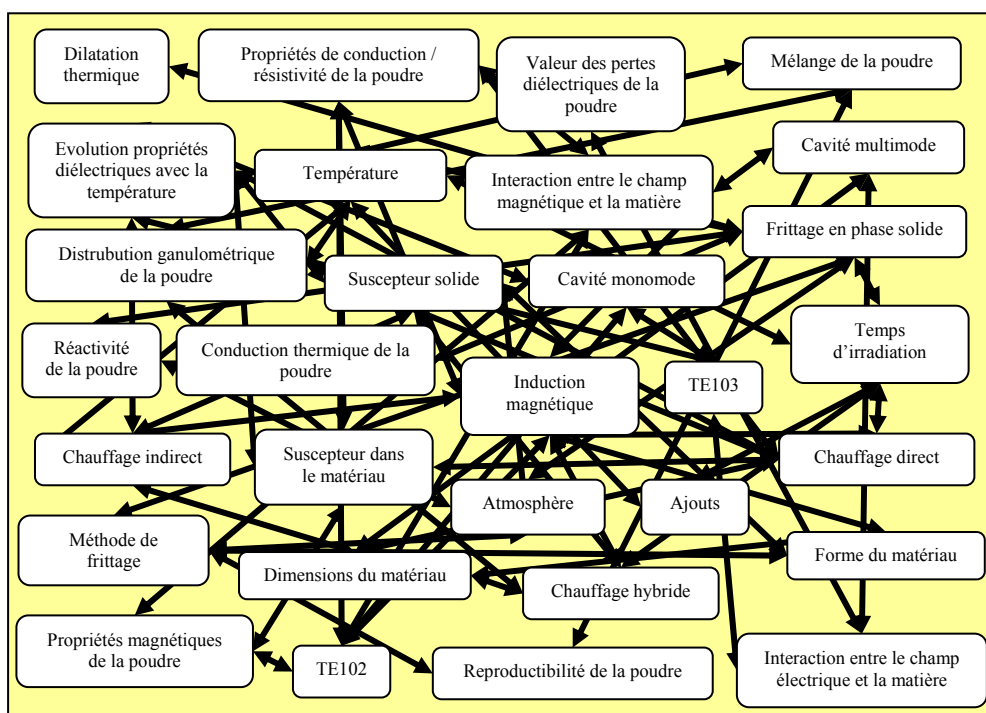


Figure 2-14 Schéma illustrant la complexité du chauffage micro-ondes d'après [42]

En effet les dimensions du matériau ou de ses constituants (grains) sont proches de la longueur d'onde micro-ondes ce qui engendre une complexité supplémentaire liée à

l'interaction entre ces différentes longueurs. Au-delà des dimensions, la forme du matériau est importante. Une attention toute particulière doit être portée à la forme de l'échantillon et du positionnement dans la cavité doit être portée. Les formes les plus courantes sont les pastilles, les cylindres longs.

L'autre facteur important concerne les propriétés de l'échantillon ou de ses constituants. Les propriétés électromagnétiques et leurs évolutions pendant l'expérience vont directement influencer la pénétration de l'onde dans la matière et la puissance absorbée (voir équations dans le paragraphe 2.2 Interactions micro-ondes matière). Les propriétés thermiques et leurs variations vont quant à elles décrire la puissance dissipée par l'échantillon. La différence de puissance absorbée et dissipée traduit le chauffage effectif de l'échantillon.

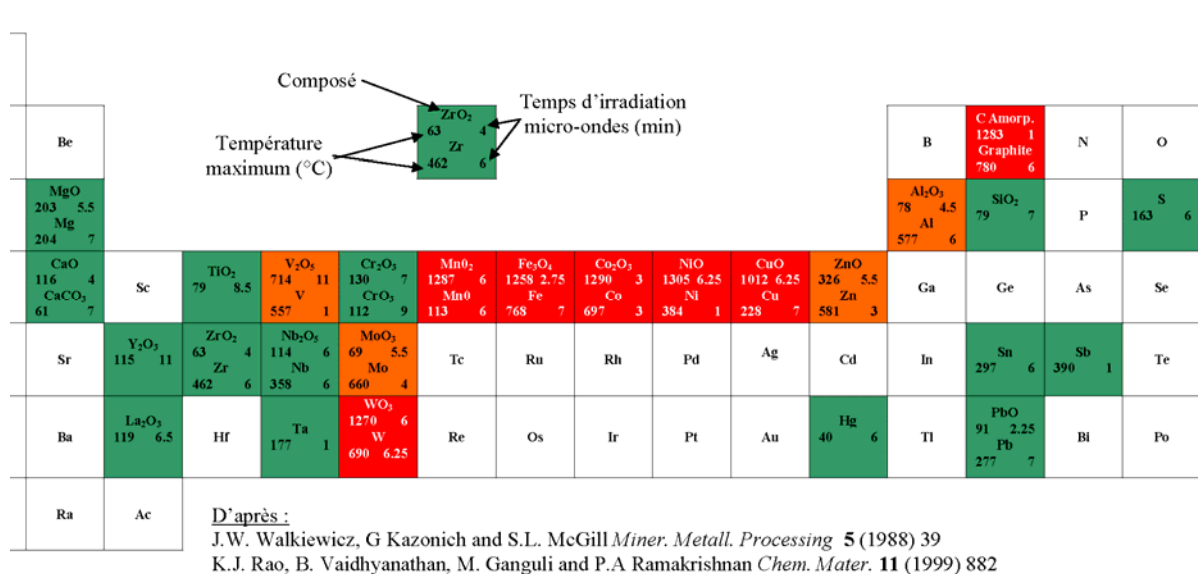


Figure 2-15 : Tableau périodique synthétique illustrant le comportement de produits sous irradiation micro-ondes (2.45GHz) d'après les travaux de [39,43]

Quelques auteurs comme J.W. Walkiewicz^[43] et K.J. Rao^[39] ont listé l'élévation de température de produits soumis pendant un temps variable à un champ micro-ondes à 2.45 GHz en cavité multimode. Sur la Figure 2-15 synthétique, nous avons reporté ces résultats concernant des oxydes et quelques métaux. Ces résultats sont difficilement reproductibles car les propriétés physiques notamment des oxydes sont variables en fonction de leur stœchiométrie en oxygène et plus globalement la granulométrie des poudres n'est pas indiquée. Enfin en ce qui concerne les métaux, une mince couche d'oxyde à la surface de la poudre métallique ou des impuretés importantes sont les deux hypothèses souvent suggérées pour expliquer les résultats obtenus par Walkiewicz. Néanmoins, on remarque que les oxydes

métalliques sont propices au chauffage micro-ondes et permettent d'obtenir des températures élevées avec un temps d'exposition relativement court.

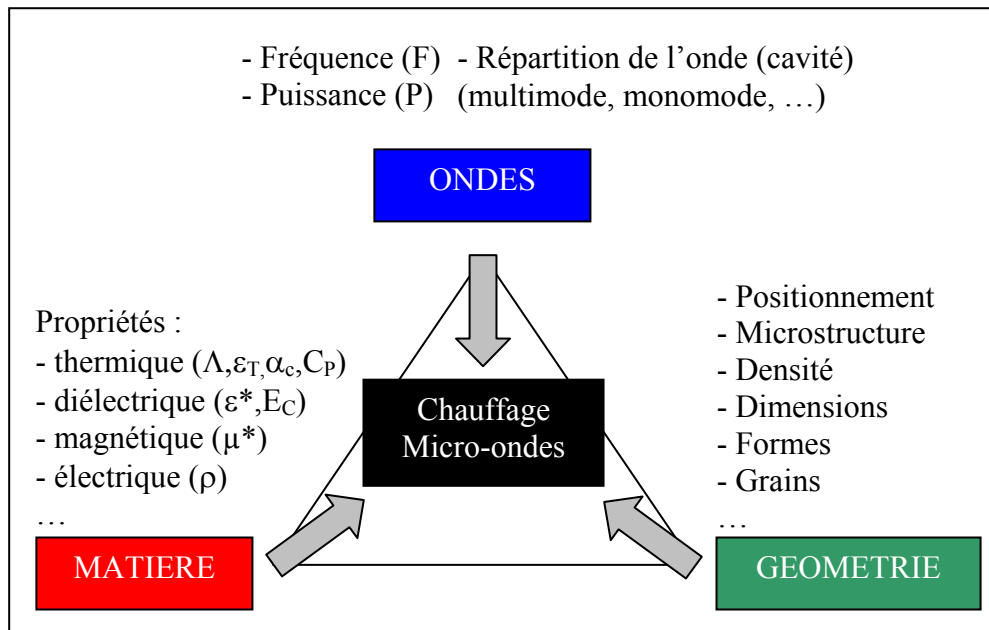


Figure 2-16 : Paramètres influençant le chauffage micro-ondes

Pour résumer, le chauffage micro-ondes possède de nombreux paramètres qui peuvent cependant être regroupés en trois familles (Figure 2-16):

«ONDES» : Les paramètres liés à la répartition de l'onde et son intensité.

«MATIERE» : Les paramètres liés aux propriétés intrinsèques du/des constituant(s)

«GEOMETRIE» : Les paramètres liés à la taille, la forme, le positionnement et la microstructure de l'échantillon.

2.3.3. Les différents types de chauffage

2.3.3.1. Chauffage direct

Le chauffage direct consiste à exposer le matériau directement aux micro-ondes (Figure 2-17). Le chauffage résulte alors de la seule interaction entre les micro-ondes et la matière. Le chauffage direct peut nécessiter une étape " d'activation" qui consiste généralement à élever la température de l'échantillon avant l'irradiation micro-ondes.

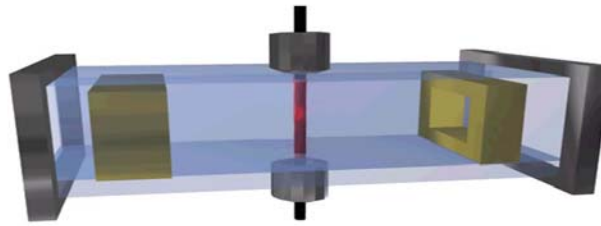


Figure 2-17 Chauffage direct d'un barreau dans une cavité résonante TE_{10p}

2.3.3.2. Chauffage indirect / hybride

Le chauffage indirect consiste à utiliser un matériau absorbant appelé suscepteur qui, irradié par les micro-ondes, s'échauffe et transmet par rayonnement infrarouge (IR) de l'énergie à l'échantillon à traiter. Ce type de chauffage peut donc s'assimiler à un chauffage traditionnel, car l'échauffement du matériau résulte d'un apport d'énergie par rayonnement infrarouge exclusivement. Ce type de comportement justifie le terme de chauffage micro-ondes indirect.

Néanmoins, il peut arriver que l'échantillon devienne absorbant lui aussi à partir d'un certain temps (Figure 2-18): par conséquent une fraction de l'énergie reçue par l'échantillon provient du rayonnement micro-ondes. Ce type de chauffage est donc nommé chauffage hybride.

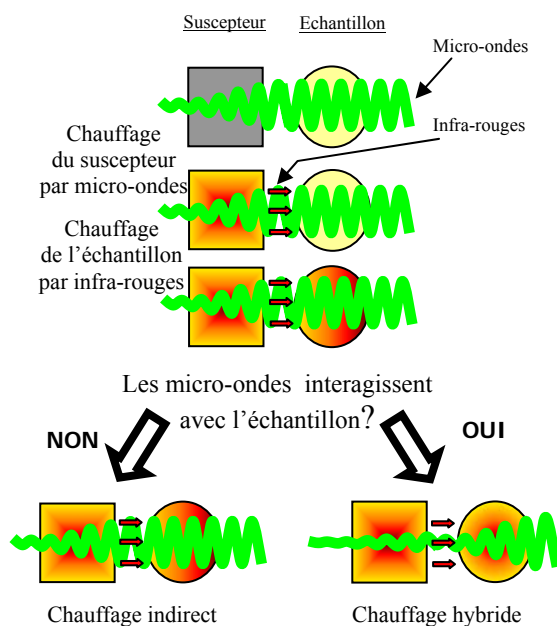


Figure 2-18 : Mécanismes de chauffage Indirect / Hybride

Le chauffage hybride se produit quand l'échauffement de l'échantillon n'est pas dû à la seule interaction des micro-ondes. Ce mode de chauffage peut aussi être obtenu grâce au couplage d'un four conventionnel (infrarouge ou convection) avec un dispositif micro-ondes (cas de certains procédés micro-ondes équipés d'une cavité surdimensionnée).

2.3.4. Contraintes du chauffage micro-ondes

2.3.4.1. Mesure de la température

La température est l'une des grandeurs physiques les plus difficiles à mesurer dans un environnement micro-ondes. Deux difficultés majeures sont à noter :

- Le procédé de mesure peut modifier la répartition des ondes électromagnétiques et perturber la mesure elle-même. (absorption, réflexion voire fuite de l'onde).
- La présence éventuelle de gradients de température nécessite plusieurs points de mesure pour décrire correctement le profil thermique de l'échantillon (ex : gradient entre la surface et le cœur de l'échantillon)

Parmi tous les dispositifs de mesure de haute température, les mesures à l'aide de thermocouples et par pyrométrie optique sont celles qui sont couramment utilisées.

La mesure de la température avec un thermocouple dans un environnement micro-ondes présente certaines difficultés :

- Dans le cas d'un chauffage direct, la mesure de la température doit se faire directement au niveau de l'échantillon. Les micro-ondes chauffent l'échantillon et très peu la cavité d'où la nécessité de positionner la sonde à proximité de l'échantillon. Mais, le maintien du contact thermique avec l'échantillon peut s'avérer difficile puisque la taille de ce dernier peut varier au cours de l'expérience.
- Des gradients de température sont très souvent produits durant le chauffage micro-ondes, ce qui impose plusieurs points de mesures pour décrire correctement le profil thermique.
- Le thermocouple doit interagir le moins possible avec les micro-ondes. Pour cela le positionnement doit être étudié avec soin. Le blindage du thermocouple est nécessaire pour ne pas perturber la mesure de la température (f.e.m. induite) et limiter les fuites micro-ondes à l'extérieur de la cavité (effet d'antenne). Ainsi, la taille et la géométrie de la sonde de température doivent être la plus petite possible pour limiter les interactions.

Pour toutes ces raisons, les expérimentateurs ont essentiellement recours à des mesures sans contact telles que les mesures par pyrométrie. Plusieurs dispositifs de pyrométrie tels que la pyrométrie monochromatique ou bichromatique permettent de mesurer la température de surface de l'échantillon.

Dans le premiers cas, la mesure de la luminance pour une longueur d'onde donnée, permet de déterminer la température sans contact via l'équation de Planck (Équation 2-9). Cependant, cette mesure nécessite de connaître avec précision le coefficient d'émissivité ϵ_L de l'échantillon (et son évolution en fonction de la température). Une erreur d'estimation de ϵ_L de l'ordre de 20% peut entraîner dans la gamme de mesure des erreurs de température supérieures à 150°C. Le faisceau lumineux provenant de la source doit être suffisamment ouvert pour couvrir entièrement l'objectif du pyromètre (condition de dimension de cible minimale et de pointage sur le centre de la cible).

Pour s'affranchir de ce problème, une solution consiste à placer à proximité de l'échantillon (contact thermique satisfaisant) un matériau sous forme de film mince dont on connaît parfaitement l'émissivité en fonction de la température. Cette sonde est reliée au pyromètre via une fibre optique afin de mesurer précisément la luminance et d'en déduire la température.

$$L(\lambda, T) = \epsilon_L \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1}$$

Équation 2-9 Equation de Planck

$L(\lambda, T)$: luminance monochromatique d'un corps
($W.m^{-3}.sr^{-1}$).

$C_1 = 1,9106 \cdot 10^{-16}$ ($W.m^2.sr^{-1}$)

$C_2 = 1.4388 \cdot 10^{-2}$ (m.K)

λ : longueur d'onde (m)

T : température absolue (K)

ϵ_L : émissivité ($\epsilon_L=1$ pour un corps noir)

La pyrométrie bichromatique permet aussi de s'abstenir de la connaissance de ϵ_L du matériau si certaines conditions sont respectées (ci-dessous). Le rapport de luminance monochromatique pour deux longueurs d'onde est mesuré et permet de déterminer la température de l'objet, pour cela il est impératif que les émissivités soient identiques pour les longueurs d'ondes utilisées pour valider l'Équation 2-10. Mais le principal avantage du pyromètre bichromatique est son insensibilité aux conditions géométriques de visée, par comparaison au pyromètre monochromatique. Si l'on vise une source très hétérogène, on obtient alors la température du point le plus chaud de la source qui est celui qui rayonne le plus.

$$T \approx \frac{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_B} \right)}{\ln \left(R(T) \frac{\lambda_B^5}{\lambda_A^5} \right)}$$

Équation 2-10 Formule permettant de déterminer la température en fonction du rapport de luminance

$$\text{Si } \epsilon_L(\lambda_A) = \epsilon_L(\lambda_B) \text{ et } \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) \gg 1$$

$$R(T) = \frac{L(\lambda_B, T)}{L(\lambda_A, T)}$$

R(T) : Rapport de luminance pour deux longueurs d'onde λ_A λ_B , pour une température T donnée.

Ce bref aperçu des techniques de mesures et de leurs contraintes, révèle la non trivialité de la mesure de la température sous champ micro-ondes. De grandes précautions seront donc à prendre afin d'interpréter les résultats issus de la mesure en température.

2.3.4.2. Normes

Pour des raisons tenant d'une part aux risques de brouillage électromagnétique, et d'autre part aux risques biologiques, les fuites de rayonnement d'un appareil à micro-ondes ne doivent pas

dépasser certaines limites. Les normes de sécurité radioélectrique sont stipulées dans le règlement des radiocommunications (RR 18-3, 1815, § 10) :

« Les administrations doivent prendre toutes les mesures pratiques nécessaires pour que les rayonnements provenant des appareils destinés aux utilisations industrielles scientifiques et médicales soient réduits au minimum et que, en dehors des bandes utilisables pour ces appareils, le niveau des rayonnements ne puisse pas causer de brouillage préjudiciable à un service de radiocommunication et en particulier aux services de radionavigation et autres services de sécurité »

En France, la norme de Sécurité NF-C73-601 régit l'émission rayonnée des fours micro-ondes domestiques. Cette norme stipule que les fuites ne doivent pas dépasser 5 mW/cm^2 à 5 cm de la paroi.

¹ R. Feynman, Leighton, Sands, 'Electromagnetisme II', (1964), Inter Edition

² F. Gardiol, 'Hyperfréquences', (1987), Edition Dunod.

³ P. Lorrain, D. R. Corson, 'Champs et ondes électromagnétiques', (1979), Edition Armand Colin-Collection universitaire.

⁴ J. Thuery, 'Les micro-ondes et leurs effets sur la matière', 2ème édition, (1989), Lavoisier Technique et Documentations.

⁵ A. Ricoux, 'Problèmes d'électricité, Electromagnétisme, Induction', (1969), Edition EDES

⁶ J. C. Badot, Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. Fr. 19 (1982) 65.

⁷ Committee on microwave processing of materials: an emerging industrial technology : 'Microwave Processing of Materials' National Academy Press, Wahington D.C. (1994)

⁸ J. P. Perez, R. Carles, R. Fleckinger, 'Electromagnétisme- vide et milieux matériels', (1991), Edition Masson.

⁹ C. Kittel, 'Physique de l'état solide', 5ème édition, (1983), Dunod Université, Edition Bordas.

¹⁰ S. Deloux, S. Lefeuvre, M. Goldberg, 'Micro-ondes et hautes fréquences', Congrès International de Nice, 8-10 octobre 1991, 1, cours Comité Français de l'Electricité.

¹¹ J. C. Badot, P. Colombar, 'Les Micro-ondes', cycle de formation permanente du 24-28 mars 1980, ENSCP, édition du CNRS.

¹² P. Colombar, J. C. Badot, L'industrie céramique, 725 (1979) 101.

¹³ J. C. Badot, Ann. Chim. Fr. 16 (1991) 473.

¹⁴ W. R. Tinga, Ceram. Trans. 36 (1993) 29.

¹⁵ C. J. F. Böttcher, 'Theory of electric polarisation', Elsevier publication, Amsterdam, (1952).

¹⁶ H. Fröhlich, 'Theory of dielectrics constant and dielectric loss', Clarendon Press, Oxford, (1949).

¹⁷ A. R. Von Hippel, Dielectric Materials and Applications édition, John Wiley & fils, New York,

¹⁸ S. Marinel, Recent. Res. Mat. Sci. Eng. 1 (2002) 163

¹⁹ Electric and Magnetic field contributions to the microwave sintering of ceramics. A. Cherradi, G. Desgardin, J. Provost and B. Raveau Electroceramics IV, Proc. 4th Int. Conf. on Electronic 1994 Editor: Wasner R, Hoffmann S, Bonnenberg D, Hoffmann C Ceramics and Applications vol II (Aachen University of Technology) pp 1219–1224

²⁰ W. H. Sutton, *Ceram. Bull.* **68** (1989) 376

²¹ P. Debye, 'Polar Molecules', Chemical Catalog Ca, New York, (1979)

²² B. William, B. Campbell and J. V. Shivers, *Ceramic Bulletin*, **52** (1973) 260

²³ L. M. Sheppard, *Ceramic Bulletin*, **67** (1988) 1656

²⁴ J.D. Ford, D. C. T. Pei *J. Microwave Power*, **2** (1967) 61

²⁵ J.C. Badot, Thesis University P. et M. Curie (1977)

²⁶ Ph. Colombar, J. C. Badot, *Mat. Res. Bul.* **13** (1978) 135

- ²⁷ L. Quemeneur, G. Desgardin, B. Raveau, *Silicates industriels* **1-2** (1985) 7
- ²⁸ M. Alliouat, L. Mazo, G. Desgardin, *Materials Letters* **5** (1987) 328
- ²⁹ M.A. Janney, H. D. Kimrey "Microwave Sintering of Alumina at 28 GHz" pp 919-924 in *Ceramic Transactions*, Vol. 1, *Ceramic Powder Science II*. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1988.
- ³⁰ M. A. Janney, C. L. Calhoun, H. D. Kimrey, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 341
- ³¹ W. H. Sutton, *Ceramic Bulletin*, **68** (1989) 376
- ³² P. Piluso Thesis University Paris-6 (1993)
- ³³ D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, *Chem Soc. Rev.*, **20** (1991) 1
- ³⁴ D.R. Baghurst, A.M. Chippindale, D.M.P. Mingos, *Nature*, **332** (1988) 311
- ³⁵ D.R. Baghurst, D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 829
- ³⁶ M. Aliouat, L. Mazo, G. Desgardin and B. Raveau. *Mat. Chem. Phys.* **26** (1990) 109
- ³⁷ R. Roy, D. Agrawal, C. Jiping, G. Shalva, *Nature* **399** (1999) 668
- ³⁸ D.K. Agrawal, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **3** (1998) 480
- ³⁹ K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan *Chem. Mater.* **11** (1999) 882
- ⁴⁰ R. Wroe, *Metal Powder Report*, **54** (1999) 24
- ⁴¹ Y. V. Bykov, K. I. Rybakov, V. E. Semenov *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) R55
- ⁴² I.E Campisi page 19 in *Microwaves: Theory and application in materials processing II*, David E. Clark, Wayne R. Tinga, Joseph R. Laia, Jr., *Ceramic Transitions* volume 36, The American Ceramic Society 1993, ISBN 0-944904-66-1
- ⁴³ J.W. Walkiewicz, G Kazonich and S.L. McGill *Miner. Metall. Processing* **5** (1988) 39

Chapitre 3 : Synthèse et frittage micro-ondes d'oxydes réfractaires

3.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à mettre en évidence les possibilités du chauffage micro-ondes pour la synthèse et le frittage d'oxydes réfractaires. De nombreux travaux ont clairement montré la faisabilité du frittage micro-ondes de matériaux réfractaires isolants tels que l'alumine ou la zircone.^[1] En revanche, il existe peu d'études sur le frittage de matériaux réfractaires qui possèdent des propriétés de semi-conduction. C'est pourquoi nous avons décidé d'explorer la synthèse et le frittage de tels matériaux. Notre choix s'est porté sur des oxydes de manganèses et plus particulièrement sur $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pour plusieurs raisons :

- Cet oxyde requiert des températures de frittage élevées ($\gg 1500^\circ\text{C}$) et est parmi les matériaux les plus difficile à densifier.
- Ce composé est intéressant pour certaines applications du fait de ses propriétés de magnéto-résistance et de sa transition FerroMagnétique-Métal (FMM)/ParaMagnétique-Isolant (PMI) à température ambiante.

Ce composé a déjà été étudié de manière approfondie au CRISMAT ^[2] ce qui permettra de comparer la céramique élaborée par voie micro-ondes à celle préparée par une méthode conventionnelle. Ce chapitre est donc scindé en plusieurs parties :

- la première partie résumera **l'état de l'art** sur la synthèse et le frittage de manganites par chauffage micro-ondes.
- Les parties suivantes discuteront de l'élaboration : la **synthèse directe**, et du **frittage réactif indirect** micro-ondes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.
- Pour terminer, le **procédé micro-ondes continu pour le frittage de céramiques réfractaires** sera décrit. Le **frittage de BaZrO_3** illustrera cet aspect.

3.2. Etat de l'art sur la synthèse et le frittage de Manganites par chauffage micro-ondes

3.2.1. Synthèse micro-ondes de manganites

L'étude de K. Gibbons et al^[3] est la seule étude reportée dans la littérature qui traite de la synthèse micro-ondes des manganites $La_{1-x}A_xMnO_3$ (avec $A = La, Ca, Sr$). K. Gibbons a réussi la synthèse de ces manganites en partant de précurseurs sous la forme de nitrate et en travaillant en cavité multi-modes. D'autres travaux menés par H. Yan^[4], M. Harish Bhat^[5] et P. Whitfield^[6] ont montré que l'on pouvait synthétiser avec succès d'autres manganites comme $LiMn_2O_4$ toujours en cavité multi-modes. Toutes ces études ont souligné la difficulté du choix des précurseurs et des conditions de présynthèse et de synthèse. Ainsi, H. Yan et al. préchauffent à 450°C le mélange de précurseur $LiOH$, H_2O et MnO_2 avant l'irradiation micro-ondes. M. Harish Bhat utilise quant à lui un procédé dit de "réaction micro-ondes" en faisant réagir les précurseurs LiI avec MnO_2 pour former la phase $LiMn_2O_4$ et de l'iode (I_2). Dans une autre expérience, le même auteur ajoute du carbone amorphe au mélange de Li_2CO_3 et de MnO_2 permettant ainsi d'initier le chauffage micro-ondes et la réaction de synthèse. P. Whitfield souligne l'influence de la nature des précurseurs de Manganèse (Mn_2O_3 , β - MnO_2 , γ - $MnOOH$) sur l'absorption micro-ondes lors de la synthèse micro-ondes hybride (utilisation de CuO comme susceptible). Enfin, une étude de Y. F. Liu^[7] qui porte sur une cobaltite de lanthane et de strontium $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ montre que La_2O_3 et $SrCO_3$ interagissent très faiblement avec les micro-ondes contrairement à l'oxyde Co_3O_4 qui s'est avéré fortement absorbant.

Il peut être rappelé que tous ces travaux ont été effectués dans une cavité multi modes, à 2.45 GHz avec des puissances variables pouvant atteindre des niveaux élevés (>5 KW). Enfin, la majorité de ces auteurs mentionnent que l'absorption micro-ondes de ces matériaux résulte du mécanisme de polarisation diélectrique sous l'action du champ électrique. L'interaction due au champ magnétique n'est donc pratiquement jamais envisagée.

Lors d'une précédente étude au laboratoire CRISMAT^[8], nous avons démontré la *possibilité* de synthétiser la manganite $LaMnO_3$ par chauffage micro-ondes direct en utilisant les précurseurs MnO_2 et $La(OH)_3$ dans une cavité monomode TE_{102} dans un ventre de champ magnétique et donc, **dans un nœud du champ électrique**. Les expériences du chauffage individuel des précurseurs ont alors clairement montré que le précurseur MnO_2 interagissait

fortement avec les micro-ondes dans cette configuration. La Figure 3-1 montre la courbe température - temps d'une poudre de MnO₂ placée au centre de la cavité micro-ondes et excitée suivant le mode TE₁₀₂ (200W). La montée rapide de la température témoigne de cette forte absorption. Compte tenu de la position du creuset dans la cavité, le champ électrique au voisinage de la poudre de MnO₂ est pratiquement nul. Par contre, celle-ci se situe dans une région où règne une excitation magnétique intense. Il est donc plus raisonnable d'attribuer le chauffage de la poudre de MnO₂ à un mécanisme faisant intervenir le vecteur H. Deux mécanismes peuvent alors être évoqués : le chauffage par polarisation des moments magnétiques ($\chi_{MnO_2}^{300K} = 2280 \cdot 10^{-6}$ cgs) ou/et par induction ($\sigma^{300K} = 3 \times 10^{-2}$ à $140 \Omega^{-1}m^{-1}$). Le caractère volumique du chauffage (voir photo Figure 3-1) de l'échantillon sous la forme de poudre inciterait l'expérimentateur à avancer plutôt le mécanisme de dissipation par pertes magnétiques, mécanisme fondamentalement volumique. Cependant, le matériau chauffé se présentant sous la forme d'une poudre dont les grains ont une dimension comparable à la profondeur de peau (de l'ordre du micron), le chauffage par induction, habituellement surfacique, pourrait être dans nos conditions expérimentales volumique. Il semble donc difficile de trancher.

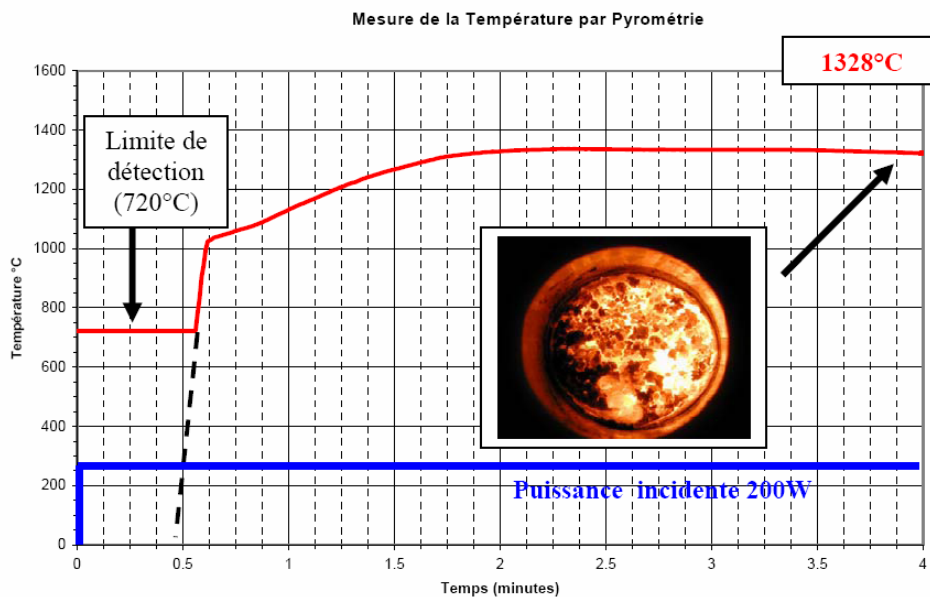


Figure 3-1 Evolution de la température en fonction du temps d'une poudre de MnO₂ soumise à un rayonnement micro-ondes pour une puissance incidente de 200W dans un mode de résonance TE₁₀₂ dans un ventre de champ magnétique. D'après D. Grossin ^[8].

L'utilisation de la cavité monomode excitée suivant le mode TE₁₀₂ et l'emploi des précurseurs d'oxydes sélectionnés démontrent ici la grande potentialité et la simplicité de ce procédé pour la synthèse de manganites plus complexes.

3.2.2. Frittage micro-ondes de manganites

Aucune étude sur le frittage de manganite n'est reportée dans la littérature. Les composés les plus proches qui ont été frittés par micro-ondes sont des oxydes de lanthanes du type LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$). Par exemple, M. Panneerselvam et K.J. Rao^[9] sont parvenus à fritter ces oxydes en plaçant des pastilles de l'oxyde à l'intérieur d'un tube de SiC dans une cavité monomode spécifique développée par la société Micro-Ondes Energie Systèmes (MES). Pour le frittage de LaCrO_3 l'échantillon a été enrobé dans du carbone graphite amorphe avant d'être placé dans le dispositif. Dans tous ces cas, il s'agissait d'un chauffage hybride voire indirect.

D'autres matériaux avec des propriétés de conduction de type semi-conducteur, semi métallique voire métallique ont cependant été frittés avec succès comme l'indiquent les différents comptes-rendus de D. Agrawal^[10], R. Wroe^[11] et S. Marinel^[12]. Ces auteurs insistent sur les aspects importants du choix des précurseurs, de la taille initiale des particules, de l'utilisation ou non de suscepteur, du type de cavité,... en vue de la réussite du frittage.

3.3. Elaboration par chauffage micro-ondes direct de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Les travaux mentionnés précédemment attestent que le dioxyde de manganèse (MnO_2), le trioxyde de lanthane (La_2O_3) et le carbonate de strontium (SrCO_3) sont des candidats intéressants pour mener à bien la synthèse. Cependant, la poudre de La_2O_3 s'hydratant facilement, c'est l'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ qui sera choisi. La caractérisation des poudres, l'optimisation de leurs mélanges est décrite dans le paragraphe suivant.

3.3.1. Caractérisations des poudres sélectionnées

3.3.1.1. Etude de la granulométrie et de la microstructure

La distribution granulométrique a été déterminée par granulométrie LASER. Une observation au MEB a été systématiquement réalisée conjointement pour confirmer ou infirmer si besoin les analyses granulométriques. Les résultats de ces deux analyses sont regroupés dans le Tableau 3-1.

A l'exception de $\text{La}(\text{OH})_3$, toutes les poudres des précurseurs possèdent un diamètre médian (d_{50}) inférieur au micron. Les observations faites au MEB permettent une corrélation avec les informations relevées par granulométrie. Ainsi, les grains de MnO_2 présents sur la

micrographie sont sous forme de plaquettes et possèdent deux tailles différentes, ce qui est en accord avec la mesure de granulométrie qui fait état d'un épaulement de la distribution (la granulométrie Laser (Malvern) mesure ici le volume apparent des particules). On peut aussi remarquer que les poudres de $\text{La}(\text{OH})_3$ et de SrCO_3 se présentent sous la forme d'agglomérats de petits grains de poudre, le diamètre de ces grains étant submicronique et celui des agglomérats proche de 2 μm .

Tableau 3-1 Distribution granulométrique et microstructure des précurseurs

	MnO₂	La(OH)₃	SrCO₃
Granulométrie Laser			
D90	1.66 μm	3.61 μm	2.47 μm
D50	0.5 μm	1.33 μm	0.68 μm
D10	0.23 μm	0.33 μm	0.27 μm
MEB			

3.3.1.2. Détermination des phases cristallines des précurseurs en présence par diffraction des rayons X

Cette caractérisation, par diffraction des rayons X (DRX) de nos poudres de précurseurs, aura pour but de vérifier et de déterminer avec précision la ou les phase(s) en présence, c'est-à-dire son groupe d'espace et son paramètre de maille. Les diffractogrammes relatifs à chacune des poudres de précurseur sont rassemblés ci-dessous. (En rouge le diagramme expérimental, en bleu ou vert les pics des références JPCDS correspondants)

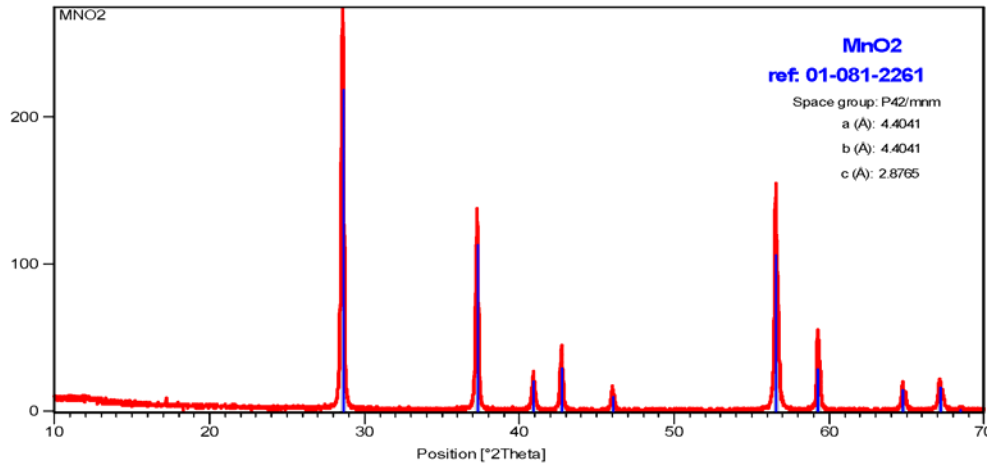


Figure 3-2 DRX de la poudre précurseur contenant l'élément Manganese

On notera que les précurseurs contenant le lanthane, le strontium et le manganèse sont monophasés. $\text{La}(\text{OH})_3$ est l'unique phase présente, aucune trace de La_2O_3 n'est visible sur le diffractogramme. De même pour SrCO_3 et MnO_2 , aucune trace respective de SrO ou de Mn_xO_y différent de MnO_2 n'est détectée.

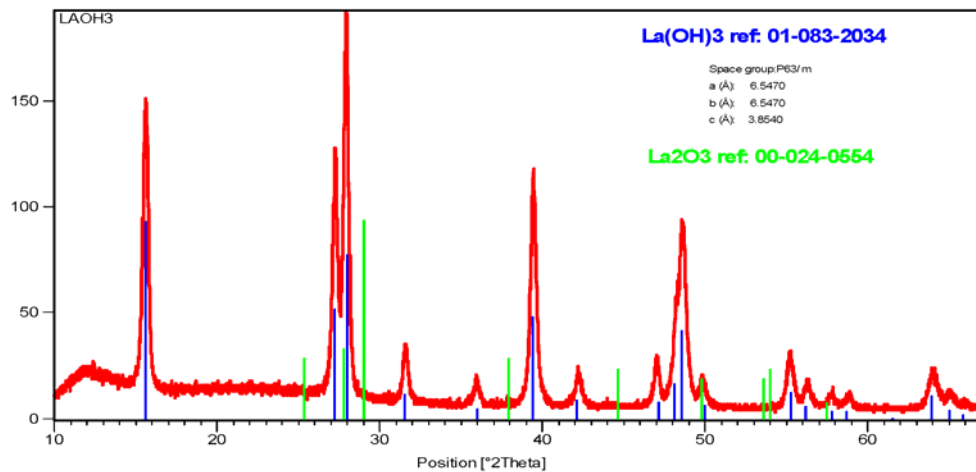


Figure 3-3 DRX de la poudre précurseur contenant l'élément lanthane

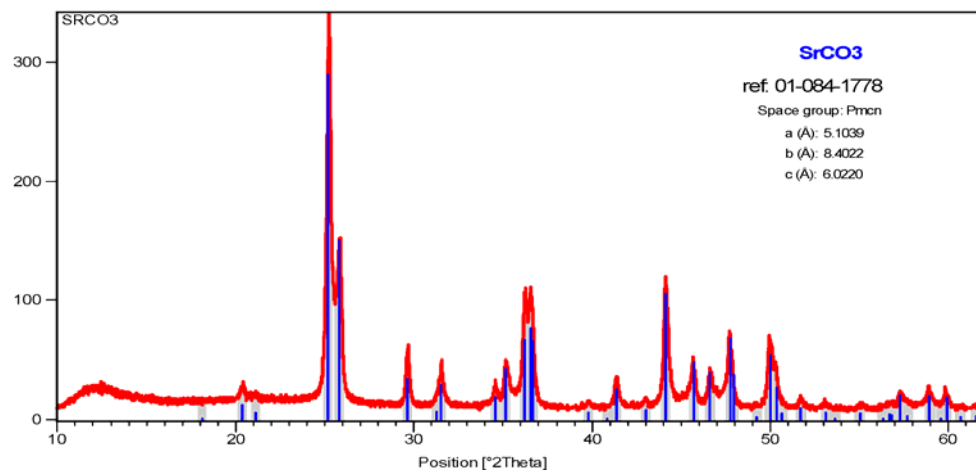


Figure 3-4 DRX de la poudre précurseur contenant l'élément Strontium

3.3.2. Préparation du mélange de poudre précurseur

Ce paragraphe est destiné à déterminer les conditions optimales à employer pour l'étape du mélangeage-broyage. Plusieurs techniques de mélangeage-broyage nous sont accessibles au laboratoire, broyage par ATTRITOR dans un milieu liquide (eau, alcool, ...) ou broyage par broyeur semi-planétaire (pulvérisette) à sec ou dans un milieu liquide. Il nous est nécessaire d'étudier les interactions entre les poudres et les milieux dispersants. Pour cela, une mesure du potentiel zêta de chaque précurseur va être pratiquée afin de déterminer le milieu dispersant à utiliser, pour le broyage idéal de notre barbotine. Le potentiel zêta (noté ξ) représente le potentiel électrique des particules de poudre en suspension dans un liquide, vu au niveau de la couche diffuse (couche compacte adsorbée). Typiquement, plus ce potentiel sera grand et de même signe pour les différentes particules qui composent la barbotine, plus la répulsion électrostatique sera importante, ce qui améliorera l'efficacité du broyage. En revanche, le phénomène de floculation apparaît lorsque les potentiels sont de signes opposés, ou proches du point isoélectrique. En pratique, il faut que les valeurs des potentiels soient de même signe et supérieures à 20 mV en valeur absolue afin d'obtenir une barbotine stable et parfaitement défloculée ^[13,14].

Les mesures sont effectuées de façon indépendantes sur chaque poudre précurseur. Deux milieux dispersants sont testés : Ethanol absolu et milieu aqueux. Dans le second cas l'étude sera menée en fonction du pH. Les pH acides seront obtenus par une addition d'acide sulfurique, tandis que les pH basiques le seront par des ajouts d'ammoniac.

Le Tableau 3-2 représente les mesures ponctuelles du potentiel zêta de chaque précurseur, mesuré dans l'éthanol. En ce qui concerne les poudres précurseurs de manganite (SrCO_3 , MnO_2 et La(OH)_3), leur potentiel zêta est positif pour chacune d'entre elles. Cependant, les valeurs atteintes sont inférieures à -20 mV, ce qui confère à la barbotine un état de dispersion instable si l'on prend en considération les valeurs de potentiel seuil requis. L'alcool en tant que milieu dispersant est par conséquent à proscrire.

Tableau 3-2 Potentiel ξ des précurseurs dans l'éthanol absolu à 25°C

Précurseur	Potentiel ξ (mV)	Incertitude
La(OH)_3	+ 3.9	± 1.5
SrCO_3	+ 12.4	± 0.5
MnO_2	+ 10.1	± 0.6

Intéressons-nous maintenant au cas de l'eau comme milieu dispersant. On peut remarquer sur la Figure 3-5 qui représente l'évolution du potentiel zêta de poudres précurseurs avec le pH de l'eau, que le comportement est différent de celui observé dans l'éthanol.

Les valeurs de ζ de ces trois oxydes sont globalement négatives et sont décroissantes avec le pH. Une horizontale est donc tracée à -20 mV pour mettre en évidence les conditions de stabilité optimales. C'est finalement le carbonate de strontium (SrCO_3) qui va dicter la valeur de pH à employer pour notre broyage. Le potentiel zêta de ce dernier devient inférieur à -20 mV lorsque le pH est supérieur à 7,4. Toutefois la gamme de pH étudiée permet de mettre en évidence une zone de pH autorisant une dispersion stable de notre barbotine.

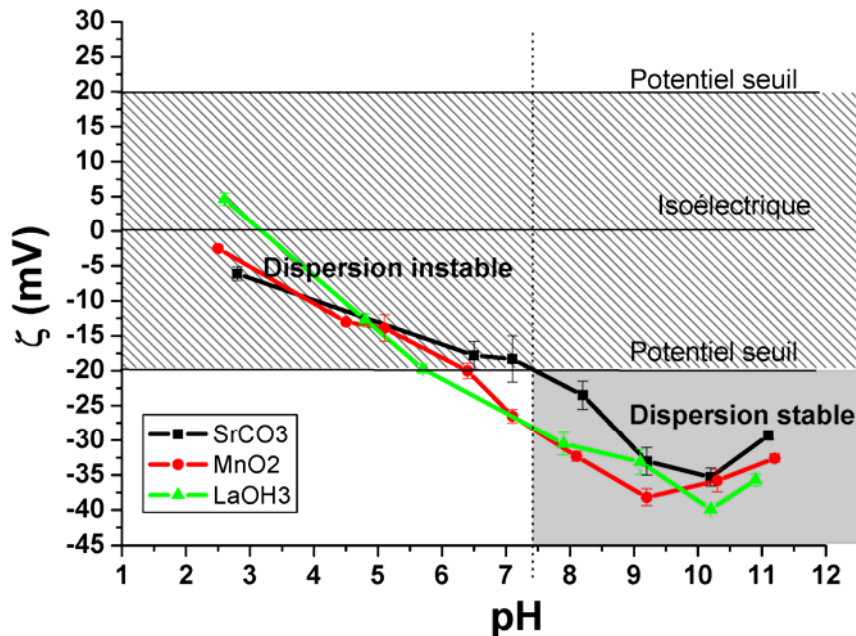


Figure 3-5 : Potentiel ζ des précurseurs dans l'eau pour différents pH à 25°C

A la vue de ces résultats, il apparaît clairement que l'utilisation de l'alcool comme dispersant est à proscrire tandis que le broyage en milieu aqueux requiert un pH légèrement basique qui s'avère contraignant. L'utilisation d'un milieu dispersant liquide est donc abandonnée au profit d'un broyage à sec. Le protocole suivant a été sélectionné : les précurseurs $\text{La}(\text{OH})_3$ (Rectapure 99.9%), SrCO_3 (Diopma 99.99%) et MnO_2 (Cerac 99%) ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques à sec pendant 45 minutes à l'aide d'un broyeur semi-planétaire de marque Fritsch.

3.3.3. Dispositif micro-ondes et conditions expérimentales

Le mélange de précurseurs obtenu est pressé à froid iso statiquement (3000 bar) afin d'obtenir des barreaux de 6mm de diamètre et de 120mm de hauteur. Le barreau est maintenu sur un support rotatif, puis est positionné au centre de la cavité. (Figure 3-6)

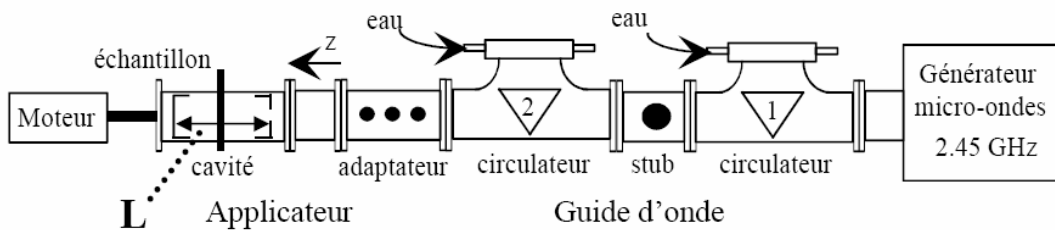
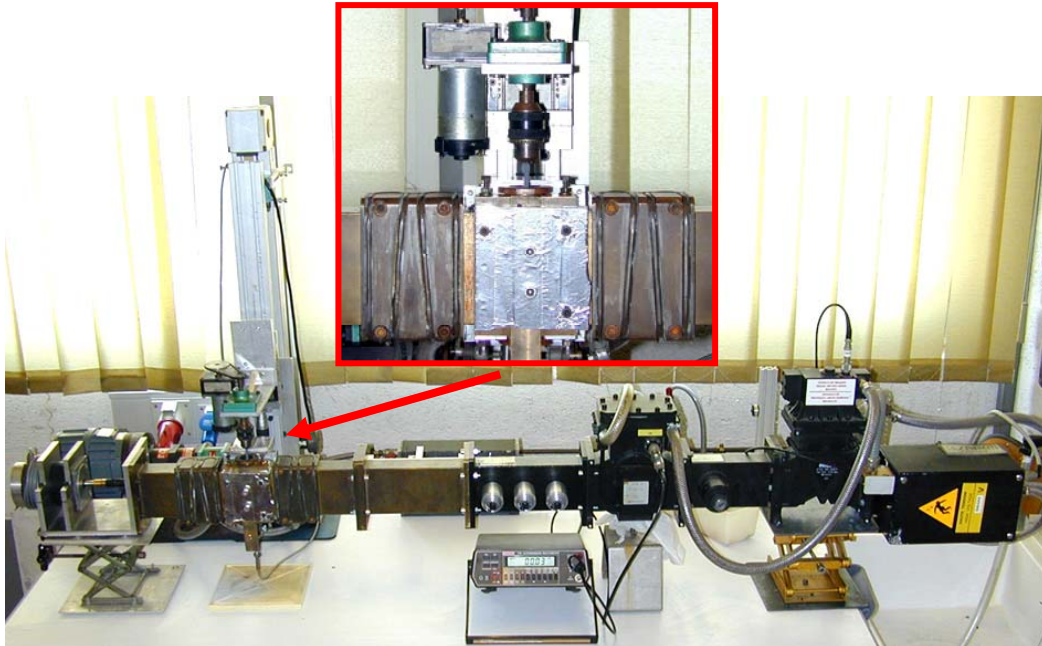


Figure 3-6 Schéma du dispositif micro-ondes

Le procédé micro-ondes est constitué d'un générateur (2.45 GHz Sairem GMP20KSM) qui peut délivrer une puissance variable de 0 à 2000W. Un guide d'onde rectangulaire (de type WR340) permet le transport des micro-ondes vers l'adaptateur d'impédance (aussi appelé tuner) puis vers la cavité rectangulaire TE_{10p} (appelée parfois applicateur). Cette cavité symétrique résonante permet le transfert de l'énergie micro-ondes vers le matériau. Le transfert est optimisé en ajustant : (i) le tuner (accord de l'impédance), (ii) la distance entre l'iris de couplage et le piston de court-circuit (Le mode TE_{102} est alors recherché).

Un système de translation de l'échantillon permet le déplacement vertical du barreau à travers la cavité. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre bicolore (Williamson) et une caméra positionnée en dessous de la cavité permet l'observation du chauffage.

Les puissances micro-ondes incidentes, pour cette série d'expériences sont fixées à 800W, 1000W, 1200W et 1400W. Une vitesse de translation de 1cm/h est appliquée à chaque échantillon. Le temps d'irradiation totale est composé du temps nécessaire pour accorder la cavité et du temps d'irradiation après l'accord de la cavité. Dans notre cas, le temps pour accorder la cavité est très variable et il n'est pas reproductible, ce temps n'est pas négligeable par rapport au temps d'irradiation total. Nous avons donc choisi comme temps de référence: le temps d'irradiation après l'accord de la cavité que nous appellerons « temps de chauffe ». Ce choix nous permet une meilleure reproductibilité et il se justifie par le fait qu'aucun chauffage n'est observable durant la recherche de l'accord de la cavité.

3.3.4. Résultat de la synthèse micro-ondes par chauffage direct

3.3.4.1. Observation durant la synthèse

La synthèse micro-ondes de manganite requiert dans cette configuration, l'accord de la cavité (réglage du tuner mais aussi de la distance entre l'iris de couplage et le piston de court-circuit). Cet accord est relativement stable, pendant l'initiation du chauffage (1^{er} comportement) puis dérive rapidement une fois le chauffage établi (2nd comportement) ce qui nécessite un raccordement continu tout au long de l'expérience. Un phénomène de saturation du chauffage (3^{ème} comportement) est clairement visible après une période de chauffe proche de 25 minutes à 1400W. Ces observations montrent que les conditions d'interaction matière/micro-ondes évoluent au cours du chauffage. Ces variations supposées d'interactions sont souvent induites par exemple, par un changement des propriétés physiques (transition ...) ou par l'apparition de nouvelles phases ou encore par une modification de la densité. Des arcs électriques apparaissent (4^{ème} comportement) de manière systématique entre des éléments de la cavité quand des fortes puissances (>800W) sont appliquées avec des temps de chauffe supérieurs à une heure. L'apparition de ces arcs peut détruire l'échantillon et perturber fortement l'accord de la cavité ce qui met alors fin à l'expérience.

Réf	Puissance incidente (W)	Présence d'arc électrique	Temps avant l'apparition d'un arc (temps de chauffe)
MWP08	800	Non	- - -
MWP10	1000	Oui	~1h (maximum)
MWP12	1200	Oui	~ 45 min (maximum)
MWP14	1400	Oui	~ 30 min (maximum)

Durant cette série d'expériences, le pyromètre optique n'a pas été utilisé, car le dispositif ne permet pas de viser avec précision la zone centrale de l'échantillon qui est supposée être la plus chaude. Seul un accès par-dessous et par-dessus la cavité est possible. Cependant, des images sont collectées afin d'établir le comportement de l'échantillon sous champ micro-ondes.

Les images (Figure 3-7) issues de la caméra placée sous la cavité, après l'étape d'initiation du chauffage, montrent sans équivoque la présence d'un chauffage surfacique relativement homogène. Pour mettre en évidence cette homogénéité, une analyse d'images a été réalisée selon le protocole suivant avec ImageJ^[15] : L'image originale en couleur RVB (3 canaux) est transformée en image avec échelle de gris (codage sur 8 bits – 1 canal). Les valeurs "0" et "255" correspondent donc respectivement au noir et au blanc. Dans notre cas, la corrélation entre la température locale et la nuance de gris peut être faite, ainsi plus la valeur tend vers "255" (forte valeur) plus la température locale est élevée. Par la suite, une échelle de dégradés de couleur est utilisée afin d'avoir une meilleure sensibilité visuelle, ainsi les couleurs qui tendent vers le bleu sont les couleurs dites « froides » et les couleurs qui, à l'inverse tendent vers le rouge sont les couleurs dites « chaudes ».

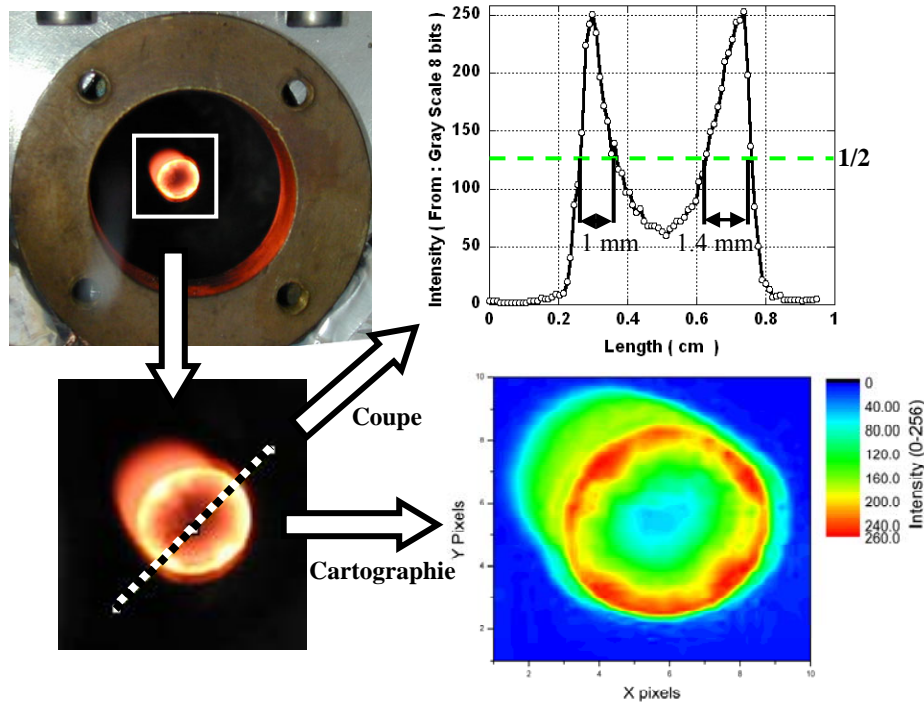


Figure 3-7 : Images (vue de dessous) de la synthèse de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ par chauffage micro-ondes direct

La cartographie des intensités de nuances de gris et la coupe confirment les observations issues de l'image brute. Les fortes températures sont clairement à l'extrémité de l'échantillon. Une ellipse d'environ 1.2 mm d'épaisseur englobe toutes les intensités de nuances supérieures à 128 (soit la moitié de la gamme de valeur). Ces analyses mettent en évidence la présence d'un gradient thermique élevé, qui ne peut malheureusement pas être estimé.

3.3.4.2. Observations après la synthèse

Dans toutes ces expériences, après l'arrêt du chauffage micro-ondes, les échantillons ont changé de couleur, passant du gris au noir. Ils sont très friables et ne semblent pas être frittés ni même consolidés (Un retrait très faible est constaté). Tous les échantillons réagissent à la présence d'un aimant, ce qui laisse supposer la présence de la phase magnétique recherchée.

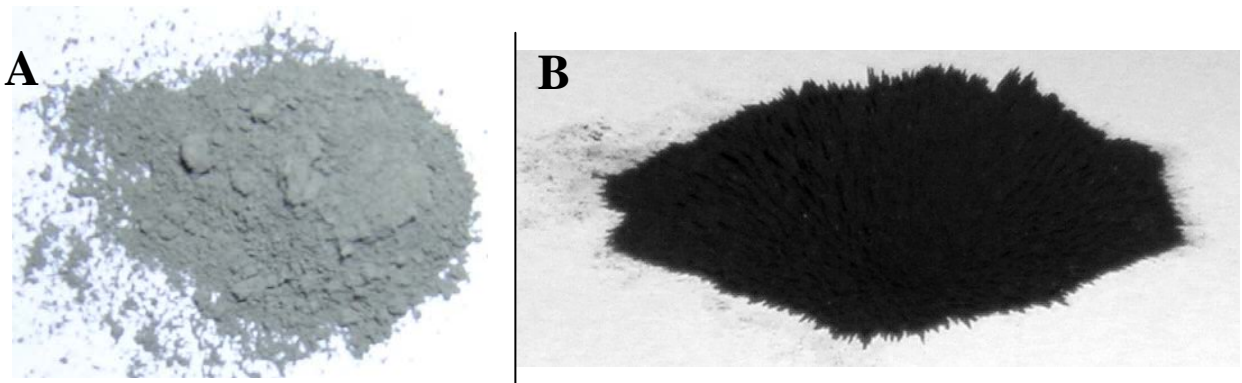


Figure 3-8 (a) Précurseur initial (b) Poudre sous champ magnétique après synthèse

Pour caractériser plus en détail les échantillons, on réalise :

- (i) Une série d'observations effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Philips XL'30) couplé à un analyseur EDX (INCA, oxford Instrument).
- (ii) Des mesures de diffraction de rayons X sur poudre (Rigaku)
- (iii) Des mesures d'aimantation en fonction de la température de 100 à 400K sous 100 Oe (SQUID, Quantum design)

Les mesures de magnétorésistance n'ont pas été effectuées sur les échantillons synthétisés par chauffage direct car cette mesure requiert des matériaux suffisamment frittés pour la préparation des contacts ainsi que pour la mesure elle même.

3.3.4.3. Microstructure - observations MEB

La microstructure des échantillons, quelque soit la puissance micro-ondes appliquée, est similaire à celle décrite ci-dessous. L'analyse MEB a révélé pour les échantillons synthétisés par chauffage micro-ondes direct, une microstructure composée d'une matrice (en clair) et

d'inclusions (foncées), la matrice et les inclusions sont séparées par une zone poreuse (Figure 3-9). Une microstructure similaire est observée avant synthèse pour les échantillons de poudre précurseur compactée à l'exception de l'absence d'espace vide entre la matrice et les inclusions (Figure 3-10). La taille des inclusions semble identique dans les 2 cas alors que les grains de la matrice ont largement crû après le chauffage micro-ondes.

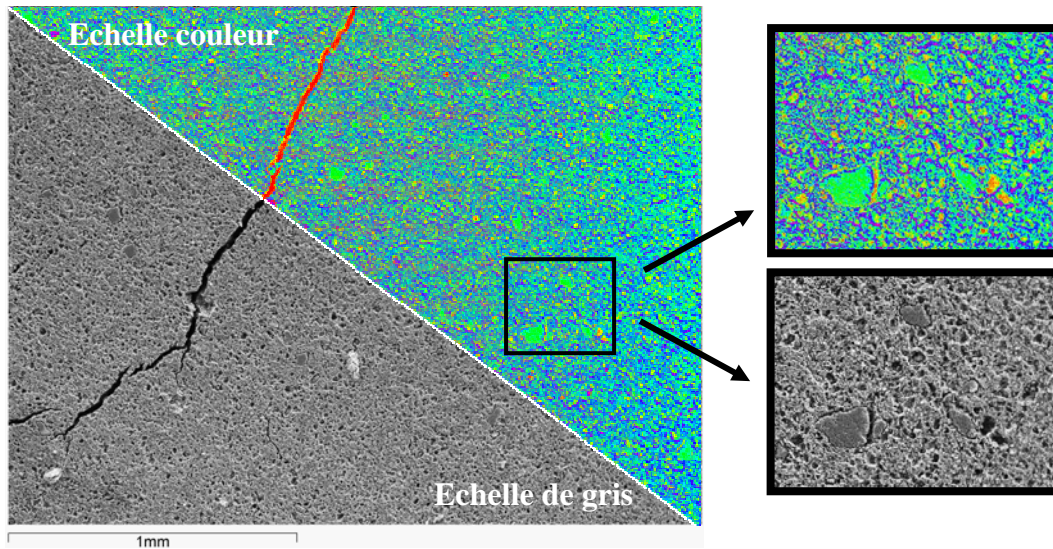


Figure 3-9 : Microstructure typique d'un échantillon de LSMO synthétisé par chauffage direct. (La microstructure est représentée en échelle couleur pour améliorer le contraste)

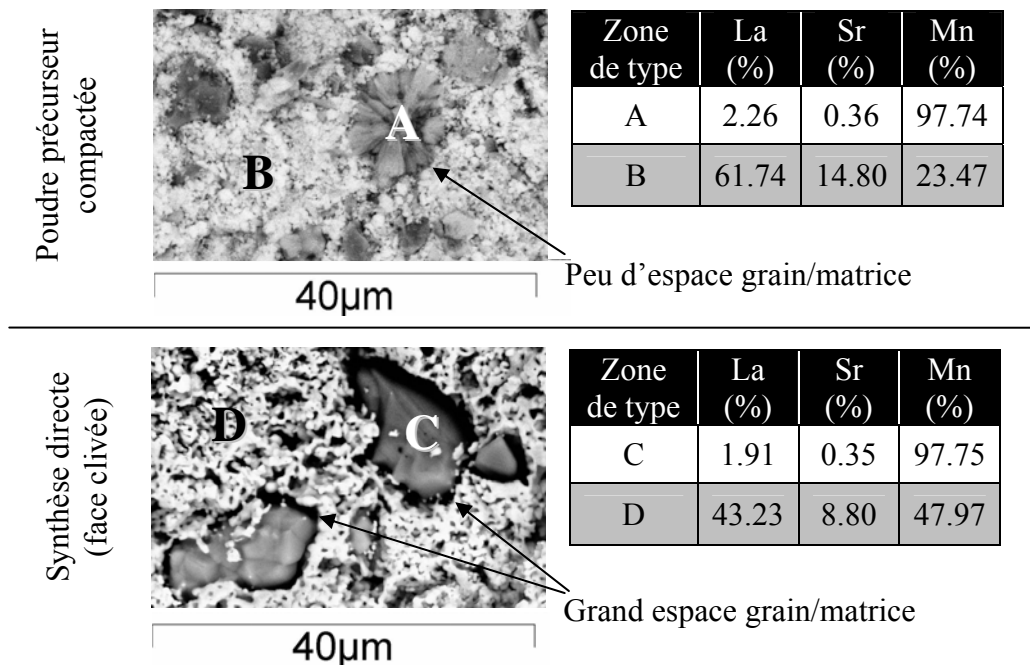
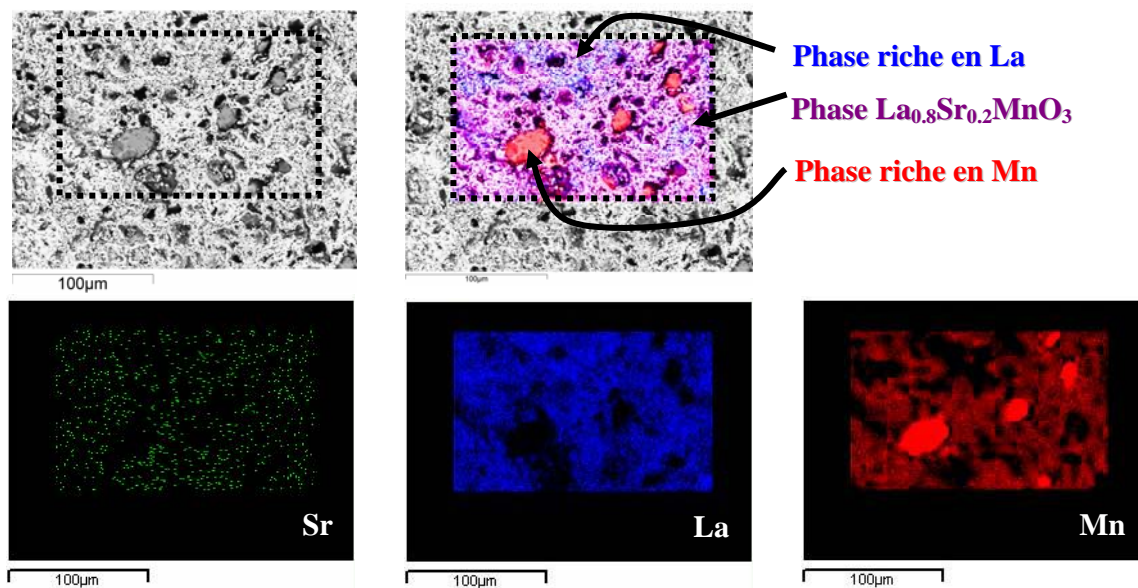


Figure 3-10 : Analyses EDX de la poudre compactée et du LSMO synthétisé par chauffage direct

Les compositions des éléments de la matrice et des inclusions sont déterminées par analyses EDX (Figure 3-10). Ces analyses réalisées sur la poudre précurseur montrent que les

inclusions sont des particules d'oxyde de manganèse et que la matrice est composée du mélange de précurseur contenant le lanthane et le strontium mais aussi du manganèse (sans doute des particules de MnO₂ de faible taille). Dans le cas de l'échantillon issu de la synthèse micro-ondes, les inclusions contiennent majoritairement du manganèse, permettant d'identifier ces inclusions comme étant de l'oxyde de manganèse. La composition de la matrice est proche de la phase recherchée (La:40% / Sr:10% / Mn:50%) avec un léger déficit en manganèse.

Des cartographies EDX ont été également effectuées au cœur des échantillons (Figure 3-11). Ces cartographies confirment et complètent les observations précédentes : Le lanthane comme le strontium sont distribués de façon homogène dans la matrice, alors que la distribution de manganèse est fortement hétérogène. Les particules d'oxyde de manganèse sont particulièrement visibles. Des phénomènes de diffusion sont sans doute à l'origine de cette microstructure comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Il a également été noté au niveau de la matrice une variation du rapport La/Mn en fonction de l'endroit analysé. Néanmoins, les compositions cationiques restent globalement proches (voir tableau).



Spectre	La %	Sr %	Mn %	Composition
Somme	40.39	10.45	49.15	La _{0.81} Sr _{0.21} Mn _{0.98}
Riche Mn	3.11	2.83	94.06	« Mn »
Riche La	43.94	10.93	45.13	La _{0.88} Sr _{0.22} Mn _{0.90}
Normal	41.32	10.75	47.93	La _{0.83} Sr _{0.21} Mn _{0.96}

Figure 3-11 : Cartographie EDX d'un échantillon synthétisé par chauffage micro-ondes direct

3.3.4.4. Analyses par diffraction des rayons X

Les analyses par DRX sur poudre, sur les différents échantillons, nous montrent des résultats variables en fonction de la puissance incidente.

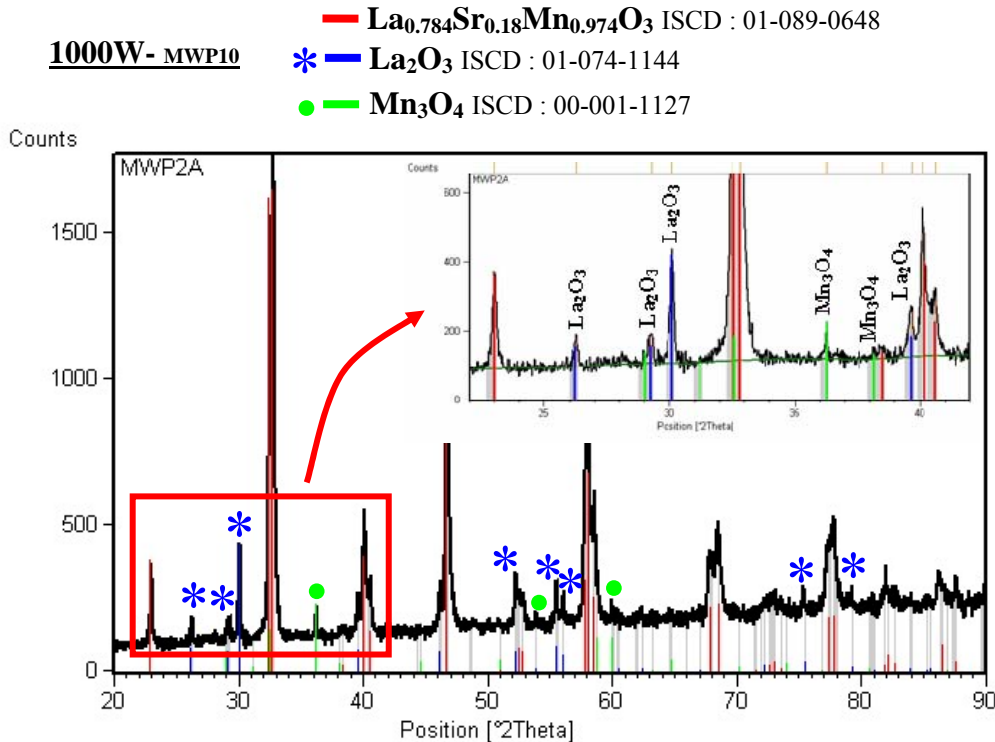


Figure 3-12 Diffractogramme RX d'un échantillon synthétisé par chauffage micro-ondes direct à 1000W

Pour les échantillons synthétisés à 1000W la phase LSMO est bien présente mais il n'y a présence de "traces" de deux phases secondaires contenant La₂O₃ et Mn₃O₄ (Figure 3-12). Il s'agit de deux phases issues des précurseurs ; La₂O₃ résulte de la déshydratation de La(OH)₃ et Mn₃O₄, de l'oxydation de MnO₂.

Le diagramme de diffraction X du matériau synthétisé à 1400W montre comme unique phase cristallisée la phase La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (Figure 3-13). Ce résultat est inattendu car l'observation microstructurale couplées aux analyses EDX ont montré la présence non négligeable d'inclusions d'oxyde de manganèse. Les pics de diffraction caractéristiques de cette phase devraient donc apparaître. Pour expliquer ce désaccord apparent, plusieurs hypothèses peuvent être formulées:

- (i) mauvaise représentativité de la poudre sur laquelle l'enregistrement de DRX a été effectué.
- (ii) sensibilité de la technique de diffraction X insuffisante.
- (iii) dé cristallisation / amorphisation des traces d'impuretés.

Plusieurs enregistrements sur différents lots de poudres ont permis d'écarter la première hypothèse. A la vue des microstructures (Figure 3-11), la forte teneur en phases secondaires, en particulier en oxyde de manganèse, permet d'éliminer la seconde hypothèse. La troisième hypothèse semble donc être celle à retenir.

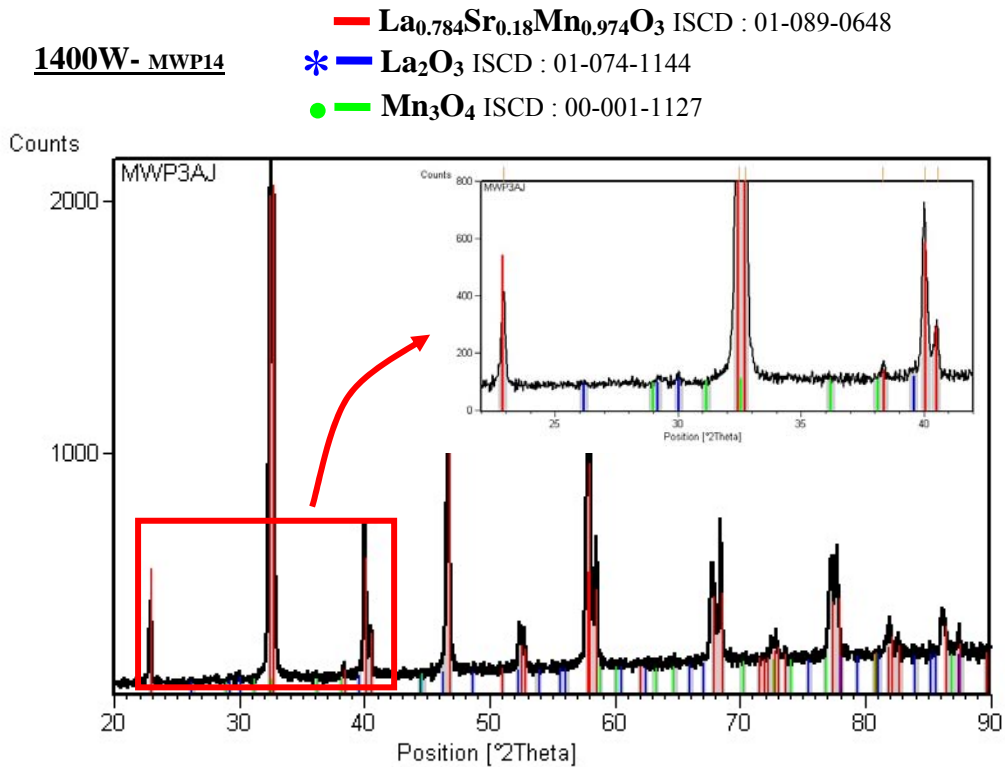


Figure 3-13 Diffractogramme RX d'un échantillon synthétisé par chauffage micro-ondes direct à 1400W

Il a déjà été établi par différents auteurs ^[16,17,18,19,20] que le refroidissement rapide rencontré lors du chauffage micro-ondes pouvait conduire à l'amorphisation de certains composés. (TiO_{2-x} , $\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_{2-x}$, Fe_3O_4 , CuO et notamment MnO_2). Ce constat permet d'appuyer notre dernière hypothèse.

3.3.4.5. Caractérisations magnétiques

Les mesures magnétiques sur les échantillons synthétisés par chauffage direct ont été réalisées à l'aide d'un SQUID (Design Quantum). L'aimantation de MWP14 en fonction de la température (de 100 à 400K) mesurée à 100 Gauss sur 0.15g de poudre environ est représentée Figure 3-14. L'échantillon MWP14 (1400W) a été retenu car il présente la meilleure réponse magnétique. La courbe $M(T)$ d'un échantillon de référence élaboré de manière conventionnelle^[1] est également représentée afin de qualifier la réponse magnétique du matériau synthétisé par le procédé micro-ondes.

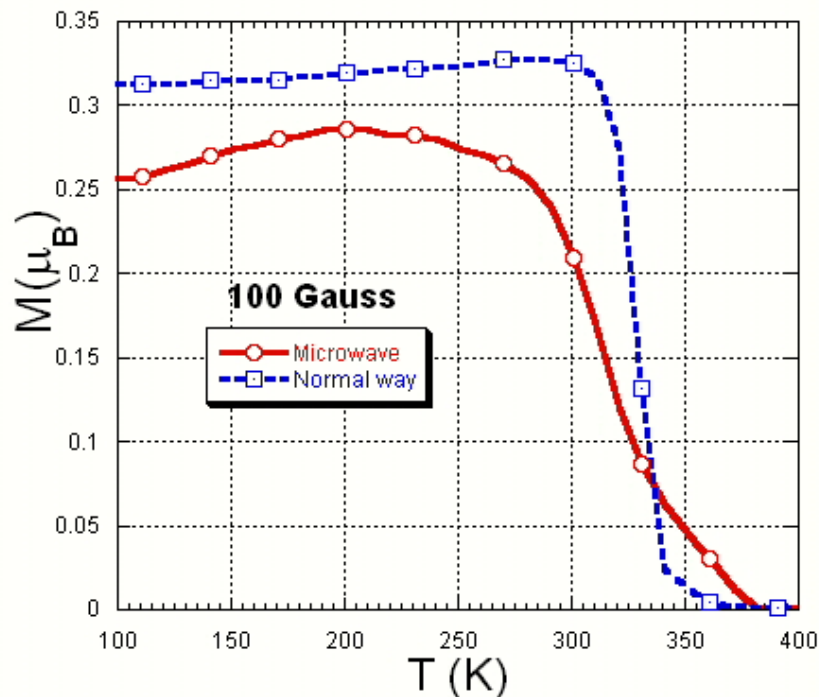


Figure 3-14 Aimantation en fonction de la température, comparaison entre les échantillons issus de la synthèse micro-ondes directe et de la synthèse conventionnelle

La transition ferromagnétique-paramagnétique est clairement visible sur les deux échantillons (Figure 3-14), mais on notera des différences concernant la température de curie (T_C), la largeur de transition (ΔT) ainsi que l'intensité de l'aimantation dans l'état ferromagnétique (M_{\max}). L'échantillon préparé par la méthode conventionnelle (normal-way) possède les propriétés suivantes : $T_C \approx 360\text{K}$, $\Delta T \approx 60\text{K}$, $M_{\max} \approx 0.325\mu_B$. Pour l'échantillon obtenu après chauffage micro-ondes, (MWP14), les mesures montrent une dégradation des propriétés magnétiques caractérisée par une largeur de transition plus grande et une aimantation plus faible dans le domaine ferromagnétique ($T_C \approx 380\text{K}$, $\Delta T \approx 100\text{K}$, $M_{\max} \approx 0.28\mu_B$). Ce résultat

peut être expliqué par la présence d'inclusions de type Mn_xO_y dont le comportement magnétique modifie notablement la courbe $M(T)$ de notre céramique.

3.3.5. Discussion sur la synthèse micro-ondes par chauffage direct

3.3.5.1. Mécanisme du chauffage micro-ondes direct

A partir des observations effectuées, la mise en chauffe et donc la synthèse de LSMO par chauffage micro-ondes direct peut être décomposé en différentes étapes décrite ci-dessous (Figure 3-15).

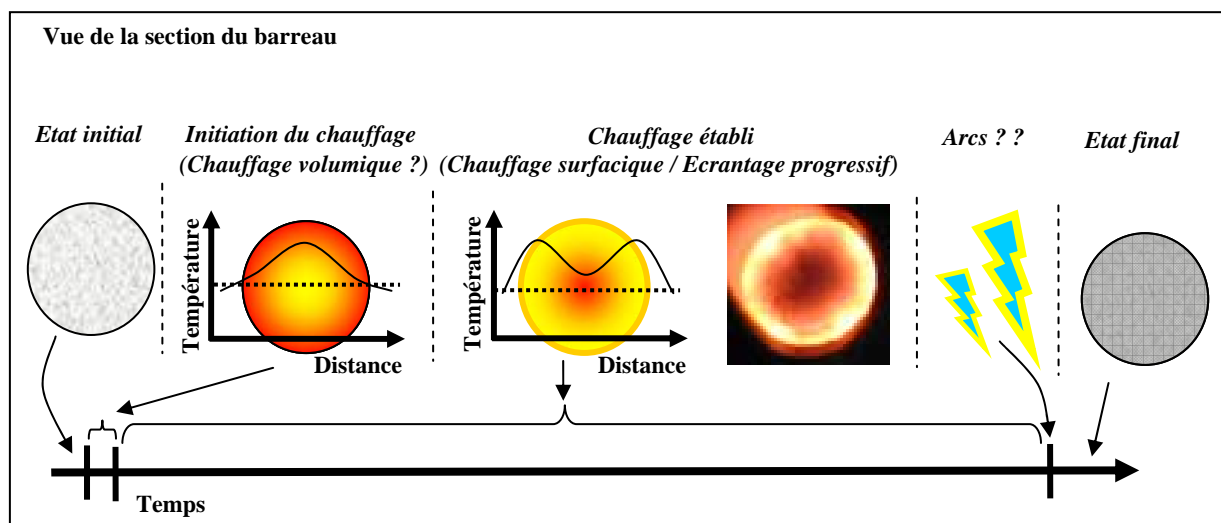


Figure 3-15 Vue macroscopique du mécanisme de synthèse de LSMO par chauffage micro-ondes direct (sous un ventre de champ magnétique)

(i) L'initiation du chauffage : Comme cela a déjà été mentionné, l'oxyde de manganèse absorbe préférentiellement les micro-ondes. La matière se présentant sous forme pulvérulente, le champ électromagnétique n'est a priori pas écranté, ce qui permet aux particules de MnO_2 d'absorber l'énergie micro-ondes. L'élévation de température qui en résulte permet d'initier la réaction en phase solide conduisant à la synthèse de la phase LSMO. Le chauffage est du type volumique et est très rapide (quelques secondes).

(ii) Le chauffage en régime établi : A haute température, le matériau évolue d'un point de vue chimique (formation de la phase LSMO) mais aussi d'un point de vue morphologique (jonction par frittage des grains, diminution de la porosité). La modification chimique du matériau change sa réponse vis à vis du champ micro-ondes ; une diminution de l'absorption peut même être notée en fonction des caractéristiques physiques de la phase

en cours de formation. D'autre part, la densification du matériau peut conduire à un écrantage progressif du champ électromagnétique en proposant des chemins de percolation intergranulaire. Ces deux aspects permettent d'expliquer le comportement observé et notamment l'évolution du chauffage volumique vers un chauffage surfacique. Bien que le chauffage puisse devenir de type surfacique, la conduction thermique permet de réduire les gradients thermiques.

(iii) L'affaiblissement et fin du chauffage: A la fin du processus de chauffage, l'écrantage devient trop important et conduit à une diminution de la température de l'échantillon. La cavité micro-ondes emmagasine l'énergie micro-ondes et des arcs électriques peuvent se produire entre les éléments de la cavité. L'apparition de l'arc va changer radicalement la répartition des champs électromagnétiques conduisant à une perte de la résonance de la cavité. Le chauffage de l'échantillon s'arrête brusquement.

3.3.5.2. Formation de la microstructure

Compte tenu du mécanisme de chauffage décrit précédemment, la formation de la microstructure observée peut être expliquée simplement (Figure 3-16). Tout d'abord, les particules de MnO_2 chauffent et élèvent la température par diffusion thermique autour d'elles. La synthèse de LSMO commence à l'interface matrice / inclusion de MnO_2 . Les particules de MnO_2 constituant la seule source de manganèse, la phase LSMO se forme essentiellement à partir du lanthane et du strontium, de la matrice et du manganèse des inclusions. Le transport du manganèse peut se faire de différentes manières (diffusion, évaporation/condensation) à partir des inclusions vers la matrice et il en résulte la formation d'une zone poreuse aux interfaces inclusions / matrice.

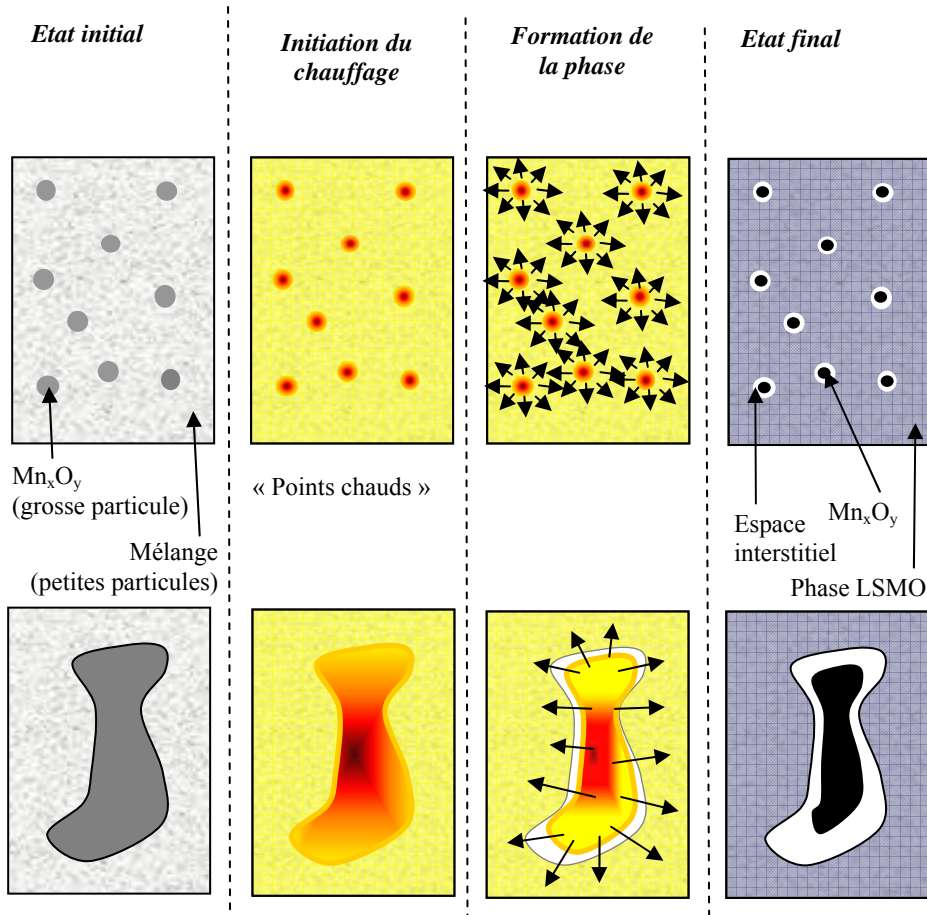


Figure 3-16 mécanisme de formation de la microstructure

3.3.6. Conclusions

Il apparaît à la lumière de ces résultats expérimentaux que la synthèse micro-ondes de la phase LSMO est possible en exploitant une cavité TE_{102} . Néanmoins, il a clairement été montré que les mécanismes d'interactions micro-ondes / matière sont rendus difficiles à contrôler consécutivement aux modifications physico-chimiques du solide au cours du traitement (conductivité, jonction inter-granulaire ...). Ainsi nous avons obtenu un matériau final contenant à la fois la phase recherchée et des particules résiduelles riches en manganèse et non cristallisées. Les résultats en demi-teinte, suggèrent alors de modifier les conditions expérimentales en développant le procédé de synthèse par chauffage indirect.

3.4. Elaboration par chauffage micro-ondes indirect de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

3.4.1. Conditions expérimentales

Le précurseur contenant l'élément manganèse ainsi que les précurseurs $\text{La}(\text{OH})_3$ (Rectapur 99.9%), SrCO_3 (Diopma 99.99%) ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques à sec pendant 45 minutes à l'aide d'un broyeur semi-planétaire (Fritsch). Les poudres de précurseurs sont pressées à froid isostatiquement (3000 bar) afin d'obtenir des barreaux de 4mm de diamètre et de 120mm de hauteur. Le barreau ainsi obtenu est maintenu sur un support rotatif, puis positionné au centre de la cavité (Figure 3-17). Un système de translation de l'échantillon permet le déplacement vertical du barreau à travers la cavité.

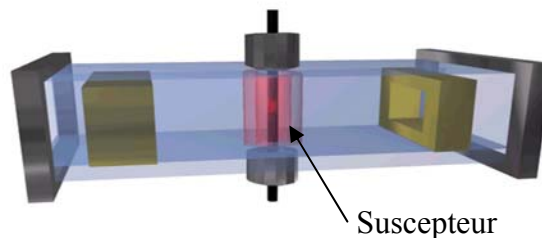


Figure 3-17 : Schéma de la cavité TE10p avec un suscepteur placé au centre de la cavité (chauffe indirecte / hybride micro-ondes)

Le procédé micro-ondes utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe 3.3.3. à l'exception de la présence du suscepteur. Ce suscepteur est un tube de SiC (diamètre intérieur 8 mm, diamètre extérieur 17 mm et de hauteur 86 mm) qui est placé au centre de la cavité micro-ondes, entourant ainsi l'échantillon. Le suscepteur absorbe l'énergie micro-ondes puis l'énergie est transmise à l'échantillon par rayonnement infrarouge comme décrit dans le chapitre 2.

3.4.2. Influence des précurseurs sur la synthèse de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Des tests dits « préliminaires » ont été réalisés afin d'estimer les meilleures conditions de synthèse. Les premiers essais avec les précurseurs déjà utilisés ($\text{La}(\text{OH})_3$, SrCO_3 et MnO_2) se sont soldés par un échec dans la mesure où l'échantillon absorbait brusquement l'énergie micro-ondes puis fondait. Cet emballement thermique a été observé même à basse puissance micro-ondes (200W). Malgré la présence du suscepteur, et compte tenu de la forte absorption du matériau, le chauffage peut être ici qualifié d'hybride. (Absorption de l'échantillon + radiation thermique du suscepteur). L'analyse du comportement au chauffage du mélange des

précurseurs combinée à l'étude menée sur le chauffage des précurseurs (partie 3.3) permet d'incriminer l'oxyde MnO_2 comme étant responsable de la forte absorption et donc de l'emballement thermique observé. Le précurseur MnO_2 devra donc être remplacé par un autre contenant l'élément « Mn ». Plusieurs barreaux contenant le mélange stœchiométrique (La:40% Sr:10% Mn:50%) avec différents précurseurs de manganèse ont donc été testés. Le Tableau 3-3 présente les différents précurseurs de manganèses utilisés en vue de synthétiser LSMO.

Tableau 3-3 : Tableau récapitulatif des tests préliminaires sans translation de différents précurseurs contenant l'élément "Mn"

Réf	Précurseur « Mn »	Puissance incidente (W)	Temps d'exposition	Aspects / Remarques
MWSa	Mn_2O_3	900	5 min	Fritté
MWSb	$MnCO_3$	900	10 min	Fondu – Dégazage rapide
MWSc	Mn metal	900	5 min	Fondu - Tombé
MWSd	Mn_2O_3	900	10 min	Fritté

Les échantillons préparés avec les précurseurs $MnCO_3$ et Mn métal fondent localement après exposition aux micro-ondes. Pour ces deux précurseurs, le phénomène rencontré est identique à celui observé sur MnO_2 avec cependant une cinétique d'absorption plus lente. Dans le cas de $MnCO_3$, une décarbonatation rapide pouvant être violente (suivant l'accord de la cavité) est observée en début de chauffe. L'utilisation du précurseur Mn_2O_3 permet quant à lui, de supprimer ces phénomènes d'emballement thermique et donc de mieux contrôler le chauffage. Pour cet échantillon, quelque soit la durée d'exposition, la zone centrale présente les caractéristiques d'un fritté (Figure 3-18). On observe un retrait de la zone centrale du barreau plus important qu'aux extrémités qui sont uniquement chamottées. Pour résumer, le comportement au chauffage a donc montré que seul le précurseur Mn_2O_3 permettait une mise en chauffe graduelle et contrôlée du mélange des précurseurs. Pour la suite de l'étude, seul ce précurseur sera utilisé.

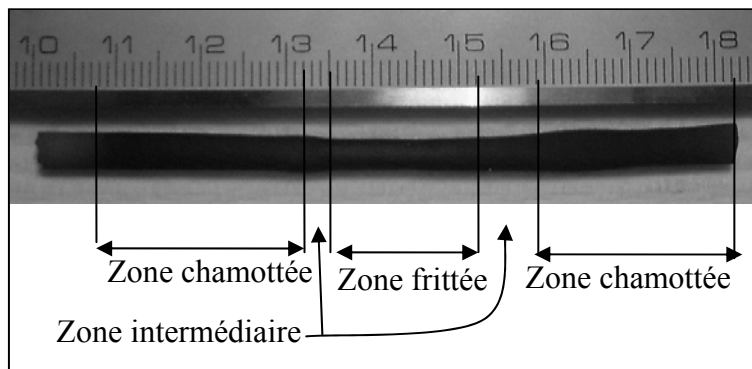


Figure 3-18 Photographie de l'échantillon MWSa synthétisé à 900W pendant 5 min sans translation

3.4.3. Frittage réactif de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sans déplacement

Le premier paramètre investigué est la puissance micro-ondes incidente, c'est-à-dire en quelque sorte la température à laquelle l'échantillon sera porté. Les barreaux ont été préparés selon le protocole décrit au paragraphe 3.4.1 en utilisant l'oxyde Mn_2O_3 comme précurseur du manganèse. Le barreau est positionné dans le four micro-ondes pendant 10 minutes à des puissances de 700W, 750W, 800W, 900W, 950W et 1000W (Tableau 3-4).

Tableau 3-4 : Tableau des différents types d'expérience de chauffage micro-ondes indirect sans déplacement avec une puissance variable et un temps d'exposition constant de 10min.

Réf	Puissance incidente (W)	Temps d'exposition	Présence d'arc électrique											
MW700	700	10 min	Non											
MW750	750	10 min	Non											
MW800	800	10 min "Non" </tr <tr> <td>MW900</td> <td>900</td> <td>10 min</td> <td>Non</td> </tr> <tr> <td>MW950</td> <td>950</td> <td>10 min</td> <td>Non</td> </tr> <tr> <td>MW1000</td> <td>1000</td> <td>10 min</td> <td>Non</td> </tr>	MW900	900	10 min	Non	MW950	950	10 min	Non	MW1000	1000	10 min	Non
MW900	900	10 min	Non											
MW950	950	10 min	Non											
MW1000	1000	10 min	Non											

3.4.3.1. Observation In situ

Pendant le frittage, le pyromètre nous indique la variation de la température du dispositif au cours du temps (Figure 3-19).

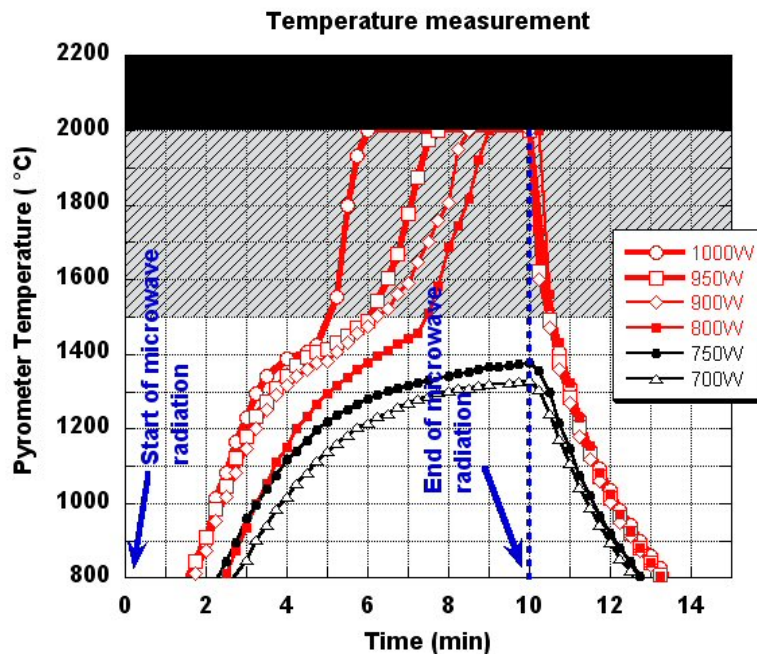


Figure 3-19 : Température* en fonction du temps durant le frittage de LSMO par chauffage micro-ondes indirect

* La visée du pyromètre bicolore est orientée vers le couple susceptible/échantillon ce qui permet, à défaut d'obtenir la température réelle de l'échantillon, une température maximale du couple.

Une puissance seuil se dégage selon le profil de température : quand la puissance est supérieure à 800W (inclus), la température mesurée dépasse 2000°C (Limites de détection du pyromètre) et une accélération de la cinétique de chauffe entre 1500°C et 2000°C est observée, il s'agit ici d'un emballement thermique. En dessous de 750W (inclus) la température de 1400°C n'est pas dépassée.

Une succession d'images de l'échantillon et du suscepteur prises vue de dessous (légèrement décalée), pour une puissance de 900W est montrée sur la Figure 3-20. Cette série d'images montre que le suscepteur chauffe en premier (voir image pour $t=105$ s), puis progressivement, l'échantillon se met à chauffer par sa périphérie. La distribution de température possède une symétrie de révolution et la rapidité de mise en température est notable (~ 100 s). Ces observations sont caractéristiques d'un chauffage indirect pendant lequel le suscepteur absorbe l'énergie micro-ondes puis transmet par rayonnement infrarouge l'énergie à l'échantillon. En revanche, l'observation de ces photographies ne permet pas de déterminer si le chauffage, après la période de mise en chauffe, reste indirect ou s'il devient un chauffage hybride (faible). En effet, une contribution du chauffage due à l'interaction des micro-ondes avec l'échantillon est possible mais son intensité est sans doute faible.

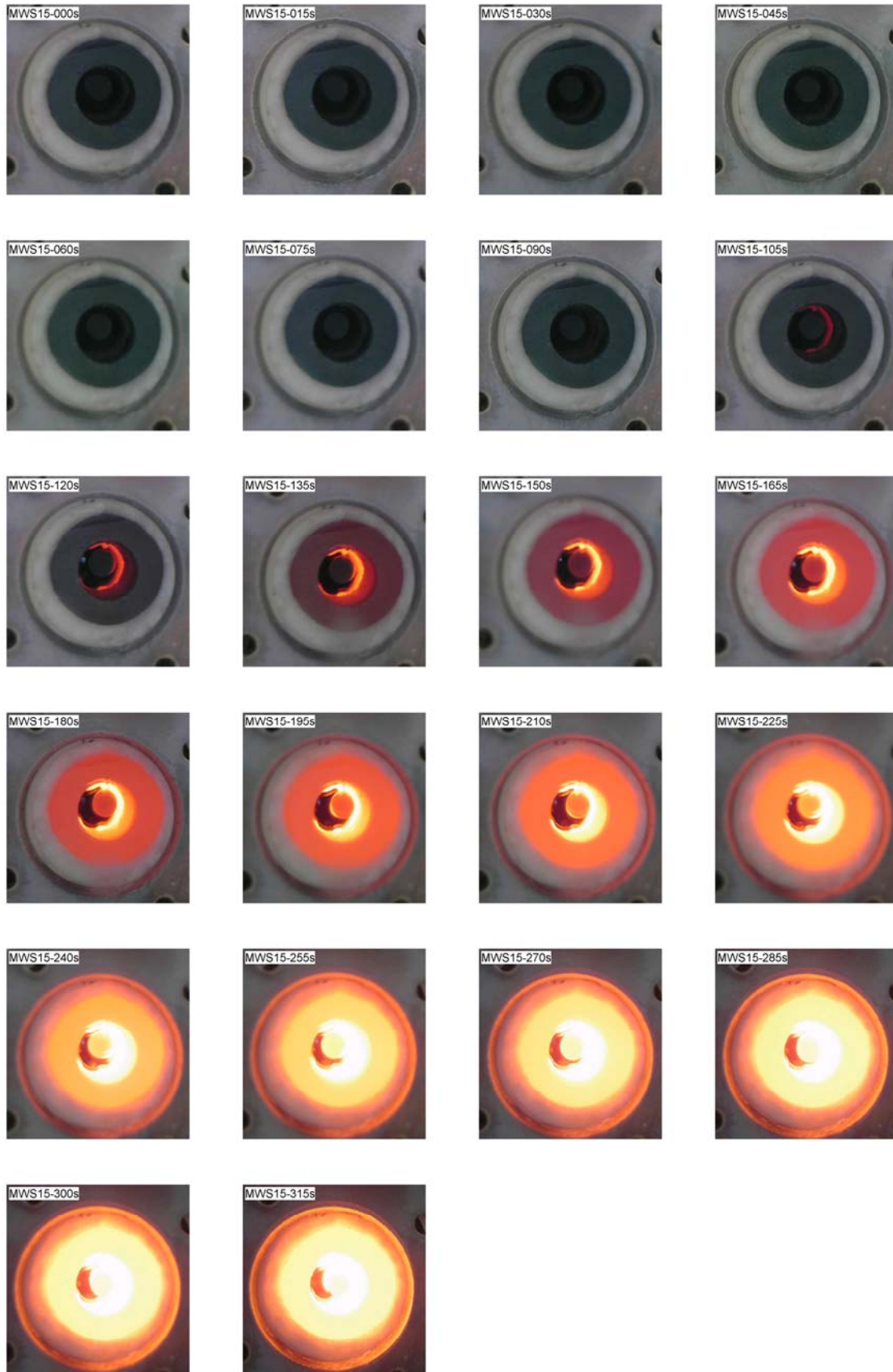


Figure 3-20 : Série de photographies successives montrant le chauffage micro-ondes (indirect à 900W) des barreau (au centre) et du suscepteur (couronne)

3.4.3.2. Observations post-expérimentales

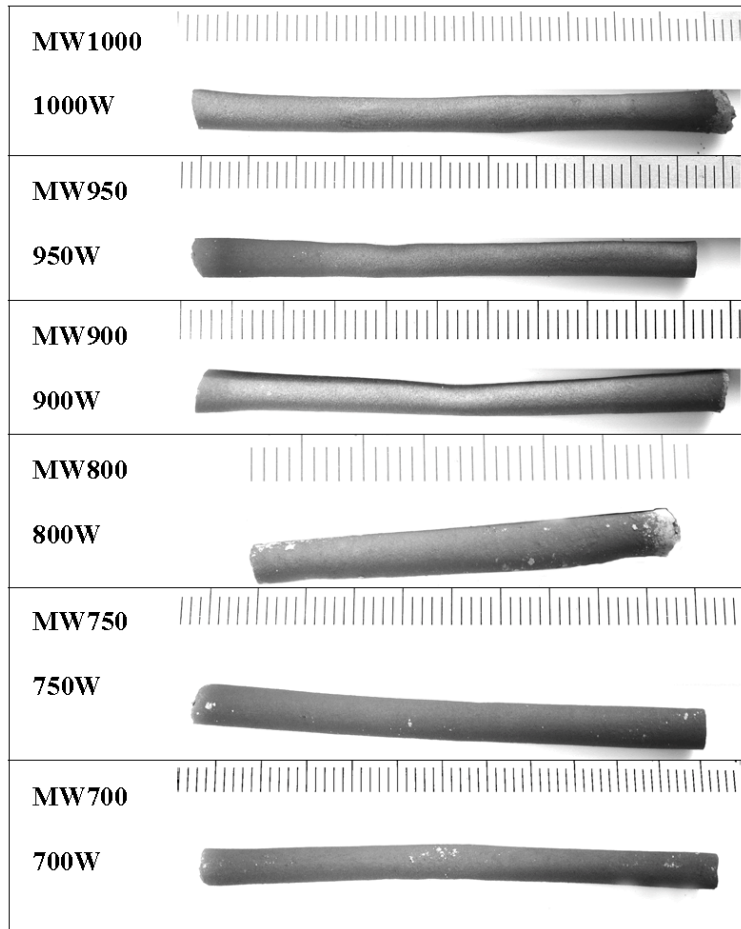


Figure 3-21 : Barreaux LSMO après frittage réactif par chauffage indirect micro-ondes

Les échantillons sont photographiés une fois refroidis, un changement de couleur est nettement visible du gris vers un noir plus au moins brillant, ils ont une apparence frittée à l'exception des échantillons MW750 et MW700 élaborés en dessous de la puissance seuil (900W). Les échantillons sont sensibles à la présence d'un aimant ce qui confirme la présence d'une phase ferromagnétique.

Les caractérisations décrites ci-après seront effectuées sur un cylindre de 1 cm de hauteur prélevé au centre de chaque échantillon.

3.4.3.3. Analyses DRX

La diffraction de RX sur poudre (Figure 3-22) révèle là encore une différence de résultats selon la puissance. Pour tous les clichés, la phase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ en R-3c est présente. Des

traces de précurseurs sont visibles (*) à l'issue des essais effectués à 700W et 800W. Pour ces niveaux de puissance, la température atteinte ou/et le temps de synthèse ne sont probablement pas suffisants pour permettre la formation totale de la phase manganite. Les diagrammes de diffraction des échantillons traités avec une puissance comprise entre 800W et 1000W attestent de l'obtention d'un composé monophasé $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

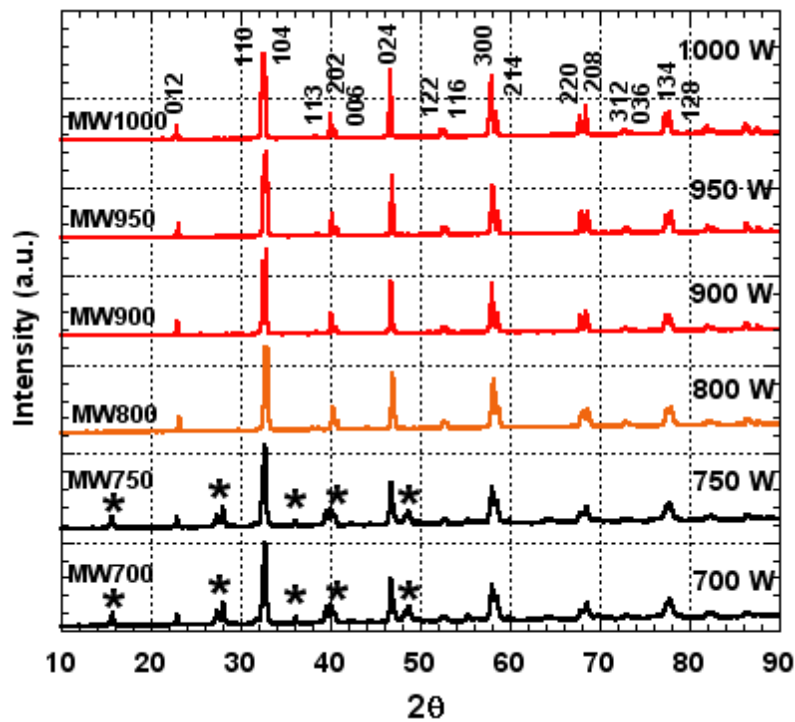


Figure 3-22 Diffractogrammes RX pour plusieurs puissances micro-ondes incidentes (*: impuretés)

Les paramètres cristallographiques ont été affinés avec le logiciel JANA2000 (Pour MW900, $R_p\%=4.79$, $R_w\%=6.35$, $\text{gof}=1.05$, $R-3c$, $a=5.5323$ Å, $c=13.3776$ Å) et sont en accord avec les paramètres rapportés ^[21].

3.4.3.4. Microstructure

La Figure 3-23 présente les microstructures (surface brute) des céramiques traitées en cavité micro-ondes en fonction de la puissance. Une microstructure typique d'un échantillon fritté dans un four conventionnellement (1500°C pendant 24 heures) est visible au centre de la figure et permet de comparer les matériaux. Nous appellerons par la suite l'échantillon "conventionnel" : ConV et l'ensemble des échantillons micro-ondes : MW. Il apparaît que les grains dans l'échantillon ConV sont faiblement connectés entre eux contrairement aux

échantillons MW. Une simple consolidation des particules caractéristique d'un début de frittage est ainsi observée dans le cas de l'échantillon ConV. A l'opposé, une réelle densification est visible sur les microstructures des échantillons MW.

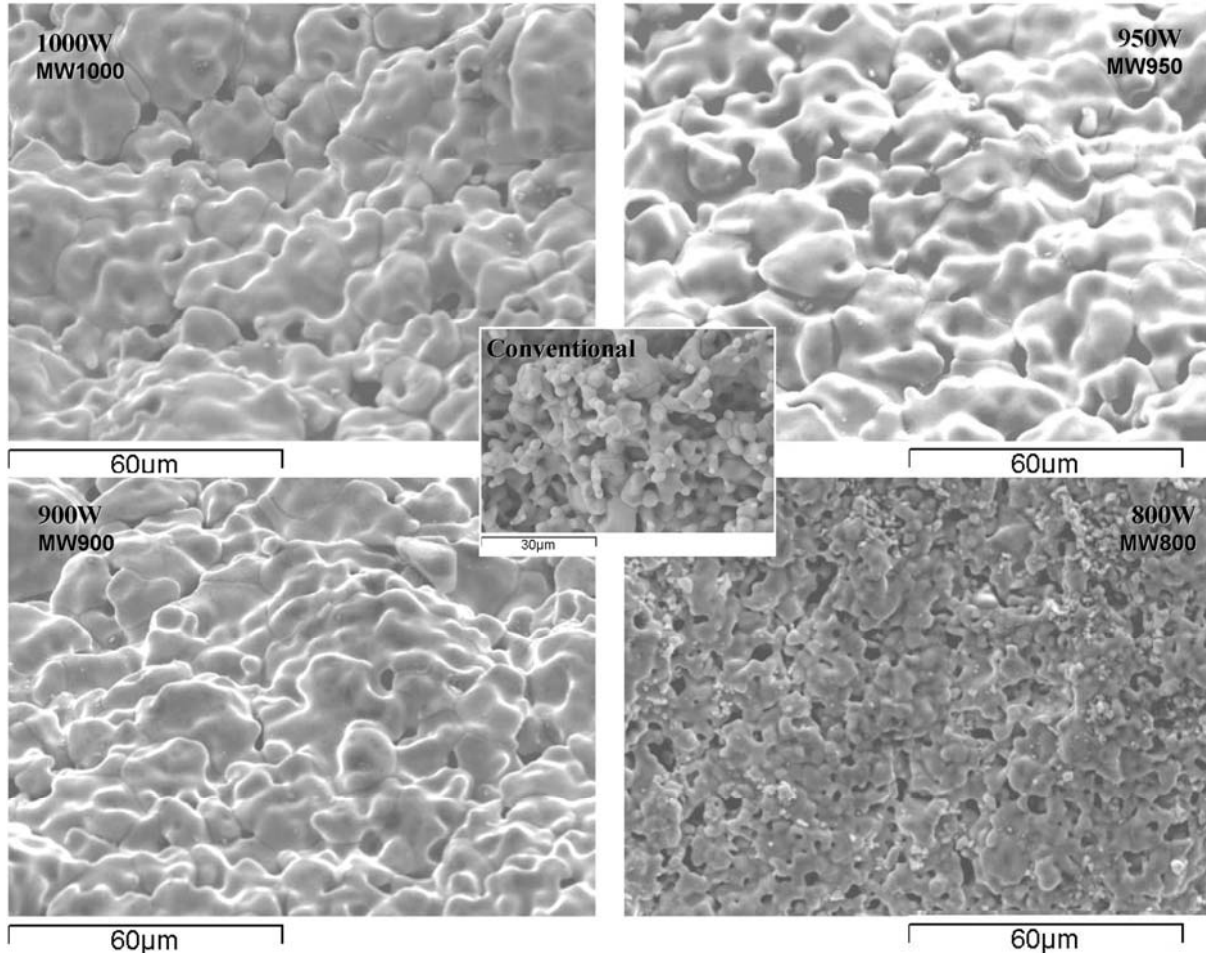


Figure 3-23 : Micrographies MEB des échantillons de LSMO frittés par chauffage indirect micro-ondes. Au centre, la microstructure d'un échantillon obtenu par le frittage conventionnel

Afin de déterminer avec précision l'évolution de la taille des grains, des analyses d'images sur ces microstructures ont été réalisées avec le logiciel Aphélon. La répartition granulométrique est calculée avec le diamètre de Ferret c'est-à-dire la plus grande dimension de la particule vue sur la micrographie en 2 dimensions. Ces analyses d'images (Figure 3-24) révèlent une différence visible de la répartition granulométrique entre l'échantillon ConV et les échantillons MW excepté pour l'échantillon MW800. Dans le cas de l'échantillon ConV la répartition granulométrique des diamètres des particules est centrée sur 3µm et décroît rapidement en se terminant vers 14µm. Le grossissement des grains est nettement remarquable entre les échantillons MW800, MW900 et MW950 alors que ce grossissement n'est pas perceptible entre les échantillons MW950 et MW1000.

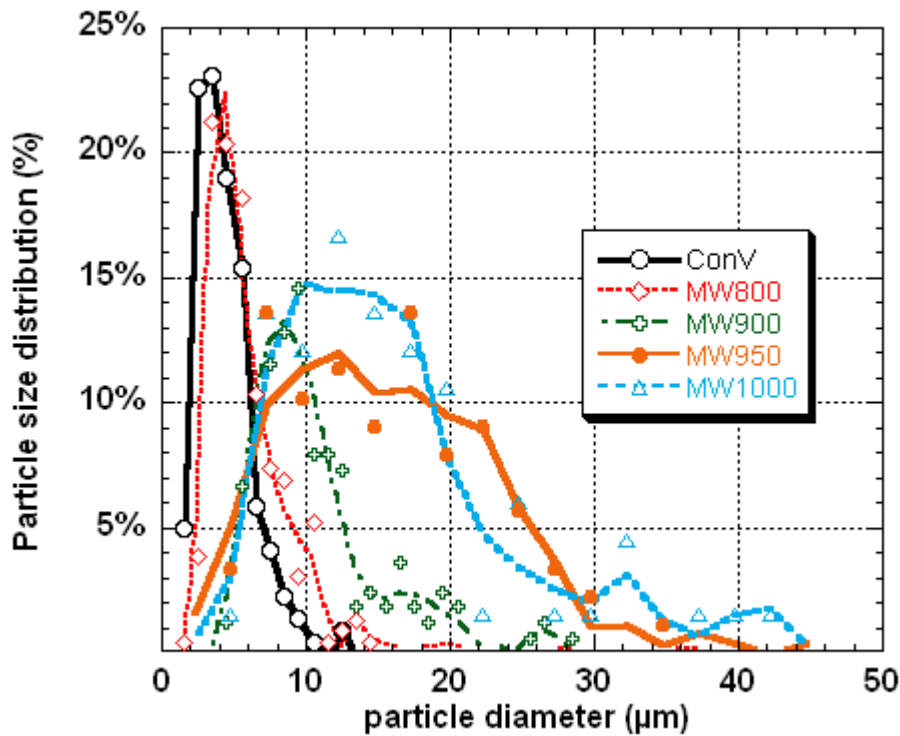


Figure 3-24 Granulométrie par analyses d'images

3.4.3.5. Caractérisation magnétique

Il est établi que les propriétés physiques de la phase LSMO dépendent de la stœchiométrie en oxygène [22]. Par conséquent, des dosages de l'oxygène ont été réalisés par titrage volumétrique en retour. Systématiquement la teneur en oxygène est stœchiométrique, cela permet de comparer sans précaution particulière les propriétés physiques de nos échantillons.

La mesure de l'aimantation en fonction de la température de chaque échantillon permet d'observer la transition ferromagnétique / paramagnétique (Figure 3-25). Une transition étroite en température est recherchée ainsi qu'une valeur élevée de l'aimantation dans l'état ferromagnétique. La transition pour les échantillons MW700W, MW750 et MW800 est étalée sur une large échelle de température (environ sur 150K) contrairement aux échantillons MW900, MW950 et MW1000 pour lesquels la largeur de transition est de l'ordre de 40K. Les valeurs des aimantations de l'ordre de 6 emu/g à 100K sont cohérentes avec les valeurs attendues [2].

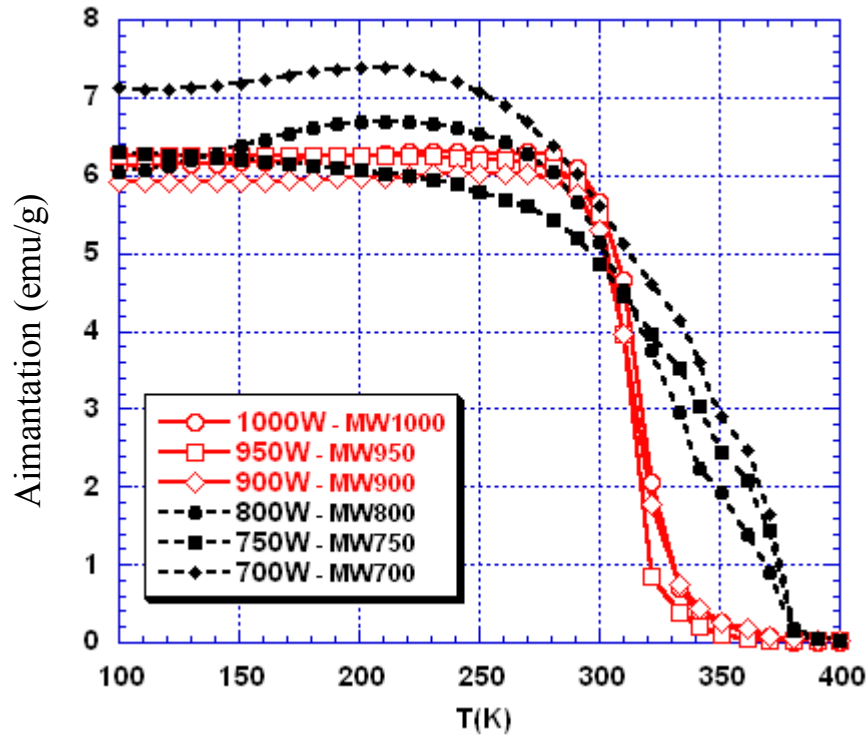


Figure 3-25 : Aimantation en fonction de la température

3.4.3.6. Mesures de transport (magnétorésistance)

A l'issue des mesures magnétiques ci-dessus, les mesures de transport ne seront réalisées que sur les échantillons présentant un comportement magnétique attendu, c'est-à-dire : MW1000, MW950 et MW900.

La magnétorésistance correspond au rapport de la résistance en fonction d'un champ appliqué (Voir chapitre 1 pour la formule). La Figure 3-26 montre l'évolution de la magnétorésistance en fonction de la température, pour une variation de champs de 0 à 7T. L'échantillon MW900 présente un maximum à une température proche de 310K et les échantillons MW950 et MW1000 à une température proche de 320K. Les valeurs de magnétorésistance des échantillons MW900 à MW1000 proches de -50% correspondent aux valeurs obtenues par d'autres groupes de recherche^[2,21]. Une puissance de 900W apparaît donc être suffisante pour obtenir rapidement le matériau $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ avec les caractéristiques de magnétorésistance attendues.

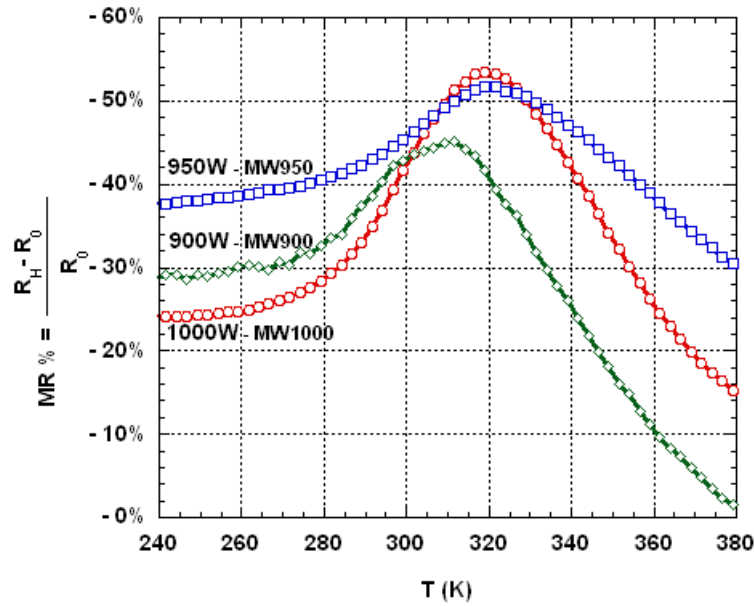


Figure 3-26 : Magnétorésistance en fonction de la température des échantillons frittés par chauffage micro-ondes indirect

3.4.4. Résultats et discussions sur le frittage réactif de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ continu

Nous avons défini dans la précédente partie les conditions expérimentales qui permettent, en statique (échantillon immobile) d'obtenir des matériaux avec des propriétés électromagnétiques satisfaisantes. Nous nous intéressons à présent à la mise en œuvre du procédé en continu. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment, en fixant la puissance micro-ondes incidente à 900W. Une fois la température stabilisée, un mouvement de translation horizontal est alors imposé à l'échantillon. La vitesse choisie est systématiquement de 4 cm.h^{-1} .

Les observations macroscopiques (Figure 3-27) montrent des échantillons frittés d'aspect homogène avec cependant une queue de barreau légèrement plus brillante, signature d'une température un peu plus élevée sur cette zone. Les échantillons, à température ambiante, réagissent à l'approche d'un aimant ce qui montre la présence d'une phase magnétique.

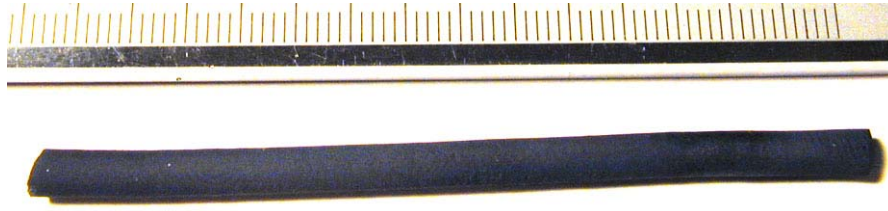


Figure 3-27 : Echantillon de LSMO fritté par un procédé micro-ondes continu indirect à 900W - 4cm.h⁻¹

Les échantillons ont été découpés en rondelles de 8 mm d'épaisseur perpendiculairement à l'axe principal du barreau. Chaque tronçon a ensuite été caractérisé afin d'observer la dépendance spatiale des propriétés physiques du matériau élaboré. Les caractéristiques mesurées sont : la température de transition isolant-métal à 0 Tesla « $T_{I-M}(0T)$ », la température de transition isolant-métal à 7 Tesla « $T_{I-M}(7T)$ », l'intensité maximum de la magnétorésistance calculée entre 0 Tesla et 7 Tesla « $-MR\%$ » et la température pour ce maximum « $T_{Max}(MR)$ ». (Figure 3-28-a)

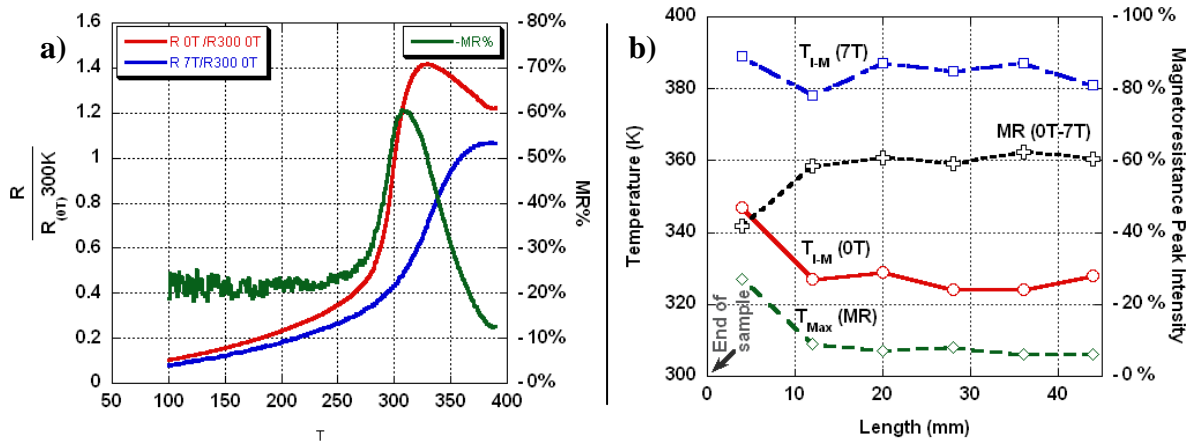


Figure 3-28 : a) Rapport des résistances et magnétorésistance en fonction de la température b) Evolution des propriétés et des températures de transition le long du barreau

Les mesures de transport font état de caractéristiques comparables à celles mesurées sur les échantillons traités de manière statique. Excepté pour la fin du barreau, il est constaté que les propriétés physiques sont stables et indépendantes de la position considérée (Figure 3-28-b), caractérisant ainsi une bonne homogénéité des barreaux élaborés. Les valeurs moyennes calculées dans la zone (10 - 40 mm) sont de $T_{I-M}(0T)$, $T_{I-M}(7T)$, $T_{Max}(MR)$ et $MR\%$ sont proches respectivement de 326K, 384K, 307K et -60%. Ces résultats permettent d'envisager une élaboration en continu du matériau LSMO tout en conservant de bonnes caractéristiques le long du barreau.

La dégradation des propriétés en queue de barreau est attribuée à des conditions particulières de frittage. Lorsque l'extrémité du barreau atteint le milieu de la cavité, une dissymétrie apparaît se traduisant notamment par de la conduction thermique vers le haut uniquement. (Absence de conduction thermique par la partie inférieure.) La dissipation de l'énergie est moindre ce qui explique une température locale plus importante. La dégradation des propriétés est donc expliquée par cette surchauffe pouvant conduire à une non-stœchiométrie en oxygène notamment.

3.4.5. Conclusions

Nous sommes donc parvenus à synthétiser et à fritter à haute température un matériau non-isolant comme $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ grâce à l'utilisation d'un procédé micro-ondes indirect / hybride. La synthèse et le frittage se déroulent en une seule étape (frittage réactif) mais il a été nécessaire d'utiliser du Mn(II) (l'oxyde Mn_2O_3) afin d'éviter les emballements thermiques. Le procédé statique s'est avéré performant puisque les propriétés magnétiques obtenues sur ces matériaux sont comparables à celles des matériaux élaborés conventionnellement. Pour permettre une synthèse en continu de LSMO, un déplacement de l'échantillon a été imposé (vitesse de 4cm/h). Ainsi nous avons obtenu en moins de 2h des échantillons de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ de 7 cm de longueur utile et qui possèdent des propriétés de magnéto-résistance attractives ($T_{\text{Max}}(\text{MR}) = 307\text{K}$, $\text{MR}\% = -60\%$). Un autre oxyde à savoir le composé BaZrO_3 a ainsi été élaboré par le procédé micro-ondes et fait l'objet du paragraphe suivant.

3.5. Utilisation du procédé micro-ondes continu pour le frittage de $BaZrO_3$

3.5.1. Introduction

Le frittage micro-ondes d'oxydes isolants peut s'avérer difficile car le chauffage résulte d'un mécanisme de pertes diélectriques. Les pertes diélectriques sont la plupart du temps faibles à température ambiante puis croissent exponentiellement quand la température augmente ce qui rend difficile le contrôle du frittage. La littérature est riche d'exemples où le frittage et la synthèse sont limités à haute température par des phénomènes d'emballement thermique ou de rupture de chauffe. Dans la précédente partie nous avons montré que le chauffage micro-ondes indirect en mode TE_{102} peut être relativement stable. Aucune coupure de chauffe, d'emballement thermique ou de présence d'arc électrique n'été observés a condition de trouver les précurseurs adéquats. Il est raisonnable de penser que les oxydes diélectriques et réfractaires tels que $BaZrO_3$ sont faiblement absorbants dans ces conditions expérimentales particulières. Par conséquent, il peut être envisagé de fritter cet oxyde par le procédé micro-ondes indirect. Tous phénomènes indésirables (emballement thermique, rupture de chauffe, etc) devraient être évités.

3.5.2. Conditions expérimentales du frittage de $BaZrO_3$ continu

La poudre commerciale de $BaZrO_3$ (Johnson Matthey 99%) a été préalablement broyée pendant 1 heure à l'aide d'un ATTRITOR avec des billes en zircone dans l'éthanol absolu. Un contrôle par granulométrie laser (Malvern) a été effectué après cette opération pour contrôler la diminution de la taille des grains (Figure 3-29). La répartition granulométrique de la poudre ainsi broyée est monomodale centrée sur $0.56 \mu m$. La poudre a ensuite été pressée à froid isostatiquement (3000 bar) afin d'obtenir des barreaux de 4mm de diamètre et 120mm de longueur. Le barreau ainsi obtenu est alors maintenu sur un support rotatif puis est positionné au centre de la cavité (Figure 3-17). Un système de translation de l'échantillon permet de déplacer verticalement le barreau à travers la cavité à une vitesse de 4 cm.h^{-1} . Le procédé micro-ondes (900W) utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe 3.3.3 (page 95).

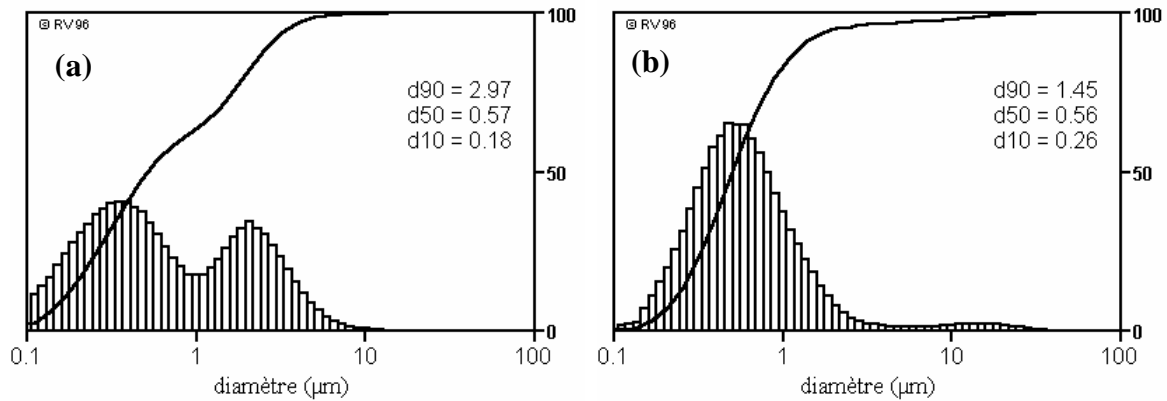


Figure 3-29 Distributions granulométriques de la poudre de BaZrO₃ (a) avant et (b) après l'attrition

3.5.3. Résultats et discussions

Durant le frittage de BaZrO₃, aucun emballage thermique ou rupture de chauffe de l'échantillon n'a été constaté. Après le frittage, les échantillons de BaZrO₃ ont été caractérisés (Figure 3-30-a). La densité apparente (pycnomètre à Hélium) est de 96.4 % par rapport à la densité théorique.

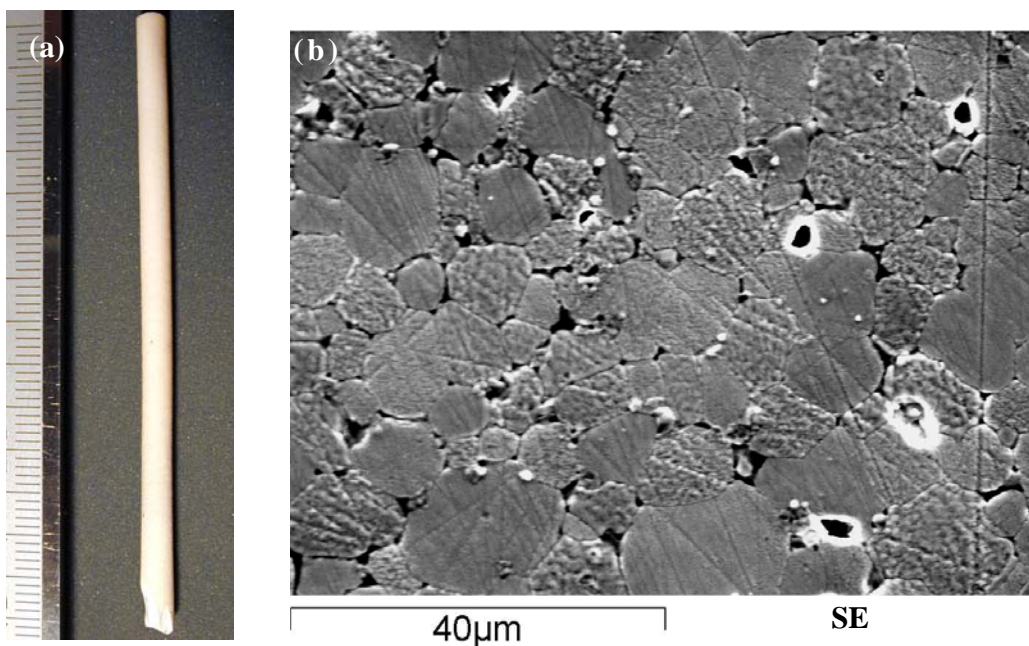


Figure 3-30 (a) Image d'un barreau de BaZrO₃ fritté par le procédé micro-ondes et (b) Micrographie « coupe à cœur » poli d'un échantillon

La Figure 3-30-b présente une microstructure typique (coupe à cœur poli) de la céramique BaZrO₃ traitée en cavité micro-ondes. Il apparaît que les grains sont fortement connectés entre eux mais une porosité inter-granulaire reste cependant visible. Cette microstructure est néanmoins représentative d'une réelle densification. Le diamètre des grains observés est

centré sur 15 μm or la poudre de BaZrO_3 attritée possède une répartition granulométrique submicronique (Figure 3-29). Le grossissement des grains au cours du frittage est donc clairement observé. La température vue par l'échantillon durant le frittage semble donc être trop élevée. Pour éviter le grossissement des grains, on peut envisager une diminution de la température de frittage et donc de la puissance incidente. A ce stade de l'étude il conviendrait d'optimiser les paramètres, ce qui n'a cependant pas été fait car nous nous sommes arrêtés à l'étude de faisabilité.

Le diagramme (Figure 3-31-a) de diffraction de RX confirme la présence de la phase BaZrO_3 et l'absence de pollution cristallisée après frittage. Un affinement de structure avec le logiciel JANA2000 confirme l'observation (SG: Pm-3m, $a = 4.1932(1)\text{\AA}$, Rp: 6.12%, Rw: 8.35%).

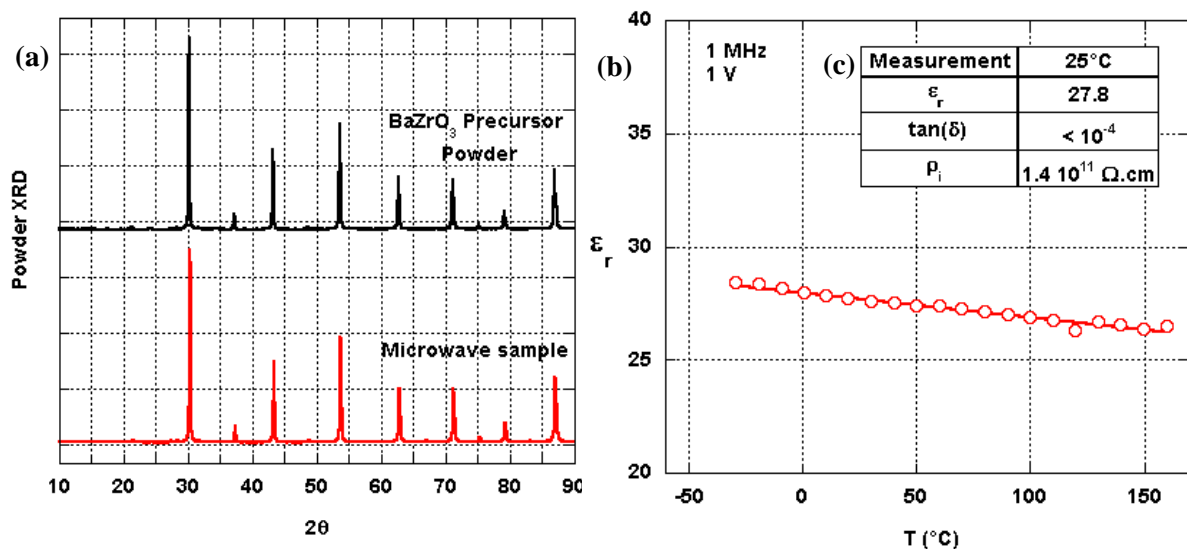


Figure 3-31 : (a) Diffractogramme de la poudre de BaZrO_3 avant et après le frittage (b) Variation de ϵ_r en fonction de la température de BaZrO_3 fritté par procédé micro-ondes (c) Caractérisations diélectriques du BaZrO_3 fritté par procédé micro-ondes

Les mesures des propriétés diélectriques sont cohérentes avec les valeurs attendues ^[22] (Figure 3-31-c). La mesure de ϵ_r en fonction de la température (Figure 3-31-b) montre une dépendance linéaire avec une pente négative ($\tau_\epsilon \approx -1080 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). Les pertes diélectriques ($\tan\delta$) sont restées inférieures à 10^{-4} de -40°C à 160°C démontrant ainsi les performances diélectriques du matériau. Les valeurs obtenues à 25°C sont une permittivité relative (ϵ_r) de 27.8, des pertes diélectriques ($\tan\delta$) inférieures à 10^{-4} et une résistance d'isolement (ρ_i) supérieure à $1.4 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Le matériau obtenu possède les propriétés diélectriques similaires à celles obtenues sur le même composé préparé à partir de la méthode conventionnelle ^[22].

3.5.4. Conclusions sur le frittage de BaZrO₃

Le procédé micro-ondes indirect s'avère être adapté au frittage d'oxydes diélectriques réfractaires tels que BaZrO₃. Il est démontré, en utilisant le suscepteur en SiC et le mode TE₁₀₂, que le chauffage du matériau n'est pas ou peu sujet aux variations physiques du solide permettant ainsi d'éviter des phénomènes indésirables (emballement thermique ou rupture de chauffe). Il pourra néanmoins être envisagé d'optimiser les paramètres d'élaboration (vitesse, puissance ...) pour mieux contrôler la microstructure du fritté.

3.6. Conclusions

Nous sommes parvenus à synthétiser la phase La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ grâce à l'utilisation d'un procédé micro-ondes direct avec une cavité TE₁₀₂. Cependant, le matériau obtenu contient en majorité la phase LSMO et des inclusions amorphes riches en Manganèse. Ce constat nous a alors conduit à développer le procédé de chauffage indirect avec le même mode de résonance en utilisant un suscepteur en carbure de silicium. Ce procédé, une fois optimisé, a permis en une seule étape, la synthèse de LSMO et le frittage de l'échantillon (frittage réactif). Les échantillons élaborés avec le procédé statique possèdent des propriétés de magnéto-résistances comparables à celles des matériaux conventionnellement frittés. Nous avons ensuite montré la possibilité d'élaborer en continu le matériau LSMO tout en conservant des propriétés attractives. Dans une dernière étude, le procédé micro-ondes indirect ainsi développé est apparu adapté au frittage d'autres oxydes, par exemple diélectriques comme le BaZrO₃. En effet, aucun phénomène d'emballement thermique ou de rupture de chauffe n'a été constaté durant le chauffage micro-ondes et le matériau ainsi fritté possède les propriétés diélectriques attendues.

3.7. Références

- ¹ W.H. Sutton, *Ceram. Bull.* **68** (1989) 376–386.
- ² D. Grossin, J.G. Noudem, *Solid State Sciences* **6** (2004) 939
- ³ E.K. Gibbons, M.O. Jones, S.J. Blundell, A.I. Mihut, I. Gameson, P.P. Edwards, Y. Miyazadi, N.C. Hyatt and A. Porch, *Chem. Commun.* (2000) 159
- ⁴ H. Yan, X. Huang, L. Chen, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 647
- ⁵ M. Harish Bhat, B.P. Chakravarthy, P.A. Ramakrishnan, A. Levasseur, K.J. Rao, *Bull. Mater. Sci.* **23** (2000) 461
- ⁶ P.S. Whitfield and I.J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 4476
- ⁷ Y.F. Liu, X.Q. Liu, G.Y. Meng *Materials Letters* **48** (2001) 176
- ⁸ D. Grossin, "Applications du chauffage micro-ondes pour la synthèse et la texturation de céramique", *Mémoire de D.E.A. Sciences de matériaux*, Université de Caen (2002)
- ⁹ M. Panneerselvam and K.J. Rao, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 596
- ¹⁰ D.K. Agrawal, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **3** (1998) 480
- ¹¹ R. Wroe, *Metal Powder Report*, **54** (1999) 24
- ¹² S. Marinel, *Recent. Res. Mat. Sci. Engg.* 1 (2002) 163
- ¹³ R.J. Hunter, *Zeta potential in colloidal science, principles and applications.*, Academic Press, London (1981)
- ¹⁴ S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J.M. Haussonne, *Jour. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1017
- ¹⁵ ImageJ: *Image processing and Analysis in Java* (public domain) <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- ¹⁶ R. Roy, R. Peelamedu, L. Hurtt, J. Cheng, D. Agrawal, *Mat. Res. Innovat.* **6** (2002) 128
- ¹⁷ R. Roy, Y. Fang, J. Cheng, D.K. Agrawal, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1640
- ¹⁸ R. Roy, R. Peelamedu, C. Grimes, J. Cheng, and D. Agrawal, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 3008
- ¹⁹ R. Peelamedu, R. Roy, L. Hurtt, D. Agrawal, A. W. Fiflet, D. Lewis III, R.W. Bruce, *Materials Chemistry and Physics* **88** (2004) 119
- ²⁰ R. Peelamedu, R. Roy, D. Agrawal and W. Drawl, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 1599
- ²¹ J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, and S. D. Bader *Phys. Rev. B.* **54** (1996) 6172
- ²² A.-M. Azad, S. Subramaniam, *Mater. Res. Bull.* **37** (2002) 11–21.

Chapitre 4 : Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes

4.1. Introduction

L'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ requiert des conditions de synthèse particulières. En effet, pour obtenir des propriétés suffisantes en vue d'applications, il est nécessaire de le texturer. Une orientation cristallographique préférentielle des grains est possible grâce au procédé de texturation, cette méthode permet d'optimiser la densité de courant supraconducteur du matériau. L'orientation optimale n'est pas encore totalement maîtrisée avec la technique dite de « Fusion de Zone ». Techniquement, ce procédé consiste à déplacer un échantillon à travers un gradient thermique imposant une fusion partielle du matériau. Le déplacement lent (quelque mm/h) de l'échantillon va conduire à sa recristallisation contrôlée. L'utilisation du procédé micro-ondes par rapport au procédé conventionnel permet d'élaborer plus rapidement le matériau grâce à une mise en température rapide et aux gradients de température élevés ($150^\circ\text{C}/\text{cm}$). Ces forts gradients thermiques constituent une force motrice pour la formation de la texture. L'objectif recherché est d'obtenir des échantillons correctement orientés par chauffage micro-ondes en adaptant ce procédé de fusion zone / solidification dirigée.

Dans ce chapitre, les derniers travaux concernant la texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes ainsi que la caractérisation des échantillons élaborés vont être abordés après un bref état de l'art.

4.2. Etat de l'art sur la texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par fusion de zone - recristallisation

4.2.1. Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes

S. Marinel a montré au cours de sa thèse ^[1] que l'on pouvait texturer par fusion de zone de longs mono-domaines d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grâce au four à induction micro-ondes développé au laboratoire CRISMAT. Cependant, l'alignement des plans (\vec{a}, \vec{b}) suivant l'axe du barreau n'était généralement pas satisfaisant. En effet, ces études ^[1] sur la fusion de zone de barreaux d'Y123 ont montré que les plans (\vec{a}, \vec{b}) s'orientent préférentiellement entre 30° et 50° par rapport à l'axe du barreau. L'alignement des plans (\vec{a}, \vec{b}) suivant l'axe du barreau est important en vue d'optimiser les propriétés de transport des échantillons Y123. Pour améliorer cette orientation diverses stratégies peuvent être envisagées :

(i) Le contrôle de l'orientation et la croissance du premier grain. Cette stratégie a déjà été abordée au laboratoire ^[2]. La croissance à l'aide d'un germe de Sm123 correctement orienté et introduit à l'intérieur même du barreau a permis d'initier une orientation du barreau de Y123. Cependant le positionnement du germe à l'intérieur du barreau s'avère difficilement contrôlable. Des phénomènes de nucléations parasites empêchent le développement de la croissance du grain initié le long du barreau.

(ii) La modification de la composition qui, en jouant sur les paramètres physico-chimiques du matériau, sont susceptibles d'améliorer cette orientation. Cette stratégie a aussi été abordée au laboratoire : Une étude sur les dopants (CeO_2 et SnO_2) menée par Marinel^[3], a permis une optimisation des propriétés supraconductrices sans améliorer l'orientation (45° d'inclinaison des plans (\vec{a}, \vec{b}) par rapport à l'axe du barreau).

4.2.2. Contrôle de l'orientation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenu par fusion de zone assisté par un germe.

La combinaison entre les méthodes de fusion de zone et celles utilisant des germes a déjà été envisagée par certains auteurs comme Fox^[4], Lee^[5], et Marinel^[2].

Dans un premier cas, le dispositif Bridgman de fusion de zone (de 0.2 à 10 °C.mm⁻¹) à été utilisé en configuration horizontale (de 1 à 10 mm.h⁻¹) avec un germe de Sm123 placé au dessus de l'échantillon. Les auteurs ont conclu qu'un mélange apparaît entre le grain dont l'orientation est induite par le germe et ceux produits par la fusion de zone. La stabilisation de l'orientation le long du barreau est par contre insuffisante. Durant l'expérience, de nombreuses nucléations parasites apparaissent et bloquent la croissance du grain induit par le germe.

Lee et Marinel ont utilisé une configuration Bridgman verticale avec un germe de Sm123 à l'intérieur du barreau dans ce cas. Les gradients thermiques sont respectivement de 55°C.cm⁻¹ et de 180 °C.cm⁻¹ avec une translation de 1 mm.h⁻¹. Il apparaît une hétéronucléation avec Sm123 et un alignement préférentiel des grains sur une courte distance (1cm maximum) au profit de la croissance d'autres grains. (Figure 4-1)

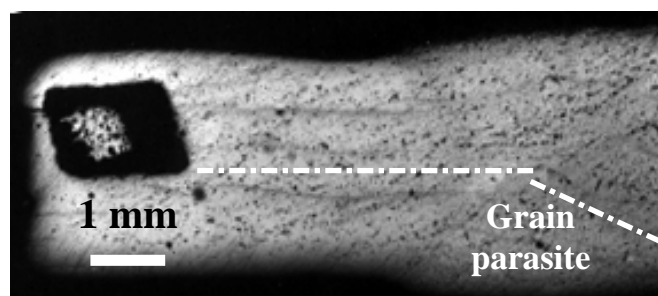


Figure 4-1 : Germe de Sm123 permettant d'orienter de façon optimale Y123 texturé à 1 mm/h; un grain parasite vient cependant perturber la croissance du grain bien aligné. D'après les travaux de Marinel^[2] et col.

4.2.3. Analyse de la texture quantitative et Conventions

L'analyse quantitative de la texture est un enjeu déterminant dans l'étude des matériaux supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[6,7,8], pour l'optimisation de la croissance^[9,10]. Cette analyse peut être fortement corrélée aux propriétés supraconductrices^[11,12,13,14] des matériaux élaborés. Plusieurs types de procédés expérimentaux permettent la quantification de la texture cristallographique des composés YBCO^[15,16,17,18,19,20]. Ces procédés utilisent tous la diffraction de rayonnements, rayons X conventionnels et synchrotrons, neutrons et électrons. La détermination des informations concernant la texture, en surface et en volume dépendent de la sonde utilisée. Ces informations ne sont représentatives que du volume d'analyse, soit typiquement quelques centaines de μm^3 aux rayons X classiques, 1 cm^3 aux neutrons et quelques μm^3 pour les électrons.

L'analyse quantitative nécessite de définir une fonction de distribution d'orientation (ODF). Cette fonction représente la statistique de distribution des orientations des cristallites constituant le matériau « polycristallin ». Pour utiliser et construire correctement cette fonction $f(g)$ il est nécessaire de définir un repère de l'échantillon « K_S », et un repère pour le cristal « K_C ». La variable d'orientation « g » est constituée de trois angles permettant de décrire le passage d'un repère à l'autre.

Pour cette étude nous utiliserons les conventions décrites ci dessous :

- (i) Les vecteurs dans ce chapitre seront écrits en gras. Ainsi : $\vec{a} = \mathbf{a} / (\vec{a}, \vec{b}) = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$
- (ii) L'orientation est définie dans nos travaux avec la convention de Bunge^[21] (Figure 4-2) par $g = \{\phi_1, \Phi, \phi_2\}$, en utilisant le système d'angles d'Euler. Ces paramètres ϕ_1, Φ, ϕ_2 sont définis comme les angles des trois rotations successives pour faire coïncider le référentiel échantillon $K_S (\mathbf{X}_S, \mathbf{Y}_S, \mathbf{Z}_S)$ avec le référentiel cristallographique $K_C (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$.
- ϕ_1 angle de la première rotation par rapport à l'axe Z_S de l'échantillon
 - Φ angle de la seconde rotation par rapport à l'axe X'_S qui est le résultat de la première rotation de l'axe X_S
 - ϕ_2 angle de la troisième rotation par rapport à l'axe Z'_S qui est le résultat de la précédente rotation de l'axe Z_S .

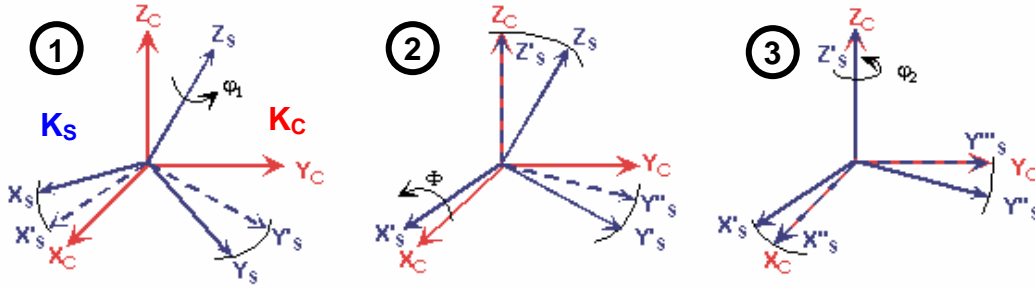


Figure 4-2 : Définition de l'orientation d'un cristal dans le repère échantillon dans la convention de Bunge

(iii) L'ODF est calculée à partir de la mesure des figures de pôles $P_h(\mathbf{y})$:

$$P_h(\mathbf{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_{h//y} f(g) d\tilde{\varphi}$$

$P_h(\mathbf{y})$: figure de pôle expérimentale, avec $\mathbf{h}=\langle hkl \rangle^*$ et $\mathbf{y}=(\varphi, \chi)$
 $f(g)$: fonction de distribution d'orientation
 $d\tilde{\varphi}$: élément $\tilde{\varphi}$, avec : $\tilde{\varphi}$ angle de rotation autour de la direction \mathbf{y} .

(iv) La fonction $f(g)$ représente la densité volumique de cristallites orientées entre g et $g+dg$. L'unité de mesure est le m.r.d. (multiple of distribution random: multiple de la distribution isotrope). Un échantillon sans orientation préférentielle présente des valeurs de 1 m.r.d. pour tous les points de l'ODF après normalisation. La condition de normalisation de la fonction « $f(g)$ » est obtenue en utilisant la relation ci-dessous :

$$\oint_g f(g) dg = 8\pi^2$$

(v) Une fois l'ODF calculée, il est possible de visualiser la répartition des orientations via la construction de figures de pôles et de figures de pôles inverses.

Une figure de pôles $\{hkl\}$ permet de visualiser la répartition dans le repère de l'échantillon, de la normale $\mathbf{h}=[hkl]^*$ des plans $\{hkl\}$ des cristallites. C'est une vue globale de la texture donnée par l'ensemble des orientations des cristallites individuelles dans le volume sondé.

Une figure de pôles inverse $[X_s Y_s Z_s]$ permet de visualiser la répartition des directions \mathbf{h} cristallographiques alignées avec la direction $[X_s Y_s Z_s]$ de l'espace choisie.

4.3. Texturation de $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par chauffage micro-ondes indirect

4.3.1. Introduction

Certains travaux ^[22,23] ont montré que la substitution de l'Yttrium par le Calcium dans Y123 permettait d'augmenter la densité de courant critique inter-granulaire sur des films minces, améliorant ainsi les propriétés de transports. Un matériau massif de composition ($\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) posséderait également des propriétés de transport supérieures à celles mesurées sur des matériaux non substitués.

Nous avons étudié la nouvelle formulation $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ($\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z123$) en s'attachant notamment à observer l'influence de cette substitution sur l'orientation cristallographique des plans (**a,b**) par rapport à l'axe du barreau.

4.3.2. Synthèse de $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Au cours de cette étude, deux voies de synthèses ont été explorées :

- synthèse par réaction en phase solide.
- synthèse par co-précipitation des précurseurs sous la forme d'oxalates grâce à une collaboration avec l'Université de Zhongzhan (Chine). L'un des avantages de cette méthode de synthèse par voie liquide est l'obtention de poudres fines et homogènes. Les détails de cette méthode de synthèse sont donnés par la référence ^[24].

Protocole de synthèse de $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z123$ par voie solide :

La synthèse de poudre par voie solide est réalisée en deux étapes : mélange des précurseurs Y_2O_3 (99.99%,Cerac), BaCO_3 (99.5%,Prolabo), CuO (99%,Prolabo) et CaO (99.5%, Prolabo) à l'aide d'un broyeur planétaire (pulvérisette) puis, chamottage réalisé dans un four box avec le cycle thermique suivant : montée à 150°/h à 930°C, palier de 6 heures puis descente à 150°/h . A l'issue de ce cycle, un contrôle de la formation de la phase est réalisé par diffraction des RX avant l'étape de mise en forme.

4.3.3. Description des conditions expérimentales

Les précurseurs utilisés sont les phases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) substituées ou non par le Calcium, CeO_2 (99.9%, Aldrich) et la phase Y_2BaCuO_5 (Y211) synthétisée par voie solide. La composition optimale du mélange résulte d'une étude antérieure^[6] et est donnée par :



Chaque poudre de cette composition est ensuite pressée sous la forme de barreaux (diamètre 8 mm et longueur 100 mm) par pressage isostatique à 350 MPa, la poudre étant initialement introduite dans une gaine en caoutchouc de type 'feuille anglaise'.

La phase supraconductrice utilisée est soit $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123}$) soit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123). Plusieurs types de barreau ont ainsi été élaborés :

- **B1x** : Contenant la phase Y123 synthétisée par réaction en phase solide Y123(ss).
- **B2x** : Contenant la phase Y123 synthétisée par co-précipitation d'oxalates Y123(oc).
- **B3x** : Contenant la phase $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123}$ synthétisée par réaction en phase solide $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123}$ (ss).
- **B4x** : Contenant la phase $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123}$ synthétisée par co-précipitation d'oxalates $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123}$ (oc).
- **B5x** : Un 5^{ème} type de barreau a été élaboré afin de lever toute ambiguïté sur l'effet de la substitution par le Calcium sur l'orientation : celui-ci est constitué d'une première zone de type Y123(ss), d'une deuxième zone contenant du Calcium ($\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123}$ (oc)) et d'une zone identique à la première (Y123(ss)). Ce 'composite' devrait nous permettre d'identifier s'il existe une relation entre la teneur en calcium et l'orientation.

Les barreaux sont ensuite suspendus puis translatsés à travers la cavité micro-ondes dans les conditions suivantes.

- vitesse de translation de 2 mm/h (déplacement vertical ascendant)
 - rotation de l'échantillon de 10 tours/minute
 - Profil thermique constant : température maximum 1070°C avec un gradient de 200°C/cm
- Lorsque toute la partie inférieure du barreau est traitée (environ 24 h de croissance), l'élaboration du matériau est terminée.

4.3.4. Caractérisations des barreaux $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Y}_{\text{Ca}}123$) texturés

4.3.4.1. Observation de l'orientation

L'orientation des cristallites constitue l'un des objectifs de cette étude. On définit par δ l'angle entre les plans **(a,b)** et l'axe du barreau. La méthode retenue pour déterminer δ est ici l'observation macroscopique des fissures* dont la particularité est de se propager principalement parallèlement aux plans **(a,b)**. Cette méthode est la plus appropriée puisqu'elle permet de caractériser l'orientation des grains à l'échelle macroscopique et est facilitée par le fait que ces matériaux une fois oxygénés se clivent préférentiellement suivants les plans **(a,b)**. Une étude microscopique (microscopie optique et électronique à balayage) est également entreprise pour caractériser plus finement la microstructure. En particulier, l'étude au MEB permet de caractériser la taille et la répartition des particules de Y211 dans la matrice Y123. L'analyse en dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB permet des analyses qualitatives et quantitatives des différents éléments présents. Dans notre cas, celle-ci est particulièrement appropriée pour évaluer la distribution du calcium dans les échantillons élaborés.

Tableau 4-1 : Analyses par clivage et par observations optiques des fissures des barreaux

Barreaux	Phase(s)	Orientation – Texture
B1x	Y123(ss)	Texturé avec un alignement des plans (a,b) à 40-45° de l'axe. Barreau témoin (Figure 4-3-B1)
B2x	Y123(oc)	Texturé avec un alignement des plans (a,b) à 40-45° de l'axe. Comportement identique à Y123 (ss)
B3x	$\text{Y}_{\text{Ca}}123$ (ss)	Poly-cristallin malgré de nombreuses tentatives.
B4x	$\text{Y}_{\text{Ca}}123$ (oc)	Texturé avec un alignement des plans (a,b) à 5-7° de l'axe. (Figure 4-3-B4)

* Les fissures observables macroscopiquement sont appelées macrofissures. Respectivement, les fissures observables microscopiquement sont appelées microfissures

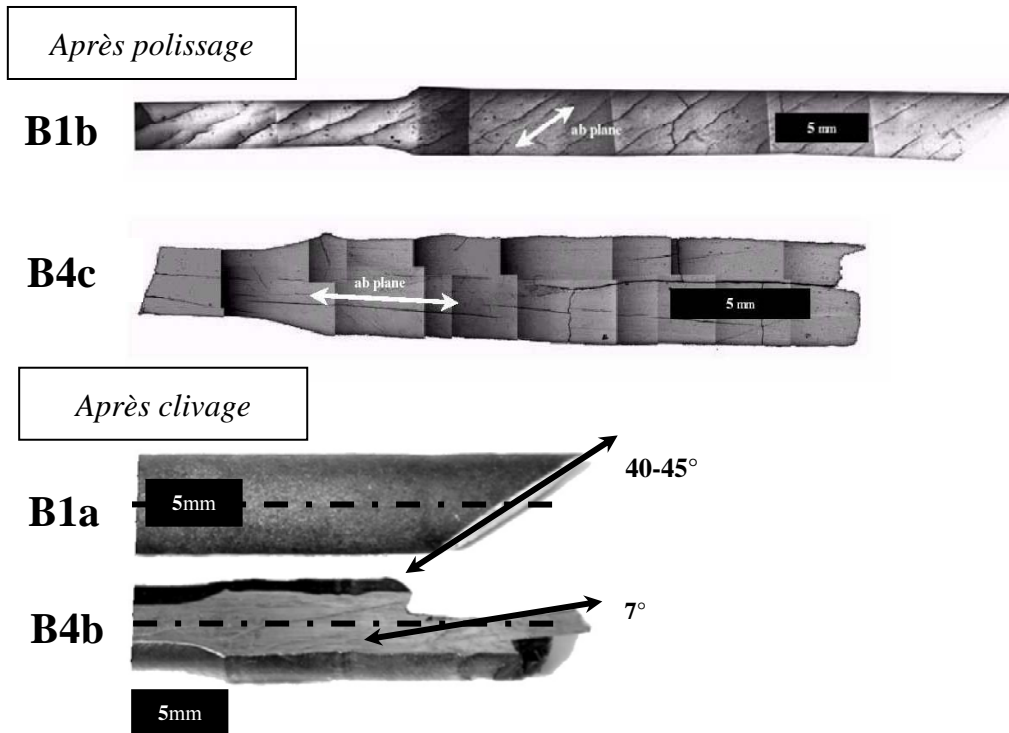


Figure 4-3 : Micrographie des échantillons B1x et B4x après polissage et clivage (les lignes verticales périodiques correspondent simplement au raccordement des photographies prises au microscope optique)

Ces résultats montrent (Figure 4-3 et Tableau 4-1) d'une part que les plans (**a,b**) s'alignent pratiquement selon l'axe du barreau pour la composition $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ synthétisée par co-précipitation d'oxalates (barreaux B4x). D'autre part le rôle du calcium est mis en évidence sur l'orientation puisque les échantillons synthétisés par co-précipitation, sans substitution au calcium, présentent une orientation classique des plans cristallographiques (**a,b**)^[25, 26, 27] (δ supérieur à 30°). Le caractère polycristallin des échantillons B3x ne permet pas de conclure quant à l'orientation des plans (**a,b**) de $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ synthétisés par voie solide. Les conditions thermiques d'élaboration de mono-domaines pour ces précurseurs, ont probablement changé.

4.3.4.2. Microstructure

La microstructure de l'échantillon $\text{Y}_{\text{Ca}}123(\text{oc})$ a été observée au MEB. Celle ci montre la présence de particules de Y211 dont la taille est de l'ordre de 2 à 5 μm (Figure 4-4). Les microfissures parallèles qui généralement apparaissent après oxygénation, reflètent l'orientation des plans (**a,b**) dans le matériau.

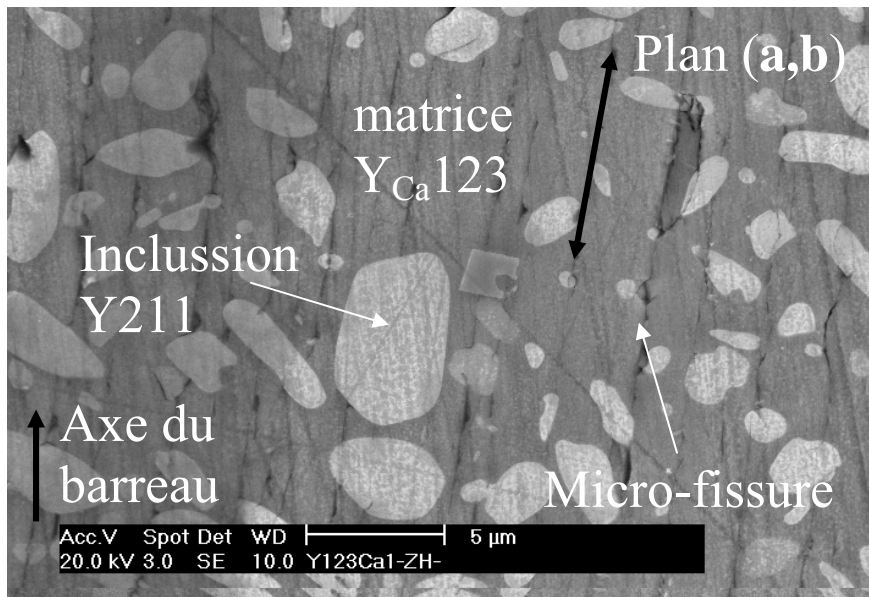


Figure 4-4 : Micrographie MEB montrant la taille et la répartition d'Y211 au sein de la matrice $\text{Y}_{\text{Ca}}123$.

Par ailleurs, cette microstructure révèle l'existence de phases secondaires de formes carrées dont l'analyse chimique montre qu'elles sont riches en Cérium. Elles ressemblent d'ailleurs aux particules de BaCeO_3 généralement observées sur les échantillons dopés au Cérium ^[28].

4.3.4.3. Aspect physico-chimique

Une série d'analyses ponctuelles par EDS montre que le Calcium, au cours de la recombinaison péritectique, est présent dans la phase Y211. On nommera $\text{Y}_{\text{Ca}}211$ par analogie avec $\text{Y}_{\text{Ca}}123$, la phase Y211 contenant du Calcium.

La détermination du rapport des phases par diffraction des RX du matériau texturé multiphasé $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{Y}_{2-z}\text{Ca}_z\text{CuO}_5$ requiert la stratégie d'analyse suivante :

- (I) Caractérisation de la poudre $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ seule.
- (II) Simulation du cliché de diffraction d'un mélange de Y123/Y211 et détermination des paramètres pertinents pour l'acquisition de données.
- (III) Calibration des paramètres d'affinement en fonction de différents mélanges de référence.
- (IV) Utilisation des précédents résultats, appliqués à la composition du barreau texturé (DRX sur poudre issue du barreau).

Les mesures de diffraction de RX sur poudres sont réalisées sur un appareil Philips équipé d'un monochromateur secondaire en graphite. Les acquisitions sont effectuées à température

ambiante pour $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ et les clichés obtenus sont affinés avec le logiciel JANA 2000. Pour tous les affinements, le taux de répartition atomique Ca/Y est fixé à 0.1/0.9, ce taux résultant des analyses EDS. En effet, la technique utilisée ne nous permet pas de déterminer avec précision le taux Ca/Y. La répartition du Calcium sur les différents sites cationiques ne pourra donc pas être connue dans cette étude.

- L'étape I nous permet de vérifier la pureté de la phase $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ et de déterminer les paramètres cristallins. Orthorhombique $a=3.8287(2)$ $b=3.8820(2)$ $c=11.6654(8)\text{Å}$.

- La simulation du cliché pour le mélange Y123/Y211 (étape II) fait apparaître un nombre suffisant de pics des deux phases qui ne se superposent pas, ce qui permet de déterminer avec fiabilité le taux Y123/Y211.

- Les paramètres de l'affinement de la poudre multiphasée sont calibrés (étape III), avec un mélange artificiel de Y123 - Y211 respectivement de 0.6 - 0.4 molaire soit un taux volumique de 0.68 – 0.32. L'affinement Rietveld donne un taux volumique de 0.70(1)/0.30(1) qui est en bon accord avec le résultat attendu.

- La dernière étape (étape IV) de cette analyse consiste à déterminer la composition du barreau texturé broyé contenant les phases $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ et $\text{Y}_{\text{Ca}}211$ (Tableau 4-1). On remarquera le bon facteur de reliabilité de l'affinement du profil et de la structure. La valeur estimée du taux volumique de $\text{Y}_{\text{Ca}}123/\text{Y}_{\text{Ca}}211$ est 62.4(3)/37.5(3) ce qui équivaut au taux molaire 54.2/45.8 soit la composition molaire $\text{Y}_{\text{Ca}}123 + 0.85 \text{Y}_{\text{Ca}}211$.

Tableau 4-2 : Résultats de l'affinement de diffraction des RX, (DRX) sur un barreau texturé

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R _{obs}	R _{wobs}	Fraction Volumique	ρ en g.cm ⁻³
$\text{Y}_{\text{Ca}}123$	3.8197(2)	3.8829(2)	11.6970(6)	6.04	6.53	0.624(3)	6.354
$\text{Y}_{\text{Ca}}211$	12.1787(5)	5.6583(3)	7.1340(3)	6.73	6.49	0.375(3)	6.197
Facteurs de reliabilité : $R_p=5.08$ $R_{wp}=6.59$ $gof=1.51$ avec JANA2000							

L'augmentation de Y211 (ou $\text{Y}_{\text{Ca}}211$) après la texturation du matériau est bien connue, elle est due à la décomposition péritectique de la phase Y123 en Y211 et en une phase liquide riche en cuivre et en baryum ($\text{BaCuO}_5 + \text{CuO}$) (Chapitre I). Par comparaison des rapports de phases initiales et finales, on peut en déduire que 40.5% environ de la phase Y123 se décompose en Y211. Au final, les inclusions d'Y211 sont de deux types :

- (i) "Y211 propéritectique" qui était présent avant réaction (dans notre cas, 59.7% de la Y211 finale)
- (ii) "Y211 péritectique" qui résulte de la décomposition péritectique (dans notre cas, 40.3% de la Y211 finale).

Les résultats des analyses combinées EDS et DRX montrent (Tableau 4-3) que la composition ainsi que le taux entre les phases $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ et $\text{Y}_{\text{Ca}}211$ évoluent. A l'issue de la texturation, on peut noter que :

- (i) le calcium est présent dans les particules de Y211,
- (ii) le taux de $\text{Y}_{\text{Ca}}211$ augmente suite à une recombinaison péritectique incomplète
- (iii) globalement, le rapport Ca/Y, déterminé à partir des analyses EDS et par diffraction des Rayons X, est proche de celui du mélange initial.

Tableau 4-3 : Résultats des analyses EDS et DRX montrant l'évolution de la composition ainsi que la variation du taux de Calcium dans les différentes phases.

Mélanges	Méthodes d'analyses	Phases	Ratio Ca/Y Global
Initial	(-)	$0.769 \text{ Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3 / 0.231 \text{ Y}_2\text{BaCu}$ $\text{Y}_{\text{Ca}}123 + 0.3 \text{ Y}211$	6.7 %
Final	DRX	$0.542 \text{ Y}_{\text{Ca}}123 / 0.458 \text{ Y}_{\text{Ca}}211$ $\approx \text{Y}_{\text{Ca}}123 + 0.85 \text{ Y}_{\text{Ca}}211$	6.3 %
	EDS	$\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.11}\text{Ba}_{2.03}\text{Cu}_{2.99} /$ $\text{Y}_{1.94}\text{Ca}_{0.06}\text{Ba}_{0.99}\text{Cu}_{0.99}$	

4.3.4.4. Caractérisations physiques

Plusieurs caractéristiques physiques ont été déterminées pour les échantillons YBaCuO une fois recuits sous oxygène: la température critique T_c avec ou sans champ magnétique appliqué, la variation de la densité de courant critique J_c avec la température et le champ appliqué. Dans notre cas, la température critique T_c est mesurée avec un magnétomètre SQUID (Quantum Design MPMS 5) sur des échantillons clivés avec un champ appliqué de 20 Oe. La densité de courant critique est déterminée grâce au modèle de Bean ^[29] en utilisant le même dispositif SQUID et les mêmes échantillons clivés mais la température est constante (77K) et le champ appliqué varie de 0 à 5T.

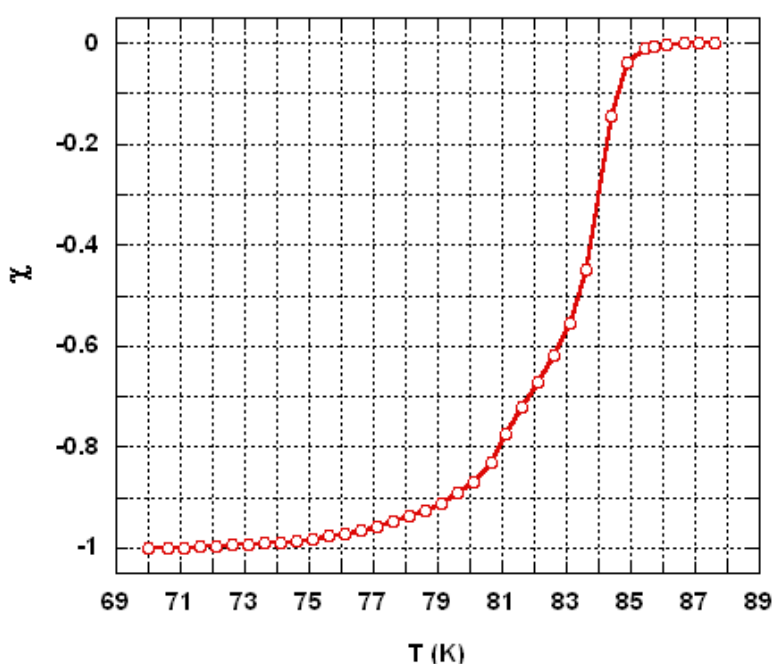


Figure 4-5 : Détermination de la température critique T_c d'un échantillon $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{BaCuO}$

La température critique onset mesurée (Figure 4-5) pour l'échantillon $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{BaCuO}$ est proche de 86 K avec une largeur de transition de 12 K environ. La valeur de la T_c est faible pour des échantillons de la famille ReBaCuO mais correspond aux valeurs que l'on trouve dans la littérature pour cette composition ^[30]. La mesure de la densité de courant critique à 77K sous champ variable présente de faibles valeurs, proche de $500 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en champ propre quasiment nul à partir de 0.2 T. Il faut toutefois modérer ces résultats, car de nombreux auteurs l'expliquent par l'influence des conditions de recuit. Dans notre étude, aucune optimisation du recuit sous O_2 n'a été réalisée. L'échantillon est peut être sur-oxygéné ce qui pourrait dégrader ses propriétés.

4.3.5. Caractérisations du barreau composite Y123 / $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ / Y123 texturé

4.3.5.1. Description – préparation du barreau composite

Dans le précédent paragraphe, nous avons vu que l'utilisation de $\text{Y}_{\text{Ca}}123(\text{oc})$ (obtenu par voie oxalate) permet d'obtenir des échantillons avec des plans **(a,b)** alignés parallèlement à l'axe du barreau mais les propriétés supraconductrices sont inférieures à celles obtenues sur les échantillons classiques (Y123). L'élaboration et l'analyse d'un barreau composite Y123(ss)/ $\text{Y}_{\text{Ca}}123(\text{oc})$ / Y123(ss) devrait permettre de mieux comprendre l'effet du Calcium sur l'alignement des plans **(a,b)**. Le choix de préparer un barreau avec 3 zones vient du fait que les premiers centimètres du barreau sont perdus et servent à le fixer et à initialiser la croissance (Figure 4-6-A). Deux hypothèses sur les résultats de la texturation du barreau sont possibles :

- (i) Une fois l'orientation des plans **(a,b)** initiée, la propagation de l'orientation entre chaque zone est effectuée par épitaxie et les orientations des zones suivantes sont semblables aux zones précédentes.
- (ii) L'orientation dans chaque zone est fortement influencée par la composition. Et cette composition est très variable le long du barreau.

4.3.5.2. Résultats

Les zones de différentes compositions du barreau composite sont délimitées par les positions : X_0 à X_3 ces deux dernières représentant respectivement le début et la fin de la croissance. X_1 et X_2 délimitent les frontières entre les zones contenant ou non du Calcium. L'échantillon B5a de type B5x est traduit dans un profil thermique du bas vers le haut soit de la position X_0 vers X_3 . Après la texturation, le barreau composite B5a est poli puis observé et analysé au microscope optique (Olympus BH2 V) et au microscope électronique à balayage MEB (Philips FEG, XL'30) couplé avec un analyseur EDX (Link Isis Oxford). Pour s'assurer des résultats obtenus, des clivages sont réalisés dans chacune des zones décrites ci-après pour vérifier les orientations déterminées par les observations des macro/micro fissures.

- $X_0 < X < X_1$: Les macro-fissures sont désorientées d'un angle $\delta = 45^\circ$ par rapport à l'axe du barreau. L'analyse microscopique MEB confirme cette désorientation (Figure 4-6-gauche).
- $X_1 < X < X_2$: En X_1 , l'orientation change de $\delta = 45^\circ$ vers δ proche de 5° . Cette orientation où les plans **(a,b)** sont parallèles à l'axe du barreau est confirmée par les images de

microscopie électronique (Figure 4-6-centre) et l'analyse EDX confirme la présence de calcium dans cette zone.

- $X_2 < X < X_3$: Un nouveau changement d'orientation des plans **(a,b)** est observée, celle-ci est similaire à celle observée dans la première zone.

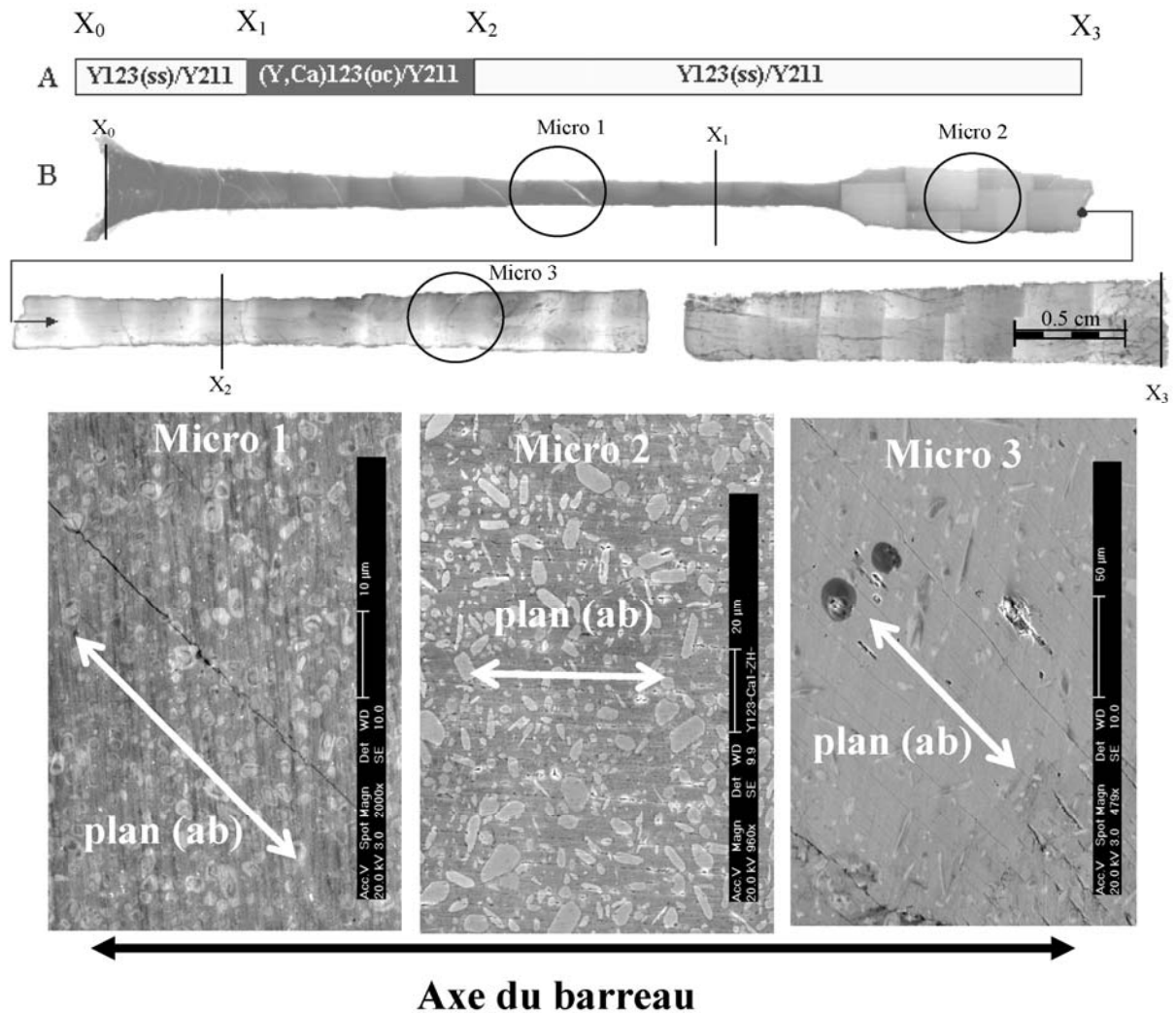


Figure 4-6 : a) schéma b) Macrographie optique et c) microstructures MEB d'un barreau composite

L'influence du Calcium sur l'orientation est donc clairement visible sur le barreau composite B5a. L'observation au MEB couplée à l'analyse EDS nous a permis d'associer la présence de Calcium à l'orientation des plans **(a,b)** parallèlement à l'axe du barreau. En effet, dans la première partie du barreau contenant Y123(ss) , la désorientation est de 45° , alors que dans la partie, avec $\text{Y}_{\text{Ca}}\text{123(oc)}$, celle-ci passe à 5° et enfin bascule à nouveau à 45° dans la dernière tranche du barreau (Figure 4-6-b). La première des hypothèses que nous avons émise a donc été vérifiée, la croissance par épitaxie entre différentes zones n'est donc pas effective dans la configuration investiguée.

4.3.6. Discussion sur l'influence de la substitution par le Calcium et son effet sur la croissance

4.3.6.1. Comparaison entre voie oxalates et réaction en phase solide

Les différences entre les poudres précurseurs sont notamment leur granulométrie et leur pureté. Cependant, la phase $\text{Y}_{\text{Ca}}123$ dans les deux méthodes de préparation est fondue puis recristallisée, ce qui doit limiter l'influence de la taille des particules. Pour contrôler la pureté des poudres, des analyses par diffraction de RX ont été réalisées mais aucune impureté cristallisée n'est apparue. Des traces de Carbone amorphe dans le cas de la voie oxalate ne sont toutefois pas à exclure mais aucune mesure n'a été effectuée pour tester leur présence. L'utilisation de Y123 sans Calcium synthétisé dans les mêmes conditions par voie oxalate produit des barreaux désorientés de 45° (B2x) ce qui est en désaccord avec notre hypothèse sur l'influence de la pureté. Cette désorientation est comparable à celle reporté par certaines études ^[1] sur la texturation par fusion de zone de YBCO. Nous ne voyons pas de différence de δ entre B1x et B2x, ce qui montre que l'effet du précurseur est négligeable (taille des grains et pureté), L'échantillon B4x possède un δ faible. Nous concluons donc que l'ajout de Ca est important pour obtenir l'orientation désirée.

4.3.6.2. Perspectives pour les barreaux composites

L'idée des barreaux composites $\text{Y}123 / \text{Y}_{\text{Ca}}123 / \text{Y}123$ en vue d'initier l'orientation dans la direction souhaitée puis de la propager par nucléation sympathique le long du barreau ne s'est pas avérée très efficace. La propagation entre les zones de différentes compositions dans le cas de notre modèle devait se produire par hétéroépitaxie. Dans ce cas, les fenêtres d'hétéronucléation et d'homonucléation ne se recouvrent pas, ce qui à sans doute empêché ce mécanisme. D'autres compositions du type $\text{Tr}123 / \text{Y}_{\text{Ca}}123 / \text{Tr}123$ (Tr : terre rare) conduisant à des échantillons alliant de bonnes propriétés supraconductrices intrinsèques et une orientation optimale sont potentiellement envisageables.

4.3.7. Conclusion

L'effet de la substitution de l'Yttrium par du Calcium a été étudié sur le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Une formule de type $(\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})$ a été synthétisée par deux méthodes : la voie solide et la voie oxalate. Des phases sans Calcium ont également été synthétisées. Les échantillons sous forme de barreaux ont été texturés par fusion de zone grâce au chauffage micro-ondes à induction. La caractérisation de barreaux ainsi élaborés a mise en évidence des points remarquables : la substitution de l'Yttrium par le Calcium, synthétisé par voie oxalate, permet l'obtention de barreaux supraconducteurs dont les plans **(a,b)** sont désorientés de moins de 10° par rapport à l'axe du barreau alors qu'habituellement, les plans **(a,b)** s'orientent de $30-45^\circ$ par rapport à l'axe du barreau. Ce résultat est intéressant puisqu'il est bien établi que les densités de courant critique optimales sont observées suivant cette direction. Malheureusement les propriétés supraconductrices mesurées sur nos échantillons clivés sont très faibles et nécessitent leurs optimisations.

Un barreau composite avec plusieurs zones de composition avec ou sans Calcium, a permis de confirmer l'influence du Calcium sur l'alignement des plans **(a,b)** parallèlement à l'axe du barreau.

4.4. Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par fusion de zone micro-ondes assistée par un germe

4.4.1. Introduction

L'originalité de ce travail consiste à combiner deux techniques de texturation afin d'obtenir un barreau ayant des plans cristallographiques (**a,b**) orientés. En effet, la texturation assistée par un germe baptisée « Top Seed Melt Texture Growth » (TSMTG) est une technique qui permet d'obtenir des échantillons avec un très bon contrôle de l'orientation. Malheureusement, la longueur des domaines de ces échantillons est limitée (Figure 4-7-a) et le temps de synthèse est relativement long. La texturation par procédé Bridgman (Figure 4-7-b) à partir d'une zone fondue encore appelé « Floating Zone » (FZ) permet quant à elle d'obtenir de longs barreaux avec des plans (**a,b**) orientés généralement à 45° de l'axe du barreau, pour YBaCuO . Nous pouvons donc penser que la combinaison des deux techniques précédentes permette d'obtenir à la fois de longs domaines YBaCuO et des domaines avec une bonne orientation « δ » des plans (**a,b**) (Figure 4-7-c).

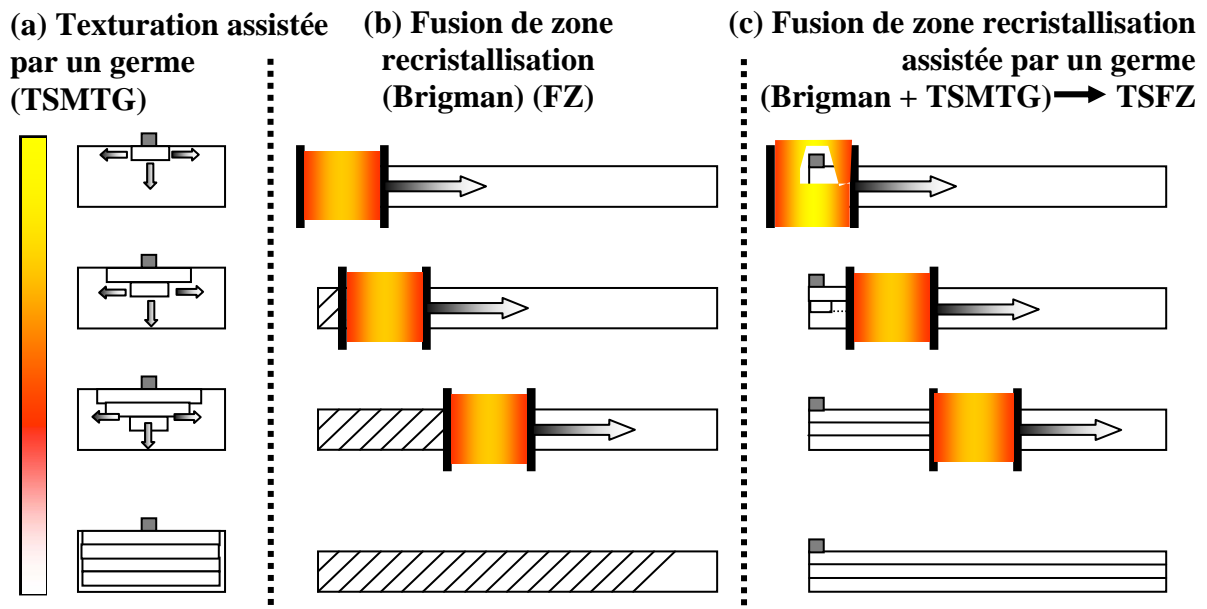


Figure 4-7 Illustration des mécanismes de croissance pour différents procédés (a) TSMTG (b) Bridgman - FZ (c) TSFZ - [Bridgman + TSMTG]

Après une description du procédé de texturation, nous allons étudier l'interface Germe / matériau puis la caractérisation de la texture et enfin les propriétés supraconductrices obtenues.

4.4.2. Protocole expérimental

Au cours de ce travail, la composition étudiée est la suivante : 1 mole $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ + 0.25 mol en excès Y_2BaCuO_5 + dopants (0.5 %massique CeO_2 et 0.25 %m SnO_2). Les précurseurs sous forme de poudre sont mélangés dans un broyeur semi-planétaire, cette poudre est ensuite introduite dans un tube en « latex » avant d'être pressée à 300 MPa à l'aide d'une presse isostatique (GEC-Alsthom).

Des changements dans la fixation et la mise en place de l'échantillon sont nécessaires pour pouvoir utiliser et positionner correctement le germe. Le dispositif de fusion de zones micro-ondes à induction a été conçu et utilisé le plus fréquemment en position verticale ^[31]. Dans le cas de ce travail nous voulons positionner un germe sur l'échantillon en position horizontale afin d'initier la croissance. Dans le cas du montage vertical la longueur des échantillons est limitée car l'échantillon est autosupporté, un barreau trop long se désolidarisant en deux parties ou plus. Mais, l'échantillon étant autosupporté, les risques de pollution sont réduits ce qui est important puisque YBaCuO est très sensible à la contamination. Dans le cas du montage horizontal, l'échantillon doit être positionné sur un support. Des problèmes de pollution et de perte de phase liquide apparaissent mais la longueur des échantillons n'est limitée dans ce cas que par le système de mise en forme. Pour supprimer les risques de pollution, des plots ou des barreaux d' Y_2BaCuO_5 (Y_{211}) densifiés supportant YBaCuO ont été utilisés (Figure 4-8). Le support en Y_{211} est fixé sur une plaque d'alumine qui sera par la suite translaturée.

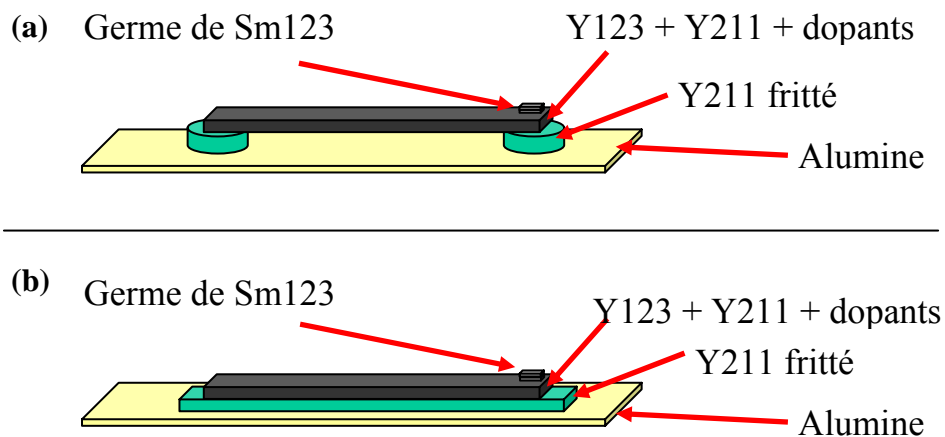


Figure 4-8 : Schéma des deux configurations dans le procédé de fusion de zone micro-ondes assistée par un germe, (a) support sous forme pastille et (b) support sous forme de barreau

Le germe est placé sur le barreau pressé à l'extrémité où la croissance sera initiée. Ce germe doit posséder un bon accord de maille avec $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123), ainsi qu'une température de fusion supérieure à celle de la phase Y123. Les germes utilisés dans notre cas sont des monodomains de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orientés $\{001\}$.

Tout l'ensemble de la configuration (a) ou (b) de la Figure 4-8 est positionné dans la cavité micro-ondes puis translaté horizontalement entre 1 et 2 mm/h. Le dispositif expérimental comporte (Figure 4-9):

- (i) un générateur micro-ondes de 2.45 GHz (Sairem GMP20KSM) délivrant une puissance variable jusqu'à 2000W.
- (ii) Un guide d'ondes rectangulaire (WR340) qui permet le transport des micro-ondes jusqu'à l'adaptateur d'impédance puis vers la cavité.
- (iii) La cavité symétrique résonante TE_{10p} qui transmet l'énergie micro-ondes au suscepteur. Ce suscepteur est un tube positionné au centre de la cavité perpendiculairement à la plus petite dimension de la cavité (perpendiculairement au champ électrique). Le transfert optimal de l'énergie dans la cavité vers le suscepteur est obtenu en accordant l'impédance (réglage de l'adaptateur d'impédance) et en ajustant symétriquement par rapport au centre de la cavité, la distance entre l'iris de couplage et le piston de court circuit (l'iris et le piston délimitent la cavité).
- (iv) Le suscepteur en LaCrO_3 absorbe les micro-ondes via un mécanisme d'induction puis le chauffage est transmis à l'échantillon par un rayonnement Infra-Rouge. Le gradient thermique longitudinal à l'intérieur du barreau obtenu par ce dispositif et compris entre $150^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $300^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. La température maximale et le gradient thermique sont fonctions de la puissance incidente. Pour une puissance fixe proche de 350W, nous avons obtenu une température maximale de $T_{\text{max}} \approx 1\ 070\ ^\circ\text{C}$ avec un gradient $G \approx 180^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette puissance sera celle retenue au cours de cette étude.

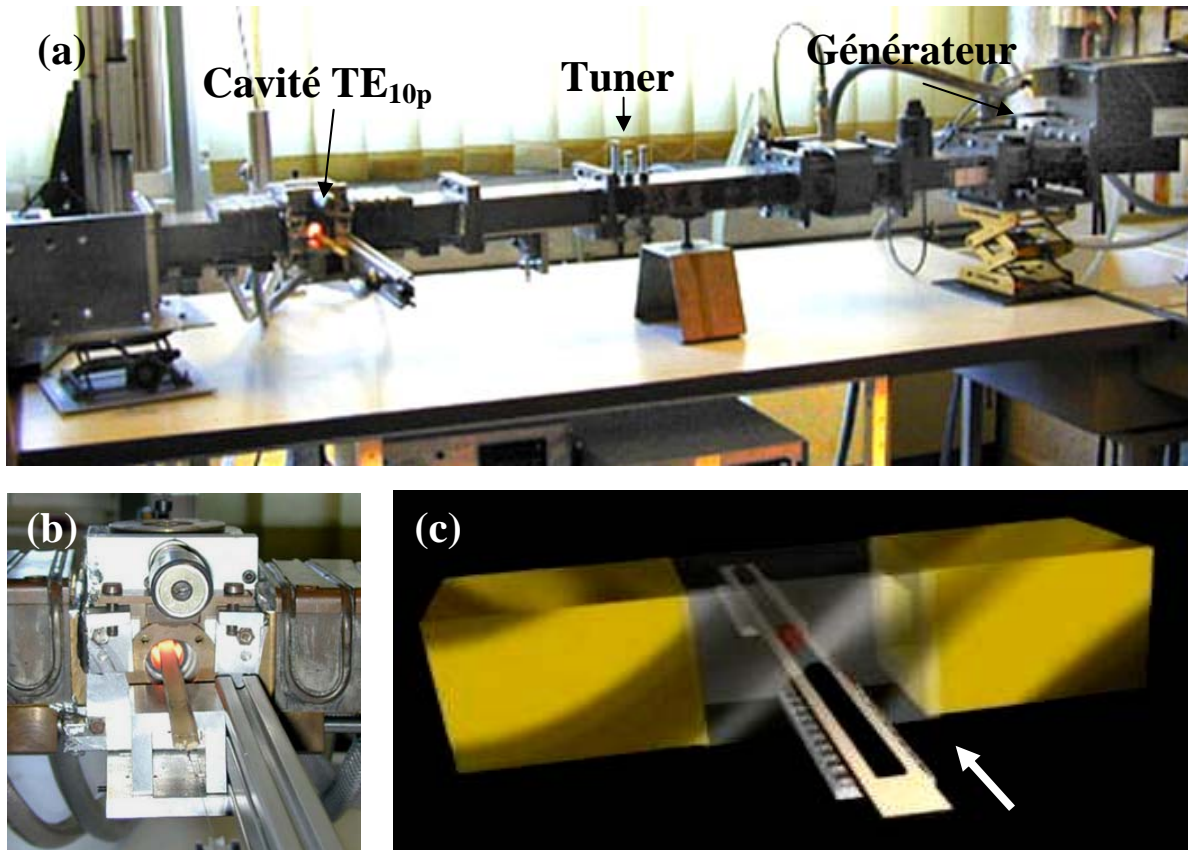


Figure 4-9 : Dispositif de fusion de zone micro-ondes (a) vue d'ensemble du système, (b) Cavité en cours de fonctionnement (c) diagramme schématisé de la cavité avec l'échantillon en configuration horizontale

4.4.3. Etude de l'interface Germe / Matériau

A partir des conditions expérimentales mentionnées au paragraphe précédent, les échantillons ont été texturés, puis recuits sous oxygène pendant 150 heures en utilisant le cycle thermique optimisé au cours de précédentes études ^[3]. La première étude à mener consiste à vérifier que l'hétéronucléation a bien eu lieu mais aussi d'observer l'interface entre le germe et le matériau.

Une coupe transverse de l'échantillon suivie d'un polissage permet d'observer les macro-fissures qui indiquent le positionnement des plans cristallographiques (a,b). La Figure 4-10-a représente une photo de l'échantillon à la sortie de la cavité micro-ondes. On peut remarquer la position du germe ainsi que les supports de Y211. Il apparaît clairement que l'échantillon présente une certaine courbure. Pour éviter ce problème, nous avons décidé d'opter pour la configuration utilisant un barreau de Y211 fritté comme bloc support. La Figure 4-10-b montre que les fissures sont alignées parallèlement au cristal Sm123 ayant servi de centre de

germination, ce qui indique que l'alignement des plans (a,b) résulte d'une hétéroépitaxie initiée par le germe.

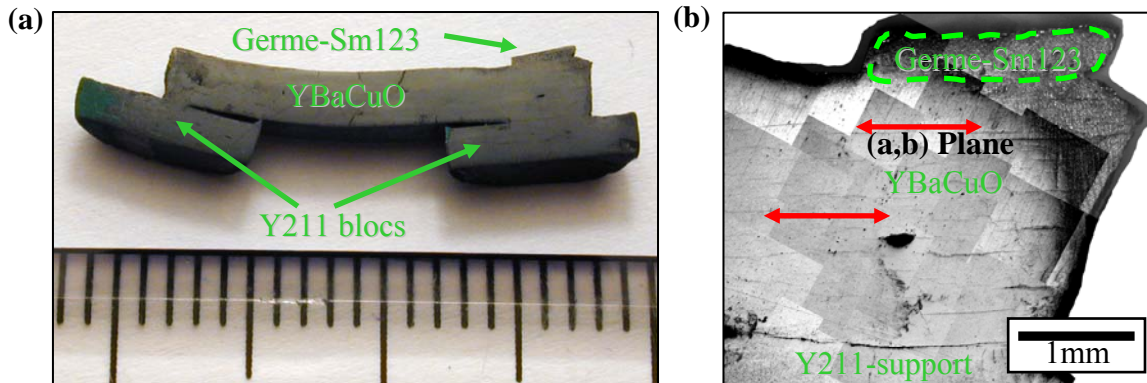


Figure 4-10 : Photographie d'une coupe d'un échantillon (a) photographie montrant l'ensemble d'un barreau YBaCuO sur les supports Y211 ainsi que la position du germe (b) Microstructure de la zone sous le germe

Les observations au microscope électronique à balayage Figure 4-11 de l'interface entre le germe et le matériau (Figure 4-11-a) montrent les micro-fissures orientées parallèlement aux macro-fissures. Schématiquement, trois zones peuvent être identifiées (figure 4-11-b) : (i) une zone supérieure constituée d'inclusions d' Y211 et d'une matrice d' Y123 où l'on voit les micro-fissures alignées parallèlement, (ii) une zone tampon constituée d'une seule matrice, et (iii) une zone inférieure constituée d'inclusions et d'une matrice avec des micro-fissures alignées parallèlement.

L'alignement des micro-fissures des zones supérieure et inférieure est identique. Ceci (Figure 4-11-d) confirme que les plans (a,b) du germe ont la même orientation que ceux du matériau. Le germe a donc initié la croissance du barreau par hétéronucleation puisque l'alignement de ces plans est identique.

La cartographie X sur cette même région (Figure 4-11-c) révèle que la partie supérieure correspond à celle du germe SmBaCuO , avec des inclusions Sm211 dans la matrice Sm123 . La partie inférieure est constituée d'une matrice de Y123 et d'inclusions de Y211 . Une zone intermédiaire (zone tampon) qui mesure environ $30 \mu\text{m}$ est composée d'une matrice riche en Y et Sm . On peut remarquer dans cette région qu'il n'y a aucune présence de forte concentration de Sm211 ou Y211 , confirmant ainsi l'absence d'inclusions.

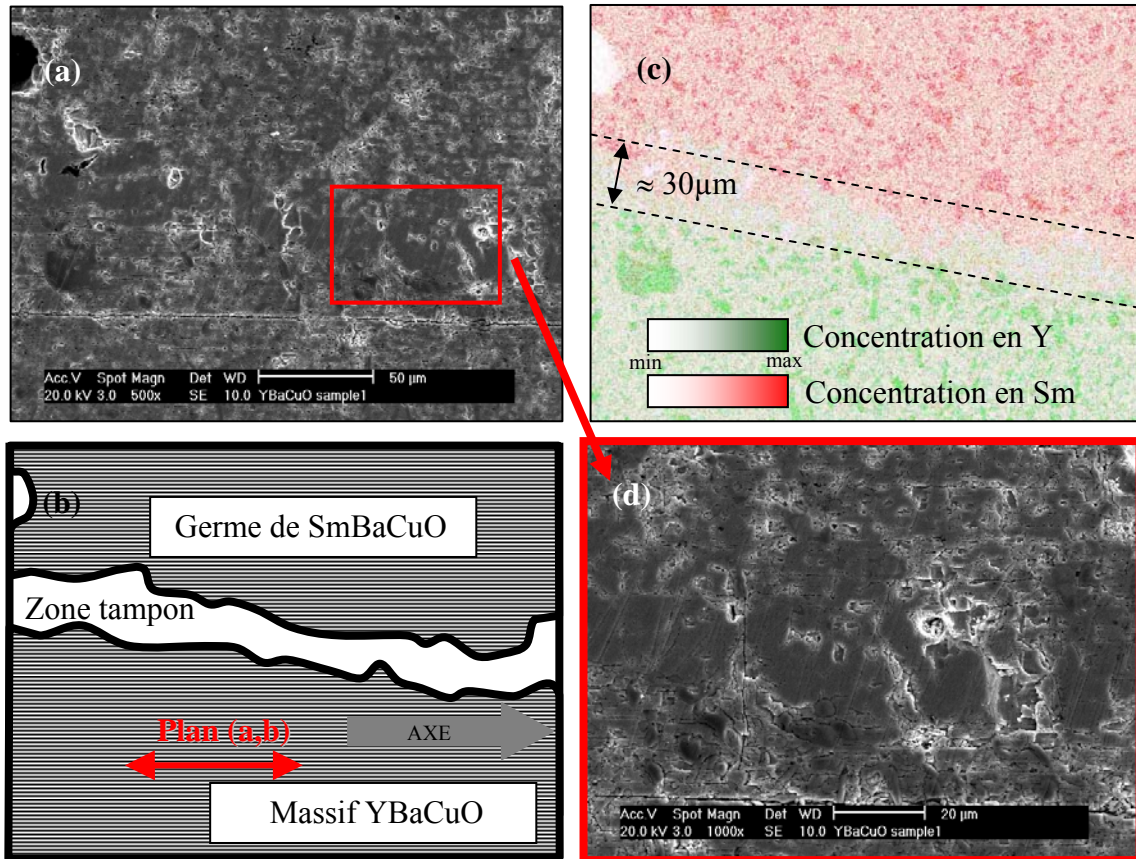


Figure 4-11 : Observation d'une coupe d'un échantillon au niveau de l'interface germe-échantillon.
 (a) Micrographie MEB (b) Schéma de la microstructure
 (c) cartographie X de l'élément Y, et de l'élément Sm (d) Agrandissement de la microstructure MEB

4.4.4. Caractérisation de la texture

La caractérisation complète de la texture nécessite de combiner les résultats de plusieurs types d'analyses. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé les moyens suivants : clivage, observation au microscope optique à lumière polarisée, observation des fissures et microfissures, figures de pôles RX, et aux neutrons, et cartographie de champ piégé.

4.4.4.1. Microscopie Optique

Cette technique permet de visualiser directement les domaines en faisant varier la polarisation du rayonnement. La visualisation d'une image avec de multiples zones de contrastes différents permet d'identifier qu'un échantillon est multi-domaine. En revanche, le fait de ne pas voir plusieurs zones ne permet pas d'affirmer la présence d'un unique domaine dans tout le volume de l'échantillon. Ces remarques proviennent du réglage du polariseur car seul un réglage adapté permet de faire apparaître le contraste entre différents domaines en surface. Avec cette technique, il est très difficile de déterminer l'orientation de chaque domaine et de

quantifier la texture mais la délimitation des domaines quand elle existe est très nette et rapide à mettre en œuvre après un polissage adéquat.

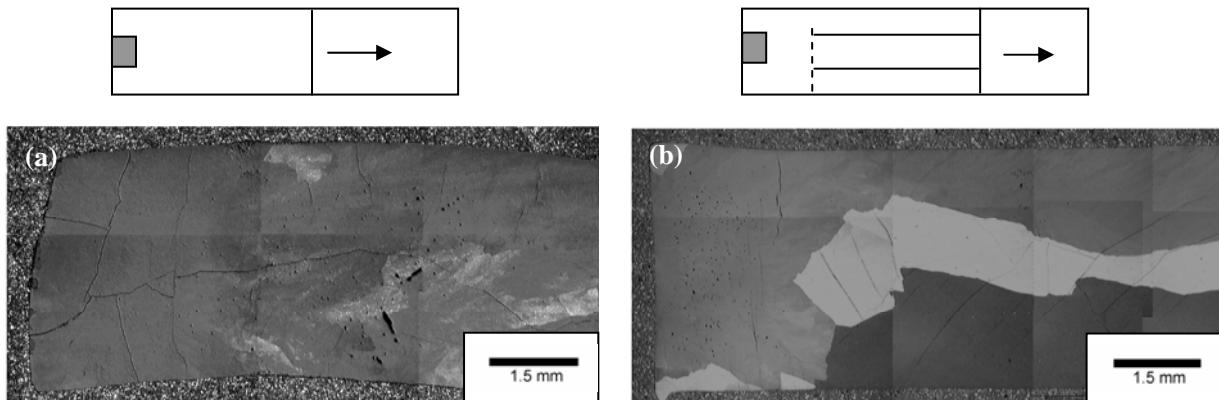


Figure 4-12 : Image en microscopie à lumière optique polarisée de deux types d'échantillon vus de dessus (reconstruction) (a) croissance plane (b) croissance colonnaire

Deux familles d'échantillons sont observées et sont caractérisées par leur nombre de grains: (i) un grain principal (Figure 4-12-a) résultant de l'initiation par le germe ou (ii) plusieurs grains quasi alignés (Figure 4-12-b). L'obtention de deux familles d'échantillons montre que le procédé de chauffage micro-ondes conduit à des croissances planes ou colonnaires. En effet, selon Cima^[32], avec le gradient imposé et la vitesse de translation nous sommes au milieu de deux comportements de croissance à savoir « plane » et « colonnaire » (chapitre 1). De nombreux essais sur une statistique de 50 échantillons ont été effectués en vue de favoriser la croissance unique du grain initié, en faisant varier les conditions expérimentales mais l'optimisation reste difficile à ce jour. Il semble que l'obtention d'un type d'échantillon plutôt qu'un autre soit probablement associée à des nucléations parasites.

4.4.4.2. Microscopie électronique à balayage.

L'observation des fissures et microfissures est une indication pour déterminer le positionnement des plans cristallographiques (**a,b**) et donc pour estimer grossièrement l'orientation de la texture. En effet, le changement de structure, quadratique à orthorhombique se produit au cours du recuit sous O_2 et engendre la création de microfissures selon les plans cristallographiques (**a,b**). L'observation de plusieurs coupes d'un échantillon permet alors d'observer la stabilité de la désorientation et l'orientation du domaine. Sur la Figure 4-13 l'alignement des plans (**a,b**) est conservé du début (Figure 4-13-a) de l'échantillon jusqu'à la fin de la croissance (Figure 4-13-b). Cet alignement est faiblement désorienté avec $\delta \approx 5^\circ$.

Cette mesure met en évidence la présence d'un domaine présent sur toute la longueur de l'échantillon de 3 cm élaboré avec succès.

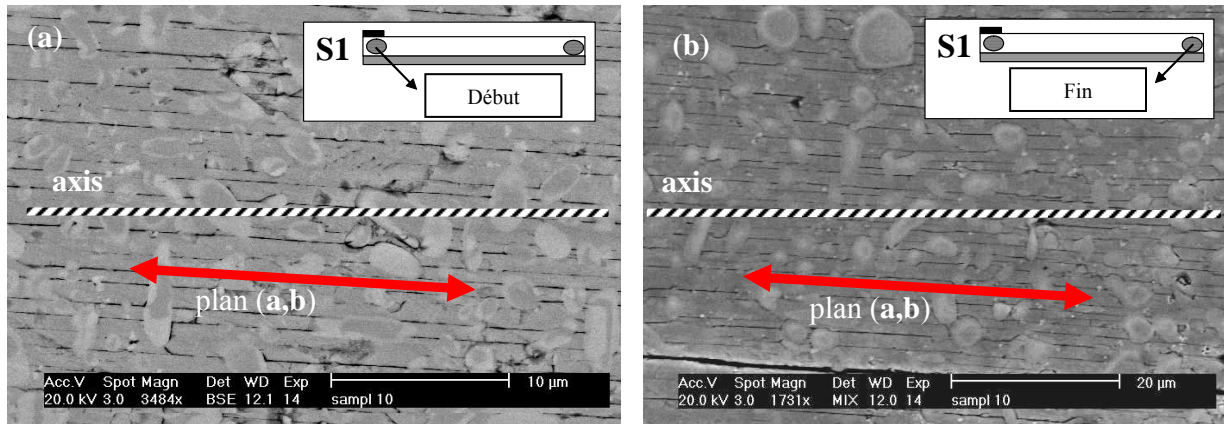


Figure 4-13 : Images MEB (a) coupe au début du barreau (b) coupe à la fin du barreau montrant la conservation de l'alignement des plans cristallographiques (a,b)

4.4.4.3. Analyse quantitative de la texture

Pour déterminer avec précision l'orientation du domaine, nous avons mesuré les figures de pôles par diffraction de RX et de neutron. Pour la mesure aux rayons X nous avons fixé θ pour une réflexion $\{hkl\}$, puis enregistré l'intensité diffractée pour chaque position φ et χ (Figure 4-14)

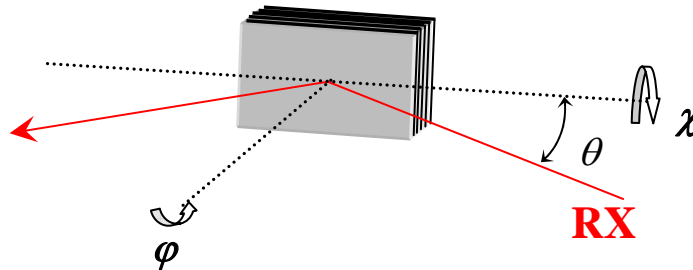


Figure 4-14 : Schéma explicatif du dispositif de mesure de figure de pôles aux rayons X, avec détecteur ponctuel

Avec cette technique, la détermination du nombre de domaines s'obtient en observant la répartition, le nombre et la symétrie des pôles présents sur une projection stéréographique. La mesure de la désorientation est effectuée en déterminant l'angle φ et χ du ou des pôles. La force de la texture est corrélée à la largeur du pôle. Ainsi plus un pôle aura une largeur faible, plus l'orientation préférentielle sera marquée pour le domaine considéré ^[33].

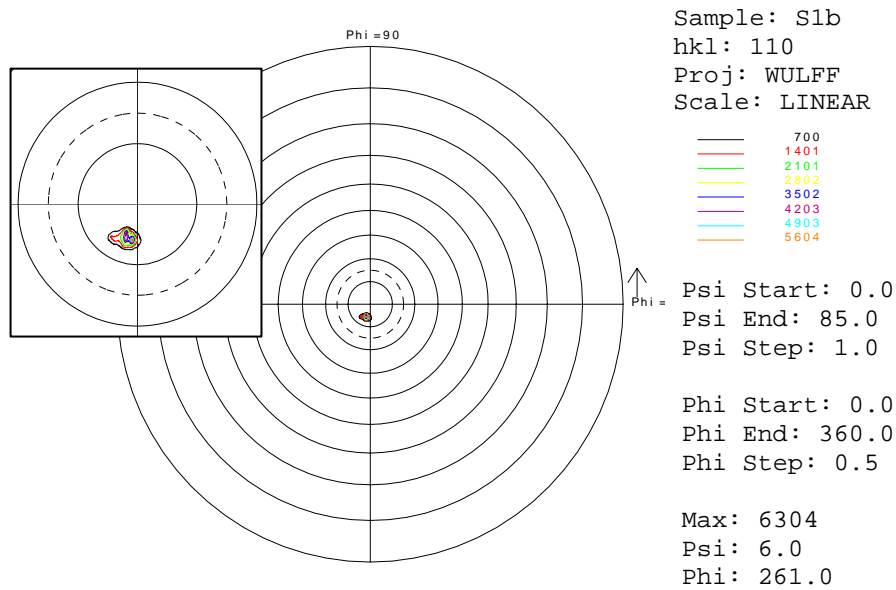


Figure 4-15 : Figure de pôles {110} sur une coupe transverse d'un échantillon texturé, projection de Wulff, échelle d'intensité linéaire

Un exemple typique de figure de pôles {110} sur une coupe transverse d'un échantillon est représenté sur la Figure 4-15. Un seul pic est visible, ce qui montre la présence d'un seul mono-domaine. Le pôle est très peu désorienté par rapport à la normale ($\chi \approx 6^\circ$) ce qui est cohérent avec l'inclinaison des plans **(a,b)** observée en Figure 4-13. Le pic est relativement fin ce qui prouve, la forte orientation cristalline dans le domaine.

L'analyse de la texture par diffraction de RX est toutefois une analyse en surface, typiquement $10\mu\text{m}$ de profondeur pour le rayonnement utilisé ($\lambda \text{ CuK}\alpha$). Pour effectuer une analyse en volume, il est nécessaire de changer la source de rayonnement. La diffraction de neutrons permet de caractériser la texture d'un échantillon en volume sur quelques cm^3 . Des mesures de diffraction neutronique ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble sur le dispositif D1B qui utilise une longueur d'onde de 2.523\AA et un détecteur courbe. L'ensemble des figures de pôles est mesuré pour un seul balayage en (χ, ϕ) , puis les données sont analysées à l'aide du logiciel MAUD^[34] qui permet l'affinement combiné texture-structure^[33,35]. La fonction de distribution d'orientation (ODF) est affinée lors de l'étape de texture en utilisant l'algorithme E-WIMV^[36,37]. Au final, les figures de pôles et figures de pôles inverses utiles sont recalculées à partir de l'ODF.

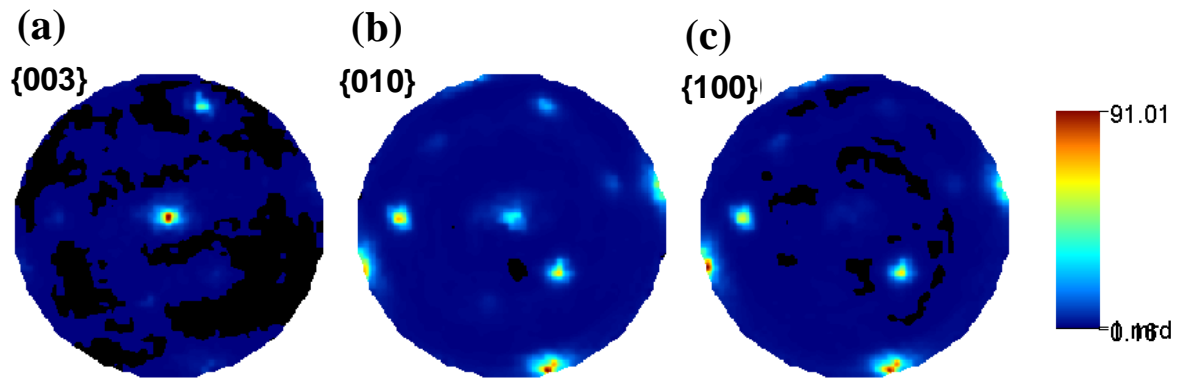


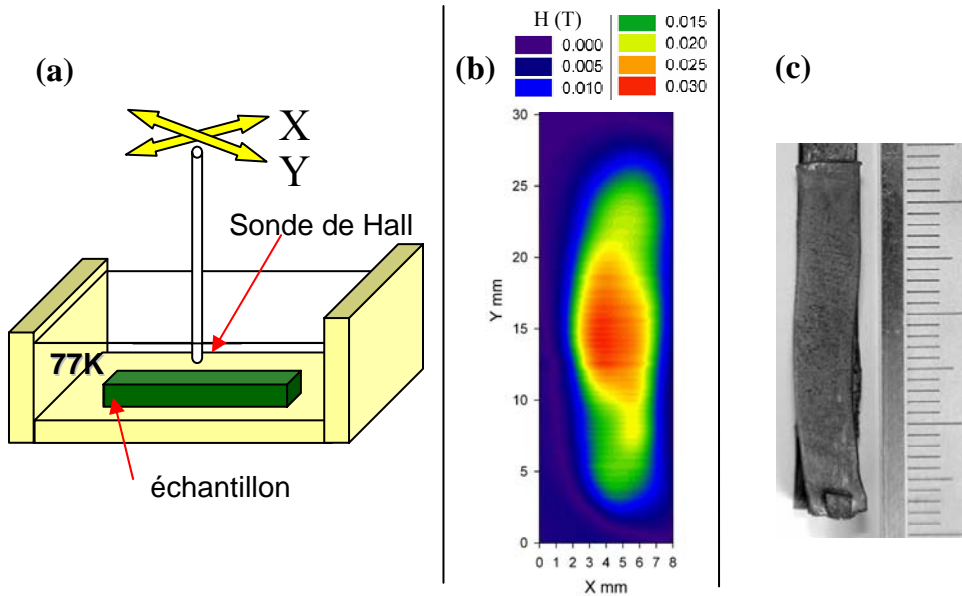
Figure 4-16 : (a) Figure de pôles $\{003\}$ (b) Figure de pôles $\{010\}$ (c) Figure de pôles $\{100\}$

Sur la figure de pôles $\{003\}$ (Figure 4-16-a) un pôle principal est visible au centre. La densité de distribution de ce pôle est de 91 m.r.d. c'est-à-dire 91 fois plus dense qu'une répartition isotrope des cristaux. L'échantillon est donc fortement anisotrope sur l'ensemble du volume de l'échantillon. Un autre pôle de faible densité est toutefois visible proche de l'équateur. Celui-ci provient cependant d'un faible volume de l'échantillon.

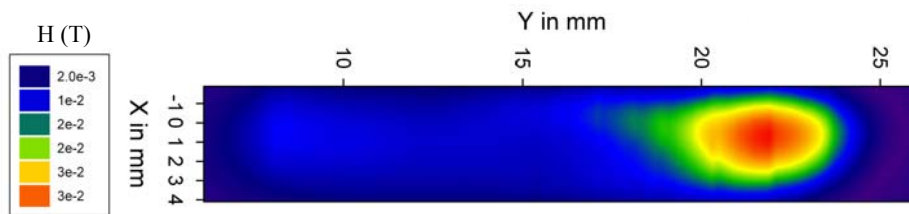
4.4.4.4. Cartographie de champ piégé

La cartographie de champ est une technique qui consiste à mesurer le champ magnétique piégé dans le matériau supraconducteur préalablement recuit sous oxygène (Figure 4-17-a). Un aimant de 150 mT ($\varnothing 20$ mm) est placé au dessus du supraconducteur, puis on refroidit l'échantillon à 77K. Un champ magnétique est alors piégé par le matériau. L'intensité des champs magnétiques piégés est fonction pour chaque domaine de sa taille, de son orientation et de ces propriétés supraconductrices. Il s'agit d'une mesure en surface mais qui est fonction du volume du domaine formé. Cette caractérisation est par conséquent un bon indicateur du nombre de domaines présents dans l'échantillon.

Sur la Figure 4-17-b la cartographie montre la présence d'un monodomaine avec une intensité de champ maximum de 30 mT. (sonde de Hall placée à 1mm de la surface de l'échantillon). Le gradient de champ observé provient d'une part de l'effet de forme de l'échantillon et d'autre part du gradient initialement induit par l'aimant utilisé.



Sur la Figure 4-18 la cartographie d'un échantillon multi-domaines est tracée. Le Domaine sous le germe (à droite) est clairement visible avec une intensité de champ maximale de 30 mT, il s'agit vraisemblablement d'un domaine où les plans (a,b) sont alignés parallèlement à la surface. Les autres domaines sont faiblement visibles et l'intensité du champ est comprise entre 2 et 10 mT.



4.4.5. Mesures des propriétés supraconductrices

4.4.5.1. Température critique.

La température critique T_C est mesurée grâce à un magnétomètre SQUID (Quantum design MPMS 5) sur des échantillons clivés ($\approx 2 \text{ mm}^3$) avec un champ appliqué de 20 Oe (Figure 4-19). Pour la plupart des échantillons, une température de début de transition est proche de 92K et la largeur de transition ΔT de 1.5K est très étroite ce qui est comparable aux valeurs

trouvées dans la littérature ^[38] pour cette composition. Cette valeur haute de la T_C et la transition étroite témoignent de la bonne qualité de nos matériaux.

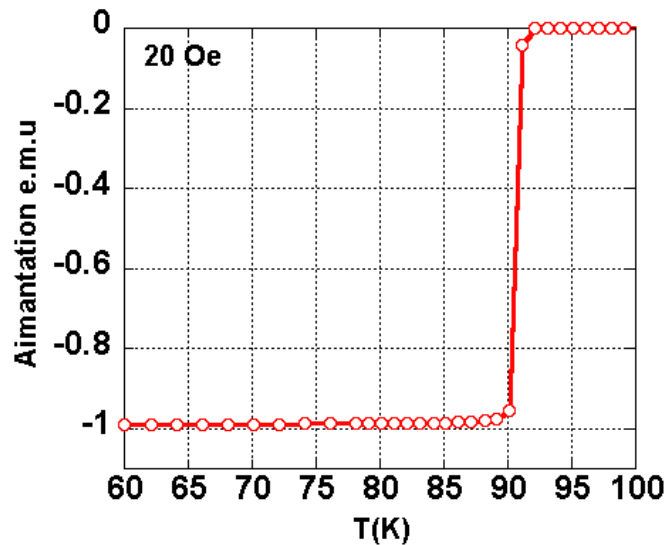


Figure 4-19 Mesure SQUID de la Température Critique (T_C) sous 20 Oe

4.4.5.2. Densité de courant critique

La densité de courant critique J_C à 77K est déterminée par deux méthodes :

- (i) Calculée avec le modèle de Bean à partir des mesures SQUID sous champ magnétique variable sur des échantillons clivés (Figure 4-20)
- (ii) Mesurée en transport de courant continu (DC) par la méthode 4 points (critère de transition de $2 \mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 4-21).

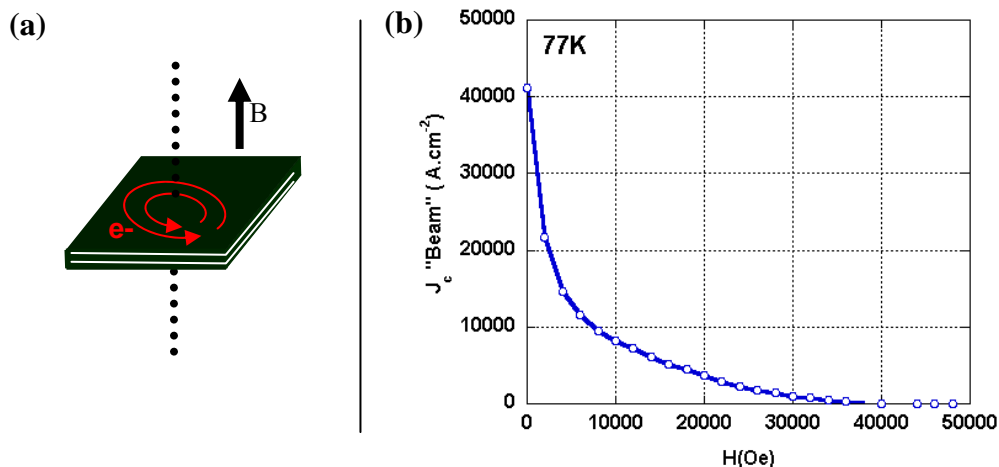


Figure 4-20 (a) Schéma explicatif et circulation des courants dans les plans (b) Densité de courant critique (J_C) calculer à partir du modèle de Bean

La densité de courant critique sous champ propre à 77K obtenue est comprise entre 40 000 et 50 000 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ selon les échantillons. On peut remarquer que J_C décroît avec le champ

magnétique, selon une évolution typique de ce matériau. Les mesures de densité de courant critique avec le modèle de Bean^[29] sur les clivés reflètent les propriétés intrinsèques de l'échantillon. Les résultats obtenus sont comparables à d'autres matériaux de la même composition^[38]

Les mesures de transports ont été effectuées sur des barrettes coupées dans les barreaux initiaux car l'alimentation est limitée à 650A, courant insuffisant pour faire transiter les barreaux. Une réduction de la section s'impose (Figure 4-21-a). Une fois les barrettes découpées, des prises de tension et des amenées de courant sont fixées (Figure 4-21-b) avec de la laque d'argent puis l'échantillon est recuit sous O_2 . Il est important de remarque que dans le cas du modèle de Bean et dans le cas des mesures de transport, le parcours du courant est différent (circulaire / longitudinal) et que la taille des échantillons est respectivement de quelques mm^3 contre quelques cm^3 pour des mesures magnétiques et de transport respectivement. Nous avons fait le choix d'utiliser un courant continu pour nos mesures car ce type de courant est utilisé pour certains dispositifs comme les amenés de courant.

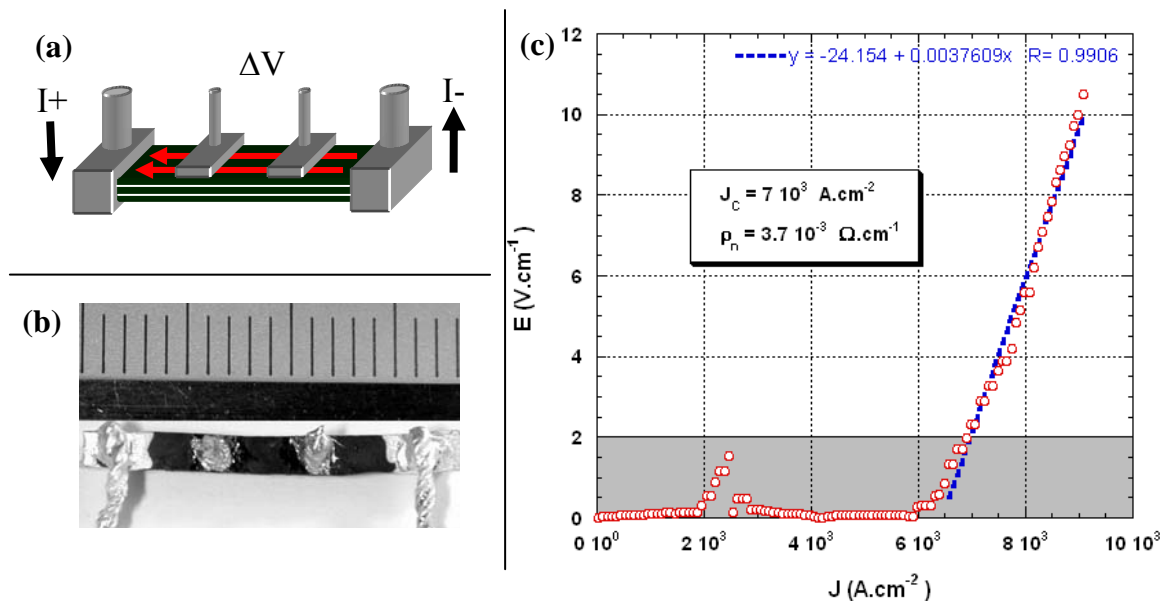


Figure 4-21 a) configuration de la mesure b) barrettes avec ses contacts de tension et les amenées de courant c) Mesure de densité de courant critique en transport à 77K

Des valeurs de J_C allant de 5000 A.cm^{-2} à 7000 A.cm^{-2} ont été mesurées (Figure 4-21-c). Expérimentalement, on observe un échauffement local au niveau des amenées de courant qui apparaît à cause d'une forte dissipation thermique ce qui fait augmenter la température du supraconducteur et peut faire transiter localement l'échantillon. Les échantillons en général ne sont pas endommagés après la mesure. On peut attribuer les « pseudo-transitions » quand

elles apparaissent, (voir Figure 4-21-c comportement autour de 2000 A.cm^{-2}) comme résultant des phénomènes de diffusion. Une montée plus lente en ampérage diminue ces phénomènes. On peut cependant noter deux types de problèmes qui peuvent apparaître au cours des mesures et détruire l'échantillon: (i) Problème de fissuration aux interfaces contacts-matériaux probablement lié au gradient de température (Figure 4-22-a) (ii) Apparition de points chauds dus aux hétérogénéités dans le matériau (Figure 4-22-b).

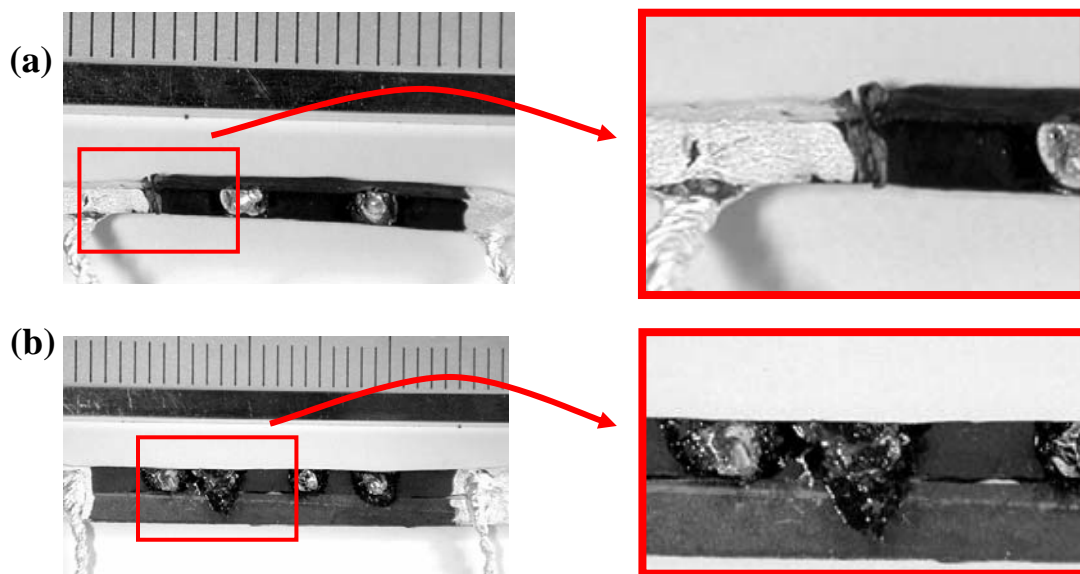


Figure 4-22 : Exemples de défauts entraînant la destruction de l'échantillon

La comparaison des valeurs de J_C avec celles de la littérature obtenues par le procédé Bridgman n'est pas évidente, car la plupart des mesures de transport, sont réalisées en courant pulsé. Ainsi S. Marinel ^[39] a obtenu des J_C pulsés reproductibles comprises entre 10000 A.cm^{-2} et 20000 A.cm^{-2} sur des échantillons de 10 cm de long pendant une pseudo demi-période de 50Hz. Les résultats de densité de courant critique obtenu en continu sont donc très encourageants et comparables à ceux reportés ^[2,39].

Ces caractérisations, nous incitent à travailler sur les contacts et les amenées de courant. L'utilisation de radiateurs et d'autres systèmes d'évacuation de chaleur a été entreprise et se poursuit dans le cadre de la thèse de Daniel Horvath (Figure 4-23).

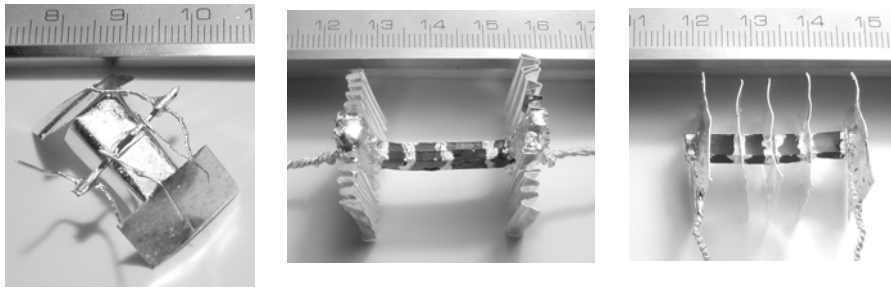


Figure 4-23 : Images d'échantillons avec radiateurs et d'autre système d'évacuation de chaleur

4.4.6. Conclusions

Au cours de cette étude les barreaux d'YBCO texturés ont été élaborés par le procédé micro-ondes assisté par un germe (SmBaCuO). Cependant, la propagation du seul domaine initié n'est pas systématique, sur certains échantillons des domaines parasites apparaissent. Les échantillons mono-domaines ont été caractérisés du point de vue de la texture et des propriétés supraconductrices. Une très bonne qualité de texture a été révélée, et conduit à de très bonnes propriétés de transport ($7000\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) en courant continu. Les mesures en transport ont mis en évidence la nécessité de travailler sur la dissipation de transfert thermique au niveau des amenées de courant.

4.5. Application de l'analyse de texture par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) à YBCO.

4.5.1. Introduction

Nous avons vu dans l'état de l'art sur l'analyse de texture (4.2.3), que l'utilisation de rayons X classiques et de neutrons ne permet pas une analyse locale, et donc une corrélation entre la microstructure locale et la texture globale des échantillons ^[18, 40]. Pour résoudre ce problème, la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD/EBSP) ^[41,42,43], de rayons X synchrotrons en diagrammes de Laue ^[40], et plus récemment de neutrons en diagrammes de Laue peuvent être utilisés ^[44]. Nous décrirons ici le phénomène physique, le principe expérimental et enfin nous présenterons les résultats de l'analyse EBSD sur différents échantillons massifs d'YBCO.

4.5.2. Phénomènes physiques et principes expérimentaux

4.5.2.1. Phénomènes physiques

Lorsqu'un faisceau d'électrons suffisamment énergétique percute un matériau cristallisé, une partie des électrons rétrodiffusés peuvent donner lieu à un phénomène de diffraction. L'optimum d'électrons rétrodiffusés diffractés est obtenu pour un détecteur plan placé perpendiculairement à la normale à l'échantillon et à 70-75° de la direction des électrons incidents. Sur cet écran un cliché se forme, composé de bandes de diffraction appelées bandes de Kikuchi. La largeur et l'intensité de ces bandes sont fonction de la structure cristallographique de l'échantillon (paramètres de maille pour la largeur, motif cristallin pour l'intensité). Ces bandes correspondent à l'intersection des cônes de diffraction avec l'écran plan (Figure 4-24), et sont délimitées par deux lignes (de Kikuchi) associées à + et - l'angle de Bragg. La localisation et l'intersection des bandes sont fonction de l'orientation du cristal par rapport au repère laboratoire. Si la structure cristalline est connue, l'orientation peut être déduite par indexation des bandes de Kikuchi ^[45].

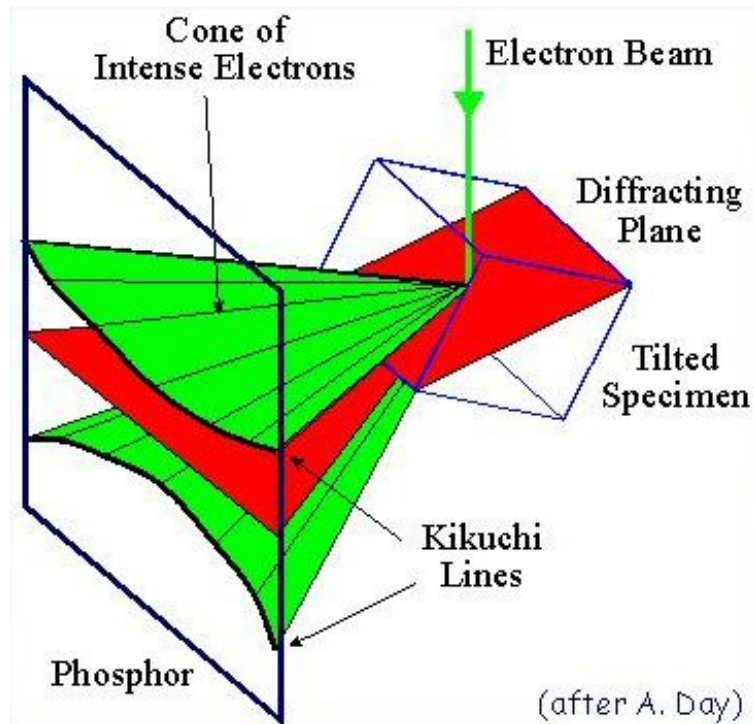


Figure 4-24 : Schéma illustrant la diffraction des électrons rétro-diffusés

4.5.2.2. Principes expérimentaux

La technique de cartographie d'orientations cristallines consiste à mesurer un diagramme de Kikuchi pour chaque position (x,y) du plan de l'échantillon avec un pas suffisamment resserré pour sonder les détails désirés. Chaque diagramme est indexé en temps réel puis l'orientation correspondante stockée. Une cartographie d'orientations individuelles est ainsi générée, qui permet la corrélation entre la microstructure et la texture locales de l'échantillon. Le nombre de diagrammes mesurés par échantillon est typiquement de l'ordre de 10000, et le procédé EBSD est fortement automatisé. Les étapes successives pour la conduite d'une cartographie d'orientations sont (Figure 4-25):

- 1) Acquisition d'une micrographie MEB
- 2) Sélection du pas de mesure en x et y et des conditions d'automatisation des analyses.
- 3) Cartographie d'orientations
 - 3.a) Acquisition du cliché de Kikuchi pour le point d'analyse (x,y)
 - 3.b) Détection des bandes de Kikuchi grâce à la transformée de Hough
 - 3.c) Indexation du cliché par comparaison des largeurs de bandes et association des angles entre plans diffractants théoriques et mesurés
 - 3.d) Détermination de l'orientation individuelle pour ce point de mesure

3.e) Changement de position de la sonde d'analyse, nouveau point de mesure (retour au 3.a))

4) Création d'une cartographie d'images d'orientations individuelles (OIM).

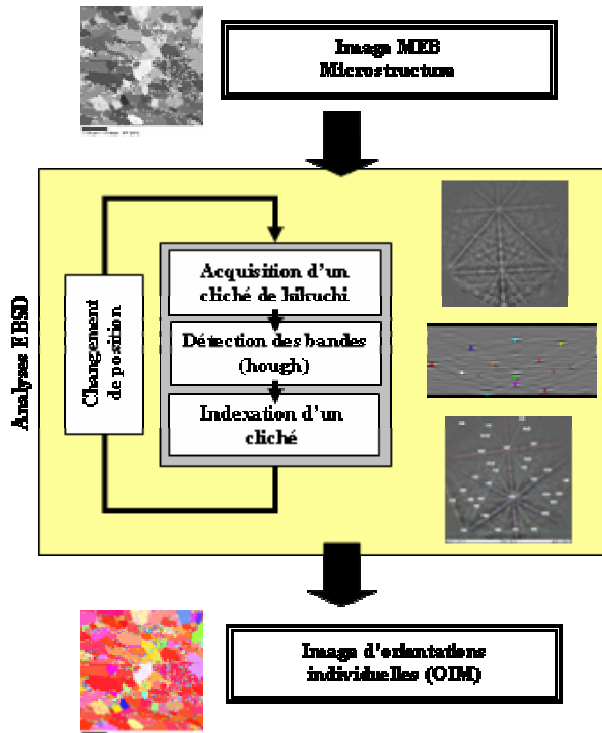


Figure 4-25 : Schéma illustrant le fonctionnement de l'automatisation de l'EBSD

Les clichés de Kikuchi sont automatiquement indexés par le système d'acquisition et d'analyse (TSL software ^[46]). L'automatisation requiert un réglage précis des paramètres (i) d'acquisition des clichés, (ii) de détections de bandes et (iii) d'indexation.

4.5.3. Conditions expérimentales et leur optimisation

4.5.3.1. Conditions expérimentales

Trois types d'échantillons ont été sélectionnés pour réaliser cette étude : des échantillons synthétisés par micro-ondes, des échantillons synthétisés avec la méthode TSMTG et des échantillons TSMTG à parois minces (perforés). Ces échantillons sont mis en résine conductrice, pressés à chaud. Par la suite les différents échantillons subissent un polissage décrit ci après.







4.5.3.2. Optimisation du polissage

Le polissage de l'échantillon est la première étape cruciale [47,48]. En effet, l'obtention de diagrammes de Kikuchi propres nécessite un très bon état de surface. Plusieurs dispositifs permettent une telle qualité de surface, polissage par tapis vibrant, polissage électrochimique, polissage conventionnel, polissage par faisceau d'ions etc. Le polissage vibrationnel est la technique qui permet généralement d'obtenir les meilleurs clichés. Cependant le temps de préparation et la présence possible d'ondulations élevées à la surface sont à prendre en considération. Un polissage mécanique conventionnel doux (pression et vitesse faibles) combiné à une attaque légère permet dans notre cas, une bonne planéité des échantillons et une qualité de clichés acceptable dans la majorité des cas.

Après polissage, la qualité des clichés de Kikuchi est appréciée (paragraphe suivant). Ce cycle est répété, jusqu'à l'optimisation de la procédure de polissage. Pour les échantillons TSMTG classiques il a été facile d'optimiser le polissage. En revanche pour les échantillons perforés, la friabilité de l'échantillon lors du polissage peut être gênante. Un passage aux ultra-sons prolongé permet de réduire ce problème. Pour les échantillons obtenus par procédé micro-ondes, la même procédure de polissage a été retenue, mais la qualité des clichés est nettement plus mauvaise.

La procédure de polissage optimisée décrite ci dessous, a été appliquée sur nos échantillons. Les échantillons sont polis à l'aide d'une polisseuse Struers. L'eau est employée ici comme agent d'attaque chimique. Un nettoyage rigoureux est effectué entre chaque étape, et les échantillons sont séchés sous flux d'air.

Tableau 4-4 : Procédure de polissage retenu pour le matériau YBCO

 Support	 Granulo- métrie	 Lubrifiant	 [t/m]	 Force [N]	 Temps (min)
SiC	220	Eau ¹	150	30	dressage
SiC	1200	Eau ¹	150	30	2
SiC	4000	Eau ¹	150	30	6
MD-DAC ²	Spray 3µm	DP-Brown ³	150	30	6
MD-NAP ²	Spray 1µm	DP-Brown ³	150	30	3

¹ Eau déminéralisé, (agent d'attaque chimique)
² Disques Struers © (nid d'abeille)
³ Solvant anhydre Struers ©

4.5.3.3. Optimisations des conditions d'acquisitions

Chaque échantillon, enrobé dans la résine puis poli, est placé dans le microscope électronique à balayage (Philips XL-30), incliné par rapport au faisceau d'électrons incidents. L'angle de tilt, la distance détecteur-échantillon, la taille du spot ainsi que le diaphragme sont ajustés. Dans notre cas, l'angle de tilt sélectionné est de 70° et la distance échantillon-écran est de 30 mm. Le rapport « signal / bruit » est ajusté en sélectionnant le meilleur compromis entre le temps de pose, le type de spot, la résolution de l'image et l'importance du bruit de fond. Ce dernier est estimé soit par simulation soit par mesure d'une image « blanche » du matériau. Le temps total expérimental est fortement fonction du temps de pose vu le nombre de points de mesures, aussi ces étapes d'optimisations sont cruciales.

4.5.3.4. Optimisations des détections des bandes

La transformée de Hough est particulièrement adaptée à la reconnaissance de lignes avec un fort contraste. Ainsi une droite de forte intensité produit un point de forte intensité dans l'espace de Hough. Dans le cas de cliché de Kikuchi, la transformée de Hough fait apparaître plusieurs points correspondant à chaque paire de ligne de Kikuchi, qui correspondent aux axes de zones du cristal (Figure 4-26-b). Ces points intenses sont plus faciles à détecter automatiquement que les lignes des diagrammes, car une coupe transverse de chaque point dessine un pic dont le barycentre est facilement localisable (Figure 4-26-c et d).

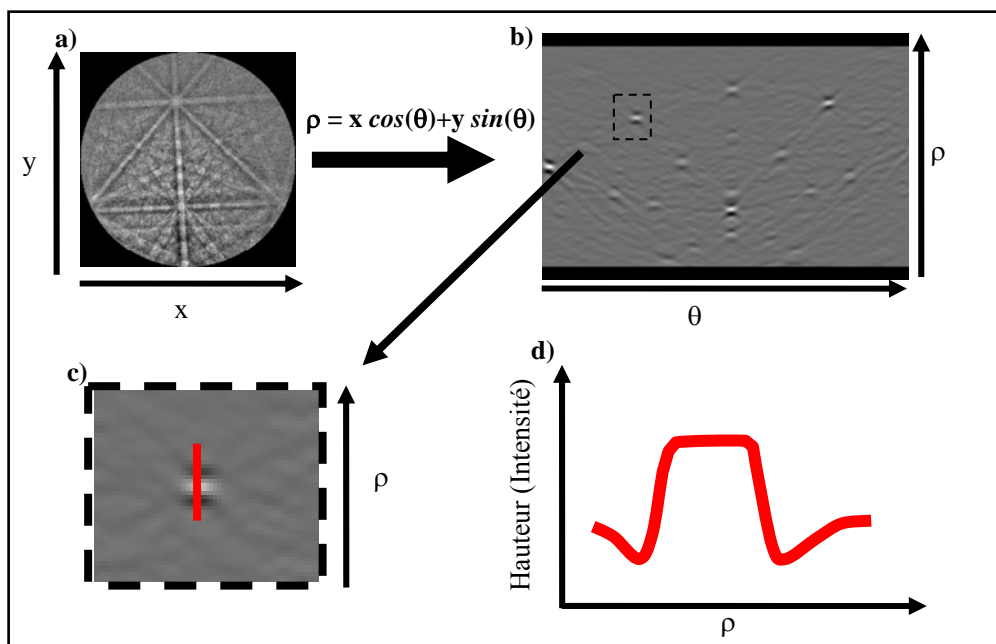


Figure 4-26 : Détection des bandes grâce à la transformée de Hough

L'optimisation consiste à ajuster les paramètres de Hough, c'est-à-dire les paramètres de détections des bandes. Pour optimiser ces paramètres, plusieurs outils sont à notre disposition. Des indices vont nous permettre de quantifier la qualité de détection des bandes et le temps de l'opération de détection. Il s'agit de la qualité d'image (IQ) et du temps de Hough (HT)

La qualité d'image (Image Quality, IQ) : elle correspond à la moyenne des hauteurs des pics détectés par le logiciel lors de la transformée de Hough. Plus la valeur de IQ est élevée plus la détection des bandes est aisée. Généralement une valeur de $\text{IQ} > 80$ est recommandée pour pouvoir automatiser l'indexation des clichés^[48]

Le temps de Hough (Hough Time, HT) : Il s'agit du temps dont l'ordinateur a besoin pour effectuer la compression du cliché, la transformée de Hough et la détection les bandes.

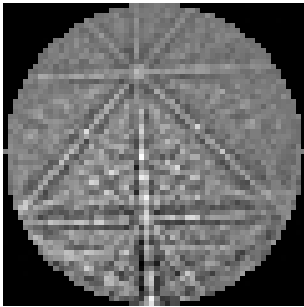
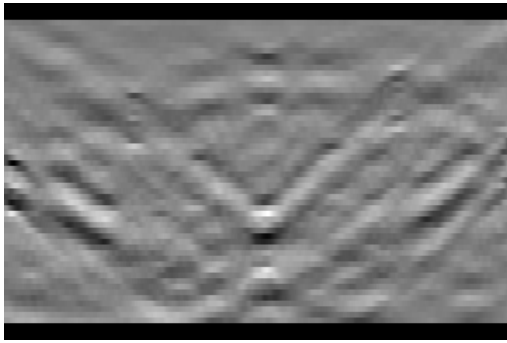
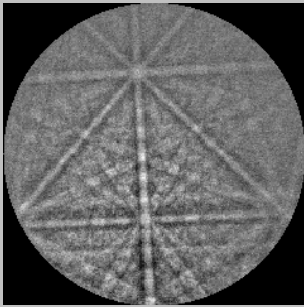
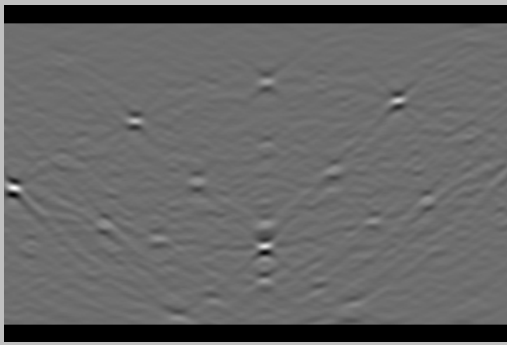
Le nombre de paramètres intervenant dans la transformée de Hough est relativement élevé :

- Résolution de la grille de compression (Binned patterns size BPS)
- Pas angulaire de la transformée
- Fraction de ρ sélectionnée pour la détection des pics
- Nombres maximum de pics repérés dans l'espace de Hough
- Nombres minimum de pics repérés dans l'espace de Hough
- Type de masque
- Algorithme de filtrage

Il est cependant nécessaire d'optimiser tous ces paramètres en comparant les effets de leurs variations sur l'évolution des indices précédents. Un compromis est souvent nécessaire entre le temps de Hough et la qualité d'image. Nous détaillerons ci-dessous, à titre d'exemple, l'optimisation du nombre de cases de la grille de compression.

Résolution de la grille de compression (Binned patterns size BPS) : Une compression d'image est réalisée en ajustant la résolution c'est-à-dire la taille des cases de la grille de compression (largeur du carré contenant plusieurs pixels). Le nombre de cases conditionne le calcul puisque la transformée de Hough est appliquée à chaque case, et cette compression permet de réduire le temps d'analyse d'un cliché. Plus ce paramètre est petit, (il varie entre 32 et 240 typiquement dans le logiciel TSL) plus le temps de calcul diminue ainsi que la définition de l'image.

Tableau 4-5 clichés et transformée de Hough pour différents BPS

Cliché compressé	Transformé de Hough
<p>60 BPS</p> 	
<p>240 BPS</p> 	

Dans notre exemple (Figure 4-27), le meilleur compromis correspond à un BPS de 160, qui correspond au maximum observé pour l'indice IQ. Le temps de Hough augmente significativement avec BPS, particulièrement pour des valeurs de BPS supérieures à 160.

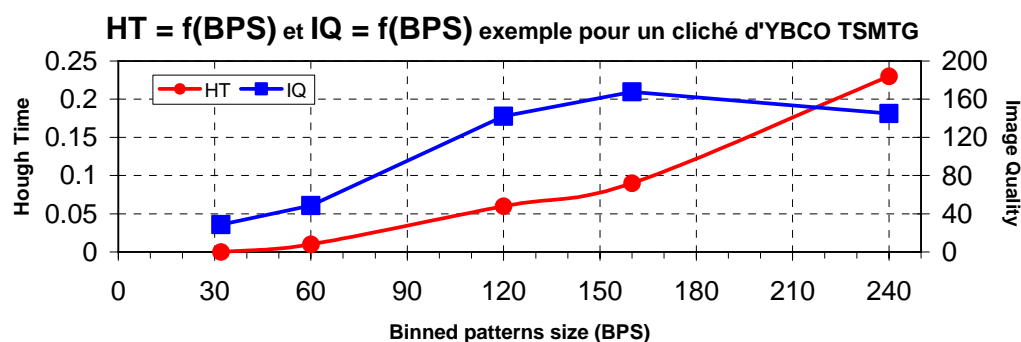


Figure 4-27 : évolution du temps de Hough (HT) et de la qualité d'image (IQ) en fonction de BPS

4.5.3.5. Optimisations de l'indexation

Les clichés de Kikuchi sont indexés automatiquement par le logiciel OIM (TSL software). Les échantillons sont des matériaux biphasés ce qui nécessite d'ajuster les paramètres structuraux des deux phases afin de permettre leur meilleure reconnaissance sur les clichés et

d'augmenter ainsi la qualité de l'automatisation. La première étape consiste donc à ajuster les paramètres de structure, et de mailles, etc.

Le groupe d'espace de Y211 est Pnma avec les paramètres $a=12.18\text{\AA}$, $b=5.659\text{\AA}$ et $c=7.132\text{\AA}$. La phase supraconductrice Y123 est orthorhombique de groupe d'espace Pmmm, avec $a=3.81\text{\AA}$, $b=3.88\text{\AA}$ et $c=11.64\text{\AA}$ pour les faibles valeurs de δ (Chapitre 1). Pour les valeurs de δ comprises entre 0.5 et 1, la structure est quadratique (groupe d'espace P4/mmm, $a=3.86\text{\AA}$, $c=11.66\text{\AA}$).

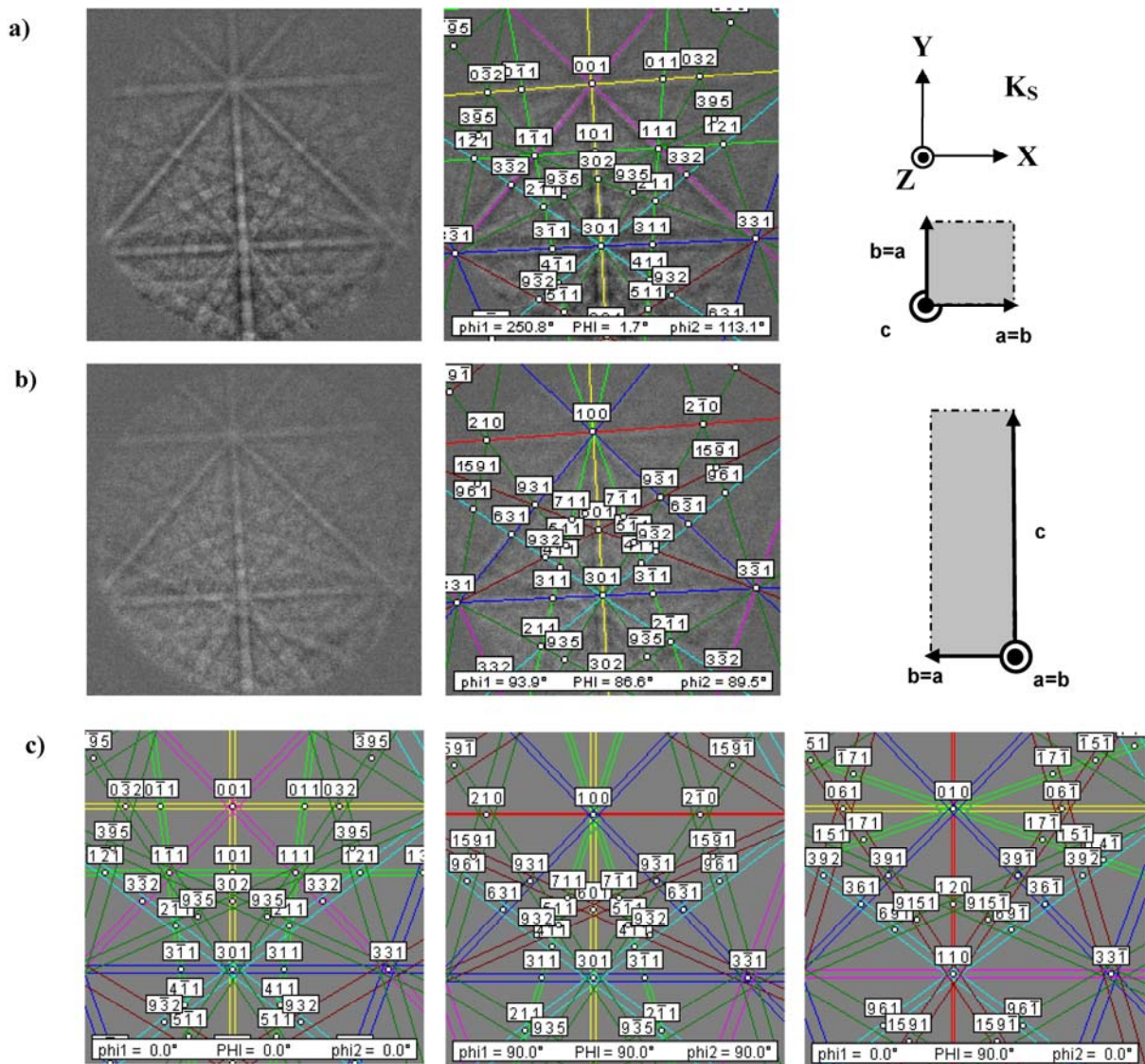


Figure 4-28: Cliché EBSD et indexation. a) Indexation correcte du cliché, b) Mauvaise indexation du cliché. Sur la droite, représentation du repère de l'échantillon et des orientations cristallines issues des indexations. c) Simulation des clichés EBSD montrant les trois solutions les plus fréquemment données par le logiciel pour ce type de cliché expérimental (au décalage près de quelques degrés).

Il est important au préalable de vérifier que la résolution de l'EBSID permet une indexation correcte des clichés. Pour Y211, la résolution de l'EBSID permet dans la majorité des cas, de discriminer les axes **a**, **b**, **c** de la structure car ils sont suffisamment différents en norme. En revanche, la structure d'Y123 est pseudo-cubique et va engendrer une difficulté supplémentaire. En effet, pour cette structure les paramètres de maille a , b et $c/3$ sont très voisins, et la résolution sur la largeur des bandes est insuffisante pour une bonne discrimination. De plus, les raies de diffraction les plus intenses sont celles du pseudo-cube, les seules raies typiques de l'orthorhombicité étant de l'ordre de 10 % au maximum de la raie la plus intense. Il est donc crucial d'obtenir des qualités de cliché accrues, ce qui dans le cas de monodomaines d'YBCO est réalisable dans les précautions de préparations décrites auparavant. Sans ces précautions, le logiciel d'analyse peut confondre une orientation $g = \{\phi_1, \Phi, \phi_2\} = \{0,0,0\}$ avec ces symétriques par rotations droites $\{90,0,0\}$, $\{0,90,0\}$, $\{0,0,90\}$, $\{90,0,90\}$, $\{0,90,90\}$, $\{90,90,0\}$ et $\{90,90,90\}$. Pour éviter une répartition aléatoire de l'orientation entre ces huit composantes, nous avons remarqué qu'il est préférable d'utiliser un modèle tétragonal avec $a = b = (a_{\text{ortho}} + b_{\text{ortho}})/2$. Ce modèle permet de discriminer les orientations pour lesquelles $\Phi = 90^\circ$ de celles avec $\Phi = 0^\circ$, ainsi les axes **c** sont déterminés dans la bonne direction. De plus, le nombre de composantes se réduit puisque $\{0,0,0\} = \{90,0,0\} = \{0,0,90\} = \{90,0,90\}$ et $\{0,90,0\} = \{0,90,90\} = \{90,90,0\} = \{90,90,90\}$ pour des cristaux quadratiques. En revanche la confusion entre **a** et **b** reste alors ignorée. Enfin, nous avons observé que le nombre de clichés incorrectement indexés après optimisation reste faible mais augmente significativement quand les clichés sont de mauvaise qualité. L'étape suivante^[49], consiste à sélectionner les familles plans de diffractions $\{kkl\}$ qui serviront pour l'indexation. Ces plans correspondent à des raies intenses et caractéristiques de la structure d'Y123 et d'Y211.

Les plans de diffraction déterminés grâce à la transformée de Hough (pics) sont listés avec leurs caractéristiques dans l'espace de Hough, à savoir : θ , ρ , intensité, largeur de bande. Dans une seconde phase, le logiciel recherche toutes les intersections triples entre les plans de diffraction et calcule les angles entre ces points triples. Les données angulaires et celles concernant les pics de Hough vont former un jeu de données qui nous permettra de comparer différentes solutions au cliché réel. En effet, le logiciel OIM DC^[46] mesure l'écart entre notre cliché expérimental et tous les clichés simulés (pour différentes orientations) et crée une liste ordonnée en fonction du nombre de votes pour chaque solution. Cet écart est mesuré en

calculant les différences de largeurs de bandes (d-Space fit) et angulaires (angular fit) entre le cliché expérimental et simulé. Le nombre de votes pour chaque solution est directement fonction des différences « expérimental-simulation ». La solution qui a le plus de voix est sélectionnée ce qui permet de déterminer avec une confiance relative, l'orientation et la phase pour ce cliché.

La confiance relative de l'indexation peut être évaluée pour chaque cliché via un indicateur nommé Indice de confiance (CI) qui est calculé selon la formule ^[49] ci-dessous.

$$CI = \frac{V_1 - V_2}{V_{Total}}$$

CI : indice de confiance
 V_1 : nombre de votes pour l'orientation n°1, ayant reçu le plus de votes
 V_2 : nombre de votes pour l'orientation n°2 (la deuxième mieux classée)
 V_{Total} : nombre de votes total

Si le cliché n'est pas analysable l'indice de confiance renvoyé est « -1 » (par exemple, dans le cas d'un nombre insuffisant de bandes détectées). Hormis ce cas, l'indice de confiance varie entre 0 et 1. Une valeur proche de 0 signifie que le logiciel ne peut pas facilement déterminer l'indexation ou ne peut pas départager les indexations probables. Dans le cas de l'analyse EBSD de Y123 on peut trouver des indices de confiance nuls ou très faibles, engendrés par la difficulté de séparer les différents axes (**a** et **c**). En effet, V_1 et V_2 sont souvent très grands par rapport aux autres votes mais peuvent parfois être très proches ou égaux entre eux, l'indice de confiance renvoyé est alors faible voire nul. Il convient donc de relativiser cet indicateur.

4.5.3.6. Optimisation du traitement des données

Une fois la cartographie EBSD enregistrée, pour chaque point mesuré, les coordonnées (X,Y), l'orientation $\{\phi_1, \Phi, \phi_2\}$, les facteurs IQ et CI sont répertoriés, ainsi que la phase correspondante. Dans notre cas, environ 150 000 mesures ponctuelles sont réalisées pour chaque cartographie, d'où un temps de traitement des données relativement long (de 6 à 10 heures).

Les données non représentatives ou les artefacts de mesure et d'indexation sont filtrés. Cependant il convient de filtrer seulement les mauvaises indexations provenant seulement d'une erreur issue de l'automatisation et non d'un phénomène réel. Il apparaît dans nos différentes expériences, une présence ponctuelle suspecte pour la phase Y123 de désorientation avec $\Phi=90^\circ$. Une suite d'expériences a été conduite pour montrer que cette désorientation provient de l'automatisation.

Une succession de cartographies est réalisée dans les mêmes conditions, sur une même zone caractéristique de l'échantillon ne comportant pas de défaut topologique. Sur chaque cartographie ainsi obtenue, on reporte les points désorientés de $\Phi=90^\circ$ pour la phase Y123. Enfin on somme l'ensemble des cartographies sur une seule (SUM-scan). L'hypothèse est la suivante: si l'origine du phénomène est statistique alors, pour chaque cartographie le taux de « mauvais » points doit être proche, et le recouvrement des « mauvais » points dans le SUM-scan doit être faible. Un exemple d'analyse est donné sur la Figure 4-29. Le taux de points désorientés de 90° est proche de 1.5 % pour chaque cartographie, et sur le SUM-scan on observe un faible recouvrement des points désorientés. On remarque que 99.81 % des points « mal » indexés ne sont présents que sur une seule cartographie, 0.19% sont présents sur 2 cartographies et 0% sur 3. Après plusieurs analyses sur différents échantillons, nous avons pu vérifier cette hypothèse. Par conséquent, un filtrage des données s'impose.

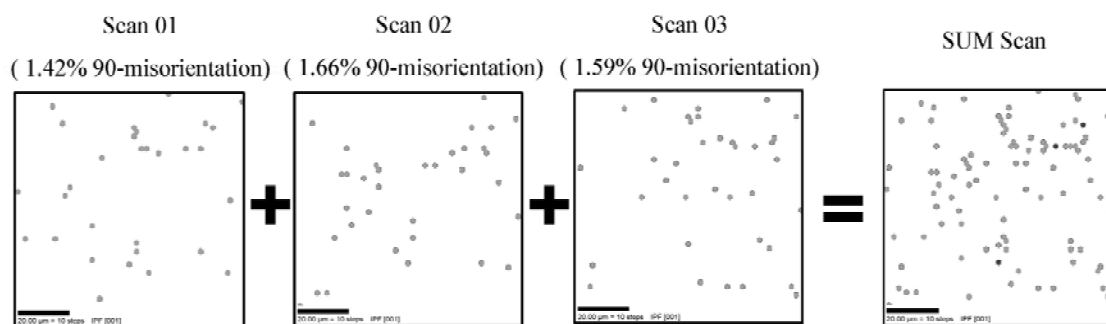


Figure 4-29: Répétitions d'une analyse EBSD sur une même zone dans les mêmes conditions. Les points gris représentent un cliché mal indexé. La cartographie de droite est la somme des précédentes, illustrant le très faible recouvrement des mauvaises indexations. En gris une présence sur l'une des analyses / en noir recouvrement sur deux analyses / en rouge recouvrement sur trois analyses (non présent ici).

Le logiciel propose pour filtrer d'utiliser une fonction seuil selon un des critères (CI, IQ, ...). Les données en chaque point (X,Y) sont remplacées par la moyenne des données des points l'entourant. Cependant une autre solution de filtrage doit être envisagée. En effet, le remplacement des données par d'autres résultant de moyennes n'est pas acceptable dans l'ensemble des situations et pourrait même altérer les résultats. En effet quand des points mal indexés se touchent, les valeurs de remplacement sont parfois incohérentes. La solution retenue consiste simplement à rejeter les points sous le seuil pour la suite des traitements.

Ce filtrage est appliqué afin de supprimer les points d'orientation $\{\phi_1, 90, \phi_2\}$ de la phase Y123. Dans le meilleur des cas, pour les échantillons TSMTG classiques, environ 1.5% des clichés sont mal indexés. Les valeurs du taux de « mauvaise » indexation augmentent sensiblement pour les échantillons troués mais deviennent beaucoup trop élevées dans le cas des échantillons produits par le procédé de fusion de zone micro-ondes assistée par un germe. Ce résultat provient sans doute de la mauvaise qualité des clichés de Kikuchi (IQ faibles proches de 20). Dans ce cas, une meilleure optimisation du polissage, au moins, est nécessaire, et nous n'avons pu pour l'instant conduire des expériences EBSD suffisamment fiables. Par la suite, seules les données issues des échantillons TSMTG « conventionnelle » et des échantillons perforés sont donc illustrées.

Pour chaque surface analysée, de nombreuses représentations peuvent être calculées:

(i) Cartographie de qualité d'image (IQ). Cette cartographie est équivalente, si le pas de la mesure est faible, à une image obtenue avec un détecteur BSE (détecteur d'électrons rétrodiffusés). Les contrastes observés sont fonction des différentes phases, de l'orientation mais aussi de la topologie. Ainsi on peut détecter les problèmes de qualité d'image dus à des mélanges de phases, à des orientations difficilement reconnaissables, à des topographies locales difficiles (joints de grains ...) ...

(ii) Cartographie de répartitions des phases. Cette cartographie permet de déterminer la fraction surfacique des phases, mais aussi d'estimer la taille des inclusions éventuelles.

(iii) Cartographies d'orientations de chacune des phases Pour chaque phase, une figure de pôles inverse (IPF) donne la légende de couleurs. L'IPF est tracée pour une direction spécifique \mathbf{XYZ} de l'échantillon, choisie ici comme la normale à la figure, soit $\mathbf{001}$. Elle représente quelles directions cristallographiques $[\text{hkl}]^*$ s'alignent avec $\mathbf{001}$ en utilisant le repère du cristal $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ qui est un secteur triangulaire.

(iv) Cartographies de désorientation de chacune des phases. Pour ce type de carte, le logiciel calcule pour chaque point la désorientation par rapport à une orientation référence ou par rapport à un axe macroscopique.

(v) Profils de cartographie d'orientation. Sur les profils, la désorientation Δg est l'ordonnée et l'abscisse est une droite du plan (X, Y) de l'échantillon. Cette représentation permet de bien distinguer les limites des grains et des sous-grains.

(vi) Figures de pôles $\{\text{hkl}\}$ de chacune des phases. Une figure de pôles $\{\text{hkl}\}$ permet de visualiser la répartition dans le repère de l'échantillon, de la normale des plans $\{\text{hkl}\}$ des cristallites. C'est une vue globale de la texture donnée par l'ensemble des orientations des cristallites individuelles. Cette vue globale est obtenue par moyenne sur les données locales en utilisant un modèle. Dans notre cas, nous utilisons le modèle « Discrete Binning »^[50] sans symétrie imposée à l'échantillon, avec une résolution de 1° .

(vii) Figures de pôles inverse \mathbf{XYZ} de chacune des phases. Une IPF globale \mathbf{XYZ} peut également être calculée à partir des données individuelles. Le modèle de calcul « Discrete Binning »^[50] est également utilisé ici.

4.5.4. Résultats et discussions

4.5.4.1. TSMTG Classique

De nombreuses cartographies EBSD ont été mesurées au cours de cette étude sur les échantillons TSMTG classiques. Une seule zone caractéristique d'un échantillon sera détaillée ici (Figure 4-30). Il s'agit d'une zone sur le dessus de l'échantillon de dimensions 350 par 450 μm à 5mm du germe, entre les deux diagonales de croissance. L'analyse EBSD est réalisée avec un pas de 1 μm . Pour chacun des 157500 points mesurés, la phase, l'orientation, la qualité d'image et l'indice de confiance sont calculés.

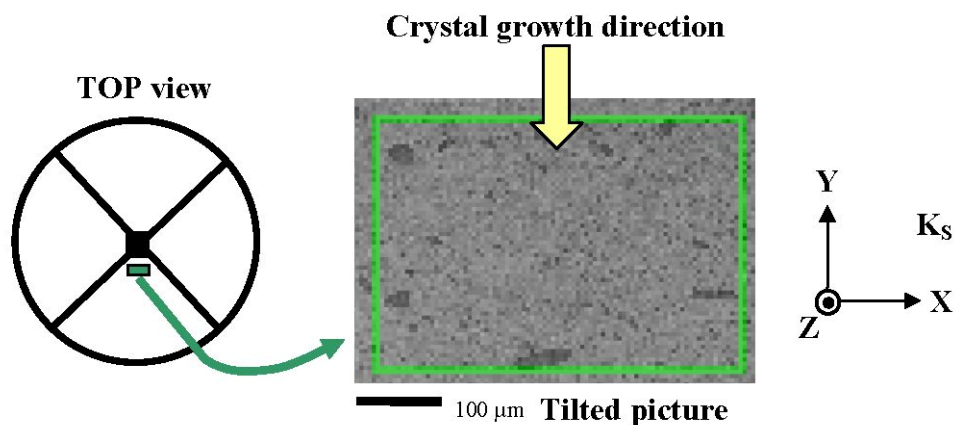


Figure 4-30: Zone mesurée par EBSD sur l'échantillon TSMTG classique, Image SEM de la zone et repère de référence K_S

La cartographie IQ des clichés (Figure 4-31-a) montre une alternance verticale de zones claires / sombres. Cette alternance est sans doute due à une variation d'orientation dans le matériau. La matrice foncée semble renfermer des petites zones de meilleure qualité, claires et de petite taille. Il s'agit vraisemblablement des inclusions de Y211. L'ensemble de la cartographie est mesuré avec un indice minimum relativement élevé de 17. La cartographie de distribution de phases (Figure 4-31-b) montre une microstructure typique de ces composés, avec 18% en fraction surfacique de Y211 dans une matrice de Y123 à 82%.

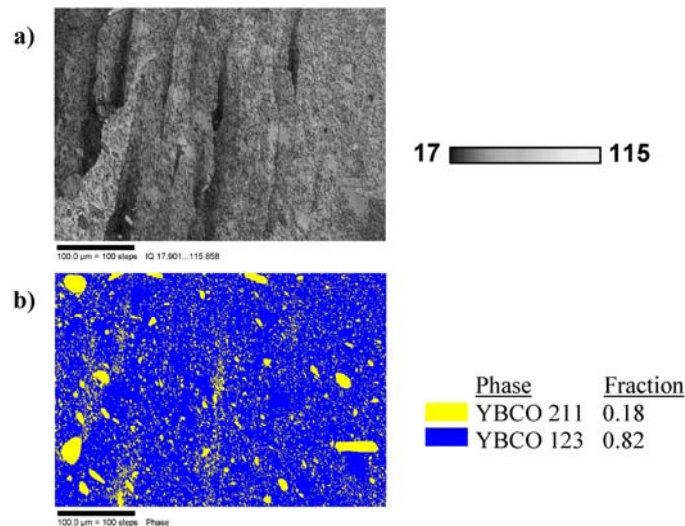


Figure 4-31 : Cartographie EBSD de l'échantillon "TSMTG"
(a) cartographie de l'indice IQ (b) cartographie de phases

Deux tailles de particules de Y211 sont observées, correspondant sans doute aux grains de Y211 péritectique et propéritectique pour les plus petits et les plus gros respectivement. Les petits grains de Y211 s'alignent avec les zones de faibles IQ (Figure 4-31-a) qui délimitaient précédemment les "zébrures". Il paraît donc normal de retrouver des grains péritectiques rejetés aux joints, ces derniers représentant eux-mêmes des zones "perturbées" donnant lieu à la détérioration des clichés de Kikuchi.

Les cartographies d'orientations individuelles de chaque phase donnent de nombreux renseignements. Dans le cas de la phase Y211 (Figure 4-32-a), une distribution isotrope de l'orientation est observée. Dans le cas de la phase Y123 (Figure 4-32-b), une forte orientation est visible, correspondant à des axes [001] alignés avec l'axe Z de l'échantillon. Des variations légères de bandes du rouge vif au rouge pâle confirment qu'il existe une variation faible de l'orientation. Ces variations délimitent des domaines très voisins de ceux observés dans l'image IQ. Aussi, la comparaison entre ces deux images montre que la qualité des images est amoindrie à l'interface entre cristaux Y123 d'orientations différentes (joints de grains). Cette détérioration d'image correspond à son tour à la présence en plus grande quantité de Y211 péritectique.

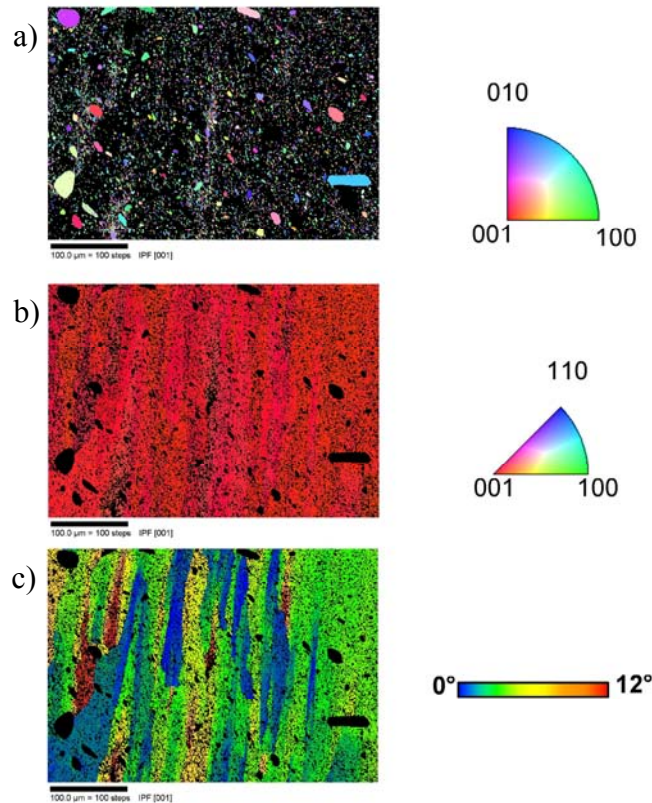


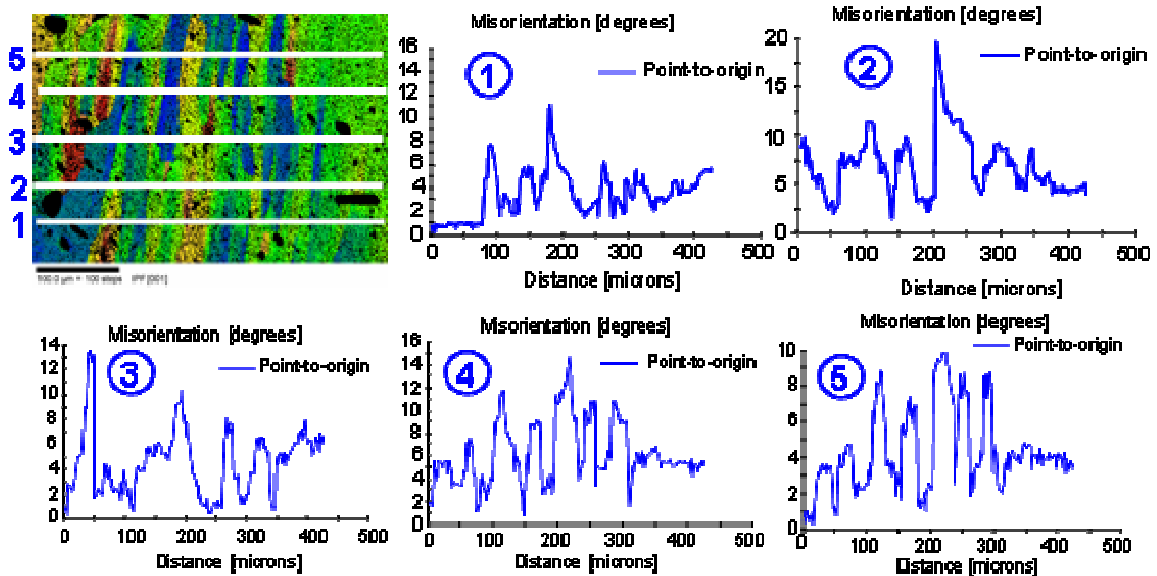
Figure 4-32 : Cartographie EBSD de l'échantillon "TSMTG" (a) cartographie d'orientation pour la phase Y211 (en noir - les autres phases) (b) cartographie d'orientation pour la phase Y123 (c) cartographie de désorientation pour Y123.

Il est possible avec l'EBSO de déterminer les variations d'orientation Δg par différence entre deux points de mesures successives $g_1 = \{\phi_1, \Phi, \phi_2\}_1$ et $g_2 = \{\phi_1, \Phi, \phi_2\}_2$, ou désorientation $\{\Delta\phi_1, \Delta\Phi, \Delta\phi_2\}$. La résolution de séparation entre deux orientations cristallographiques successives est proche de 1° . Dans notre cas, il est nécessaire d'observer la cartographie de désorientation de la phase Y123, celle produisant les zébrures de l'image IQ, sur une échelle s'étendant jusqu'à 12° pour mettre en évidence les faibles désorientations. Sur cette échelle, des bandes de désorientations verticales de largeur variant entre 10 et 100 μm apparaissent nettement (Figure 4-32-c). Celles-ci correspondent également aux variations de qualité d'images.

Une série typique de cinq coupes horizontales est illustrée sur l'analyse précédente (Figure 4-33-a). Ces coupes montrent toutes une succession de zones désorientées. Le maximum de désorientation entre deux zones (profil $n^{\circ 2}$) est supérieur à 15° , et des écarts supérieurs à 5° sont couramment relevés. Chaque zone que l'on appellera sous-domaine, a une largeur qui varie entre 10 et 100 μm . Ces sous-domaines sont alignés parallèlement à la direction de

croissance. Une autre série de coupes est réalisée le long des sous-domaines (Figure 4-33-b). Cette fois, les désorientations sont plus faibles, généralement inférieures à 2° .

a)



b)

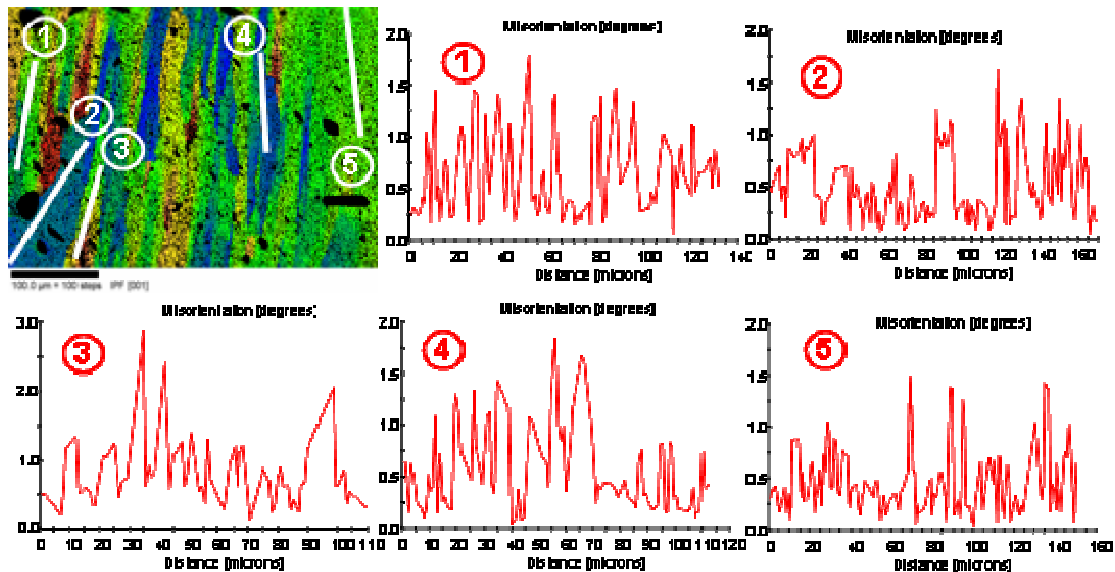


Figure 4-33: Profils de désorientation de l'échantillon TSMTG conventionnel (a) horizontale, (b) dans les grains

Un point important de cette étude consiste à déterminer quel type (Figure 4-34) ou combinaison de désorientations granulaire est majoritairement présent dans les échantillons TSMTG conventionnels, dénommés dans la littérature joints de torsion (twist) ou joints de flexion (tilt).

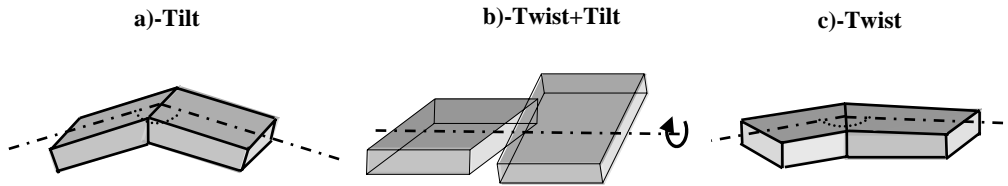


Figure 4-34: Illustration des différents types de désorientation entre deux grains

A l'aide des trois angles d'Euler correspondants à la définition des orientations individuelles de chaque grain il est maintenant aisé de séparer les composantes de tilt et de twist.

Pour cette étude, le segment de coupe C2 (Figure 4-33-a) est analysé en détail et la variation des angles d'Euler le long du segment est reportée sur la Figure 4-35. Il est clairement visible que les fluctuations d'orientation sont faiblement associées aux variations de l'angle Φ .

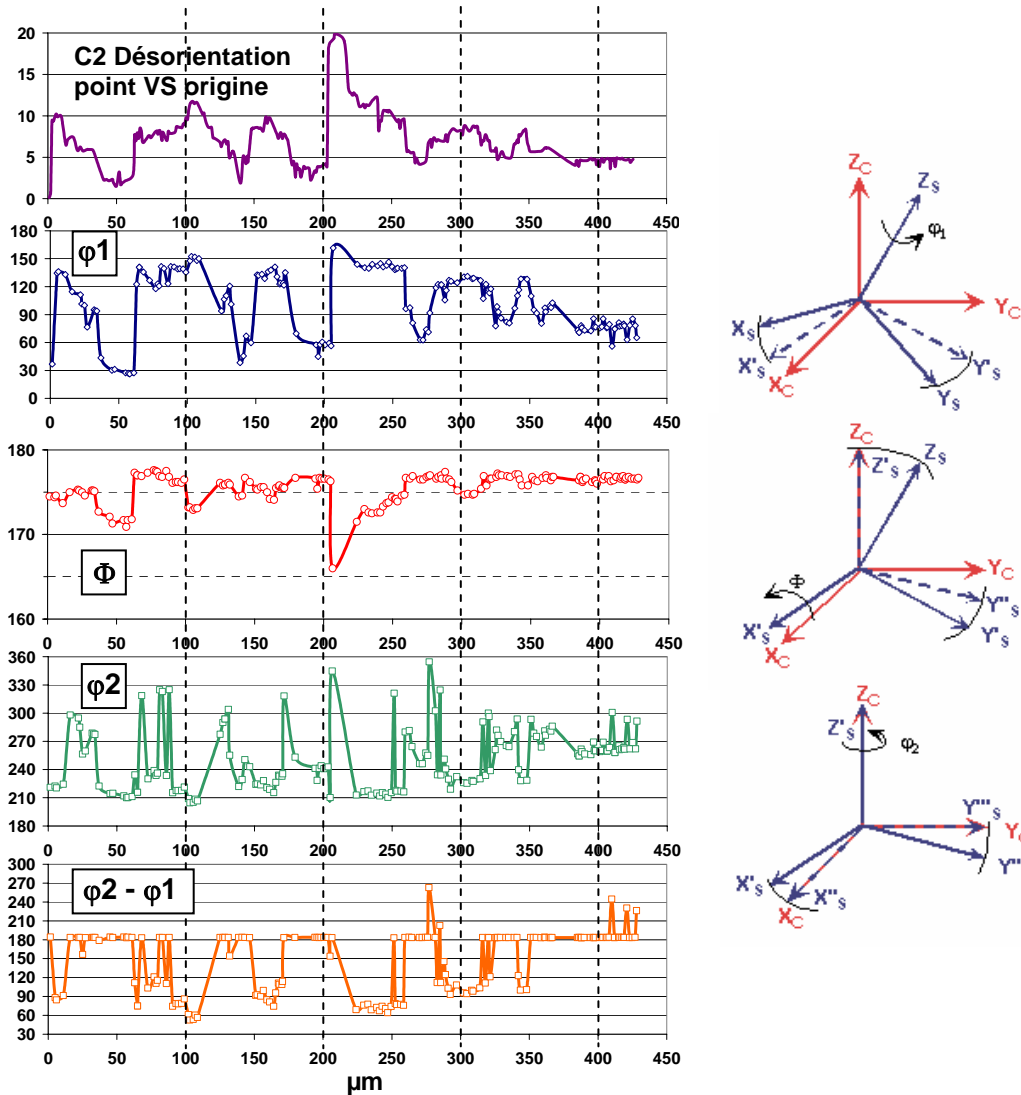


Figure 4-35 Profils correspondants aux variations des angles d'orientation $\phi_1, \Phi, \phi_2, \phi_2 - \phi_1$

Dans notre cas $\Phi \approx 180^\circ$ (ou 0°), et l'angle de rotation ϕ_1 est par conséquent confondu avec l'angle de rotation ϕ_2 . Il y a donc dégénérescence des angles d'Euler, et il devient nécessaire d'étudier la variation de « $\phi_2 - \phi_1$ » pour lever cette dégénérescence. Cet angle « $\phi_2 - \phi_1$ » correspond à la rotation autour de l'axe **Z** normal à la surface de l'échantillon. Comme dans notre cas l'axe [001] de la maille cristallographique de Y123 est majoritairement parallèle à **Z**, nous pouvons conclure que les variations de « $\phi_2 - \phi_1$ » entre les grains sont associées à des joints de grains de type torsion ou « twist », principalement. Dans notre cas, des twists de l'ordre de 90° dénotent la présence des macles (110) de Y123. Les variations de couleur des bandes visibles sur la Figure 4-32 peuvent donc être attribuées à des domaines désorientés par rotation autour de l'axe **c**. Excepté quelques points, l'angle Φ est relativement stable (5° à 10° de variation maximum) le long de C2. Cet angle est fortement relié au basculement ou « tilt », les faibles variations angulaires imposent donc une faible présence de joints de grains de type flexion. La valeur et la stabilité de l'angle Φ autour de 175° (proche de 180°) sont cohérentes avec un axe **c** majoritairement perpendiculaire au plan de l'échantillon. La faible présence de tilt, très néfaste aux courants de transport, explique les bonnes valeurs de densité de courant critique en transport dans ce type d'échantillons. Ces résultats sont cohérent avec le fait d'avoir déclaré un système quadratique dans l'indexation, et avec une forte texturation tridimensionnelle de Y123 avec des plans (**a,b**) orientés parallèlement à la surface. L'amplitude de désorientation résultant des tilts est plus faible que celle résultant des twists et n'excède pas 10° . L'alternance de bandes de couleurs dans la Figure 4-34 correspond à une alternance de sous-domaines qui sont globalement peu tiltés mais plutôt twistés entre eux.

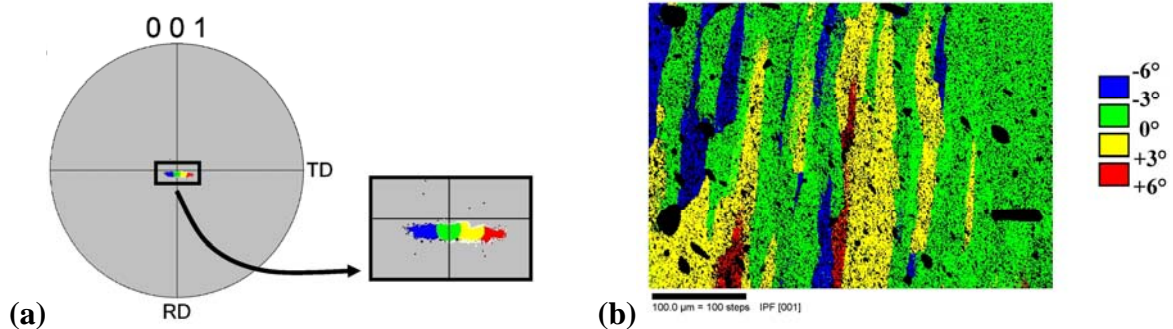


Figure 4-36: (a) Figure de pôles {001} discrétisée (b) cartographie de désorientation tracée pour différentes classes de désorientation angulaire calculées à partir de la figure de pôles {001}

Les fluctuations d'orientation et les sous domaines peuvent être visualisés par comparaison avec les figures de pôles correspondantes. Une orientation arbitraire est choisie comme origine à 0° (Figure 4-36-a). Figure de pôles et carte d'orientation sont discrétisées par tranches de 3° et repérées par rapport à l'origine (de -6° à $+6^\circ$). On obtient alors un couple cartographie-PF où la corrélation entre la microstructure et la désorientation est aisée.

Sur cette première analyse, on remarque que la majorité des désorientations est comprise entre -3° et $+3^\circ$. Sur la cartographie, l'anisotropie de la forme des domaines est évidente. Une légère corrélation entre la répartition géographique des domaines dans le matériau et les désorientations est visible. Le passage d'une zone de désorientation en majorité négative (zone à gauche Figure 4-36-b) vers une zone de désorientation plutôt positive (droite de l'image) est globalement progressif. La figure de pôles présente un seul pôle asymétrique allongé horizontalement, correspondant à la tendance d'inclinaison de l'axe c . Cet allongement s'opère dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance.

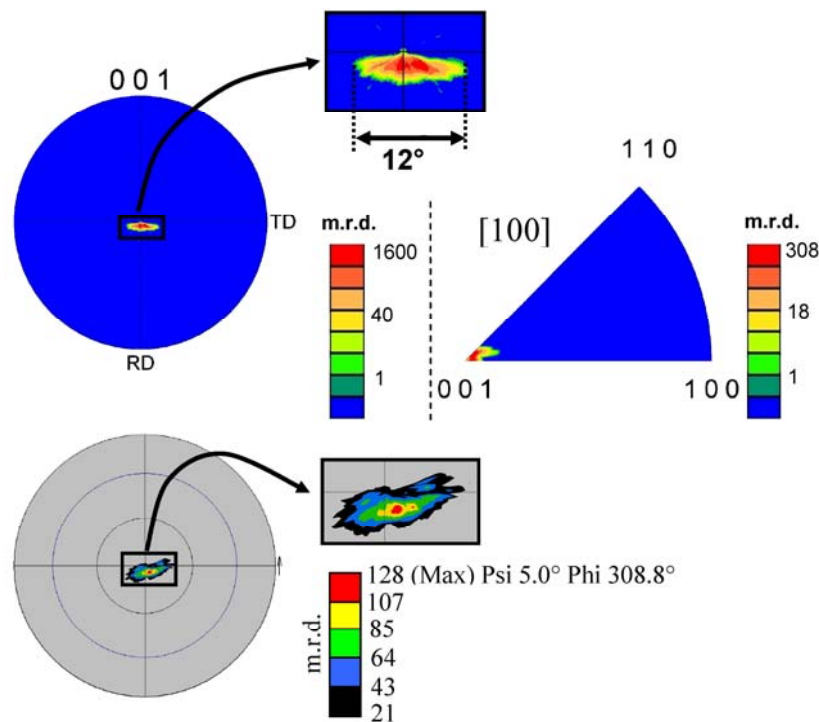


Figure 4-37: (a) Figure de pôles {001} normalisée (échelle de densité logarithmique, projection stéréographique) et figure de pôles inverse tracée pour la direction Z de l'échantillon (échelle de densité logarithmique). (b) Figure de pôles {006} normalisée issue de la diffraction de rayons X (échelle de densité linéaire, projection stéréographique)

La texture globale de l'échantillon à partir de l'analyse EBSD est obtenue grâce au calcul de la fonction de distribution d'orientation (ODF) avec une résolution de 1° . La figure de pôles {001} normalisée et recalculée depuis l'ODF montre un seul pic dispersé sur 12° dans la direction X et dispersé sur 5° dans la direction Y . Le pôle présente une densité maximum

proche de 1600 m.r.d. (multiple of random density) ce qui correspondrait à des valeurs pour des échantillons très fortement texturés. La figure de pôles inverse calculée pour l'axe Z de l'échantillon montre la présence d'une seule composante d'orientation: l'axe cristallographique c de la phase Y123 majoritairement aligné avec Z . Avant de comparer ces résultats à d'autres méthodes d'analyse, il convient de remarquer que les fortes densités d'orientation doivent être interprétées avec précaution. En effet, la surface analysée est faible, autour de 0.2 mm^2 , et les électrons utilisés pour cette analyse pénètrent faiblement dans le matériau (typiquement quelques 10 nm). Le volume analysé et le nombre de cristallites sondés sont donc faibles par rapport à d'autres méthodes exploitant le rayonnement X ou neutronique. En d'autres termes, la statistique en nombre de grains examinés est faible en EBSD et fausse la mesure de densité: ces densités ne sont pas quantitativement déterminées. De plus, un binning avec une grille de 1° tend à renforcer la force de la texture. Afin de comparer, nous avons réalisé une mesure de texture par diffraction de rayons X (Figure 4-37). La surface analysée est cette fois approximativement 20 fois plus grande que celle de l'analyse EBSD, et le volume sondé proche de $10 \text{ mm}^2 \times 10 \mu\text{m}$. La figure de pôles est mesurée avec une grille de mesure de $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ puis normalisée. La même élongation du pôle unique est observée avec une dispersion plus grande et une densité plus faible que celle mesurée par EBSD. Cette diminution de densité s'explique par le nombre plus important de cristallites pris en compte dans la mesure.

4.5.4.2. TSMTG perforé

L'étude sur les échantillons perforés ^[51] est réalisée de façon similaire à celle menée sur les échantillons TSMTG classiques (échantillons massifs sans trous). L'EBSB peut permettre d'analyser la texture locale aux abords des trous, et la perturbation éventuelle occasionnée par la perforation peut être visible. Une analyse centrée sur un trou (Figure 4-38) est détaillée dans cette partie.

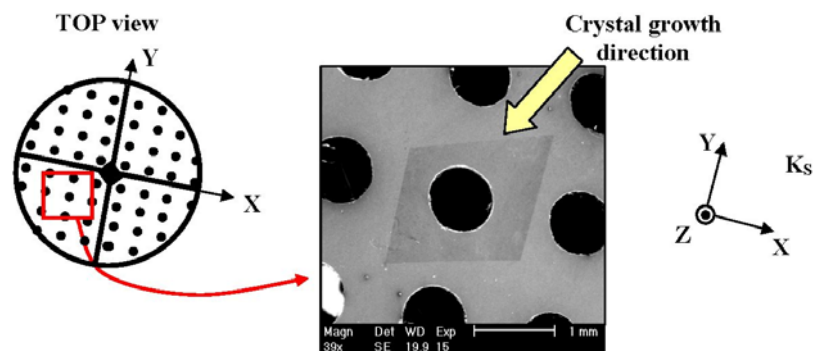


Figure 4-38: Zone mesurée par EBSD sur l'échantillon TSMTG perforé, Image SEM de la zone et repère de référence K_S

La cartographie IQ révèle peu de variations de qualité d'images aux abords du trou (Figure 4-39-a). La présence de trous ne semble donc pas gêner la mesure EBSD, même si une diminution de l'indice IQ est constatée autour du trou sur une zone de $25\mu\text{m}$ de large. La distribution de phase révèle la présence plus forte de la phase Y211 aux abords des trous et des micro-fractures. Ce phénomène est sans doute un artefact, résultant d'une mauvaise qualité d'image qui favorise préférentiellement l'indexation des clichés avec les paramètres de la phase Y211.

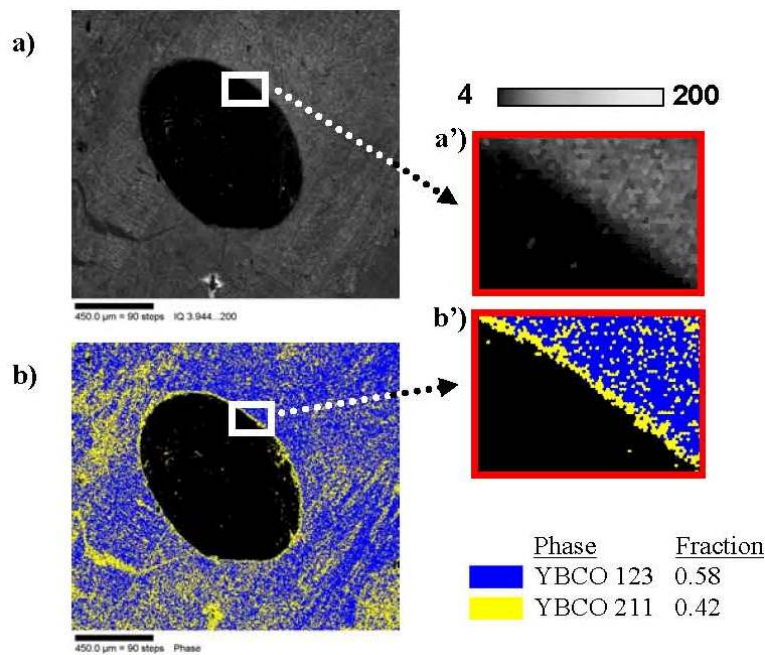


Figure 4-39: Cartographie EBSD sur l'échantillon TSMTG perforé, (a) cartographie IQ (b) cartographie de phases (en noir - les points non-indexés)

Il est en effet très peu probable que les particules de Y211 soient concentrées dans ces zones de défauts (fissures - trous) comme nous allons le voir ci-après. Les fissures apparaissent en grande majorité à la fin du refroidissement ou pendant le recuit de l'échantillon une fois la matrice recristallisée, il n'y a donc théoriquement aucune raison que les particules soient bloquées par un défaut non existant pendant la période de croissance du domaine. De plus, il est important de noter que la distribution des particules de Y211 observée autour des trous est isotrope, et semble incompatible avec un modèle où le front de croissance interagirait avec un trou qui engendrerait plutôt une anisotropie de la répartition des Y211.

La cartographie d'orientation de la phase Y123 (Figure 4-40-a), indique que le matériau est fortement texturé, la normale de l'échantillon correspond à la majorité des directions [001] de

Y123. Les sous-domaines sont nettement visibles sur cette cartographie. Ils sont également allongés parallèlement à la direction de croissance. Les zones en haut à gauche et en bas à droite semblent contenir de nombreux sous-domaines de largeurs plus faibles.

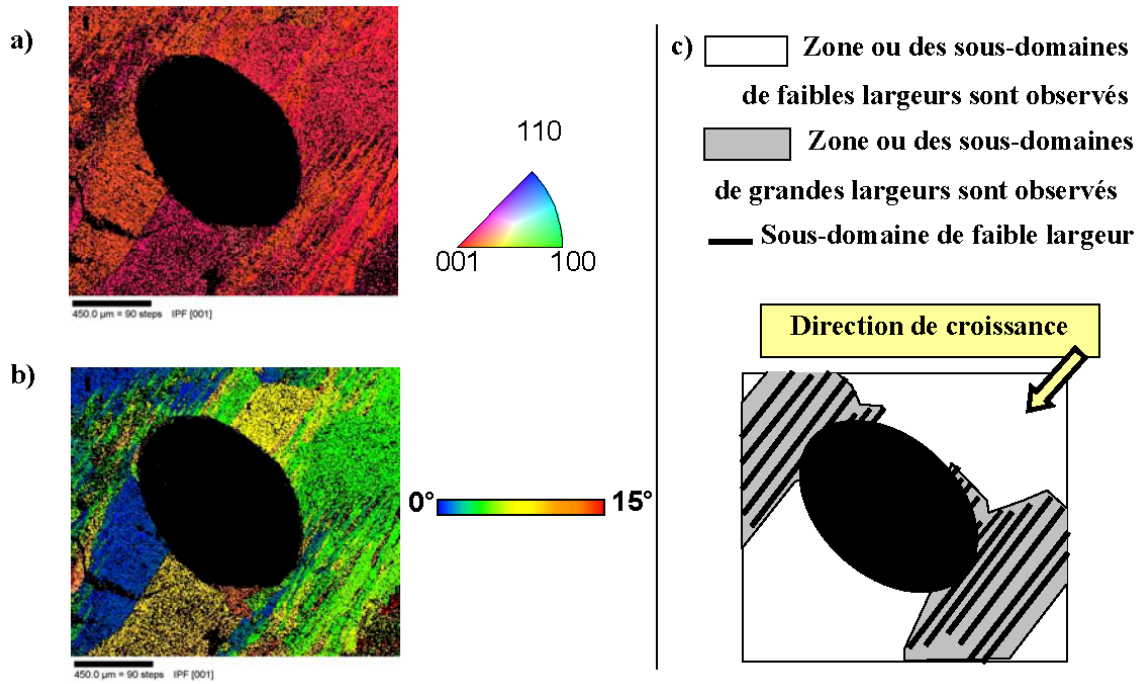


Figure 4-40: Cartographie EBSD sur l'échantillon TSMTG perforé, (a) cartographie d'orientation de Y123 (en noir - les autres phases) (b) cartographie de désorientation pour Y123. (c) Schéma de la microstructure / microtexture

Deux types de zones sont dissociables: (i) des zones avec des sous domaines de faibles largeurs (40-100 μm) et (ii) des zones avec des sous domaines de grandes largeurs (300-500 μm). Dans les deux cas ces sous-domaines sont parallèles entre eux et perpendiculaires au front de croissance. De telles observations se retrouvent dans de nombreuses autres cartographies EBSD issues de cet échantillon (Figure 4-41).

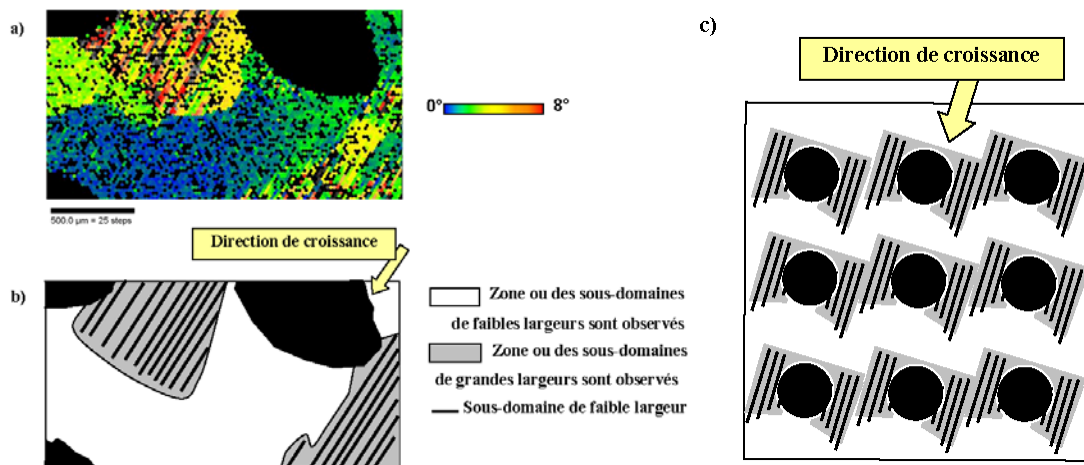


Figure 4-41: Cartographie EBSD et schéma d'une autre zone d'un échantillon perforé (a) cartographie de désorientation de Y123 (b) schéma de la microstructure/microtexture (c) Schéma global de la microstructure/microtexture

La croissance dans les échantillons troués n'est pas altérée par la présence des perforations. Cependant, aux abords des trous, on constate des zones de faibles largeurs de sous-domaines désorientés en forme de papillote. Ces papillotes sont orientées parallèlement à la direction de croissance comme le montre le schéma de la Figure 4-41-c.

Les figures de pôles sont de même type que celles des échantillons non-perforés. La figure de pôles $\{001\}$ montre un pôle intense (1200 m.r.d. en EBSD) de base elliptique d'une largeur de 15° selon la plus grande dimension. Cette largeur de 15° traduit la présence de sous-domaines faiblement désorientés selon la direction parallèle à la direction de croissance.

La figure de pôles résultant de l'analyse de texture en volume par diffraction neutronique sur un échantillon similaire est visible sur la Figure 4-42. Cette figure recalculée à partir de l'ODF déterminée par analyse combinée avec le logiciel MAUD montre un pôle dispersé de densité au maximum de 40 m.r.d. en cohérence avec la distribution des orientations. Cette dispersion supérieure à celle observée en EBSD résulte du très grand nombre de cristallites sondées par le faisceau de neutrons (volume de sonde 1 cm^3).

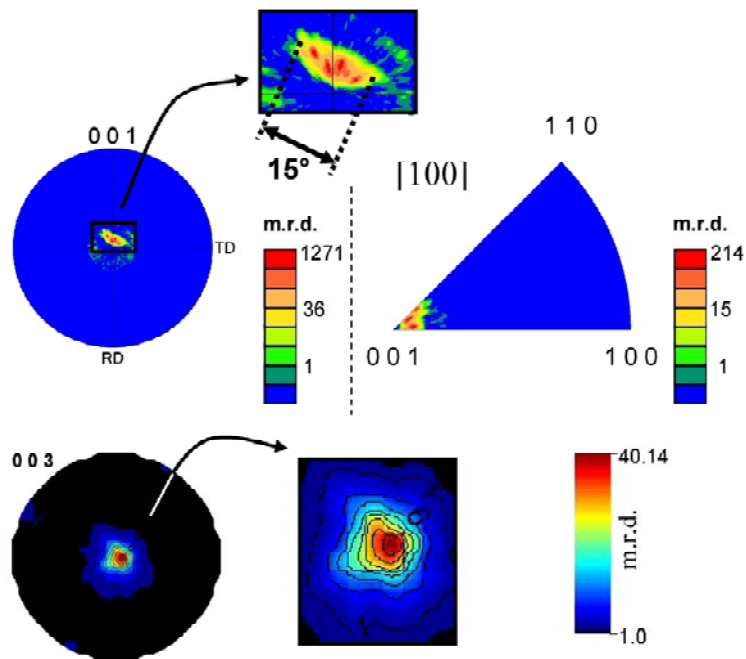


Figure 4-42: (a) Figure de pôles $\{001\}$ EBSD (échelle de densité logarithmique et projection stéréographique) et figure de pôles inverse 001 EBSD (échelle de densité logarithmique) (b) Figure de pôles $\{003\}$ mesurée aux neutrons (échelle de densité logarithmique et projection stéréographique)

4.5.5. Conclusions sur l'analyse EBSD

L'analyse EBSD des différents échantillons d'YBaCuO a permis de corréler efficacement et sans ambiguïté la microstructure à la texture locale. Dans le cas de l'échantillon TSMTG classique, la sensibilité de l'ordre du degré de l'EBSD a rendu possible la visualisation des sous-domaines et leurs agencements. La quantification plus précise de la désorientation entre ces sous-domaines ouvre la voie à l'étude de l'optimisation de cette désorientation. Pour les échantillons YBaCuO perforés, différentes zones de textures locales ont été déterminées, l'emplacement de ces zones est fonction des trous et de la direction de croissance. Ce phénomène n'avait jamais jusqu'à présent été observé avec une telle résolution. Cependant, même si une inhomogénéité de l'agencement des sous-domaines apparaît dans les échantillons troués, l'amplitude des désorientations reste proche de celles des échantillons non perforés. Des études similaires pourront déboucher sur une optimisation du réseau de trous artificiellement élaboré.

4.6. Conclusions

Au travers des diverses expériences menées dans ce chapitre nous avons illustré la grande stabilité que pouvait produire un chauffage micro-ondes nécessaire pour la croissance cristalline. L'orientation préférentielle des matériaux vers un alignement optimisé a été réalisée simplement en utilisant une phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ substitué par le Calcium. Malheureusement les faibles propriétés supraconductrices mesurées ne permettent pas pour l'instant d'exploiter ce matériau dans d'éventuelles applications. Nous avons envisagé une autre approche pour optimiser l'alignement des plans (**a,b**) en combinant les méthodes de fusion de zone – recristallisation et de croissance assistée par germe. Avec cette méthode, nous avons produit d'excellents échantillons respectant les besoins pour des applications. Cependant la qualité des échantillons obtenus n'est pas encore systématique et demande une optimisation. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une méthode de caractérisation de la texture d'une grande sensibilité : l'analyse EBSD. Cette étude nous a permis de corréler la microstructure avec la « microtexture » et cela avec une qualité encore inégalée. La porte est ouverte pour de nouvelles études corrélant cette fois ci la « microtexture » avec les propriétés supraconductrices.

¹ S. Marinel Thèse (1999) université de Caen

² S. Marinel, D. Bourgault, O. Belmont, A. Sotelo, G. Desgardin, B. Raveau, *Institutional Physics Conference* Serial No.167. IOP Publishing Ltd., (2000) 159

³ S. Marinel, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin, *Superconductor Science and Technology* 11 (1998) 563.

⁴ P. Fox, E. Hardman, G.J. Tatlock, D.G. Mc Cartney, *Supercond. Sci. Technol.* 9 (1996) 1092.

⁵ D.F. Lee, C.S. Partsinvelos, R.G. Presswood Jr., K. Salama, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 603.

⁶ P. Diko *Phys. Rev. B* 52 (1995) 13658

⁷ P. Diko, V.R. Todt, D.J. Miller and K.C. Goretta *Physica C* 278 (1997) 192

⁸ K. Ogasawara, N. Sakai and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 688

⁹ N. Pellerin, P. Odier, P. Simon, D. Chateigner 222 (1994) *Physica C* 133.

¹⁰ S. Nicoletti, H. Moriceau, J.C. Villégier, D. Chateigner, B. Bourgeaux, C. Cabanel & J.Y. Laval: 269 (1996) *Physica C* 255.

¹¹ C. Dubourdieu, G. Delabouglise, O. Thomas, J.P. Sénateur, D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, S. Hensen, S. Orbach & G. Muller: Compositional effects on the surface resistance of YBCO thin films deposited by MOCVD. In "Applied Superconductivity", edited by H.C. Freyhardt, DGM, (1993) 1081

¹² M. Pernet, D. Chateigner, P. Germi, C. Dubourdieu, O. Thomas, J.P. Sénateur, D. Chambonnet & C. Belouet: 235-240 (1994) *Physica C*, 627.

¹³ C. Villard, G. Koren, D. Cohen, E. Polturak, B. Thrane & D. Chateigner, 77-18 (1996) *Phys. Rev. Lett.* 3913

¹⁴ D. Chateigner, J. Ricote, X. Chaud, P. Gautier-Picard, E. Beaunon, J.-L. Soubeyroux, C. Leblond & I. Monot: Levitation force to texture correlation in bulk Y-Ba-Cu-O. In "Textures of Materials" (Ed J.A. Szpunar), NRC Research Press, vol. 1(1999) p457-462.

¹⁵ D. Chateigner, P. Germi, M. Ingold, M. Pernet: 185-189 (1991) *Physica C*, 2411

- ¹⁶ D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, J. Bouthegourd, F. Grivon & E. Fries: 235-240 (1994) *Physica C* 453.
- ¹⁷ D. Chateigner, H.-R. Wenk & M. Pernet 30 (1997) *J. Applied Crystallography* 43.
- ¹⁸ D. Chateigner 2004 Combined Analysis, liens : <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>
- ¹⁹ H.R. Wenk, F. Heidelbach, D. Chateigner and F. Zontone, *J. Synchrotron Radiat.* 4 (1997) 95
- ²⁰ B.L. Adams, S. I. Wright and K. Kunze, *Metall. Trans. A* 24 (1993) 819
- ²¹ H.J. Bunge (1982) *Texture Analysis in Materials Science* (London: Butterworths) (1993 Reprint: Göttingen: Cuvillier)
- ²² G. Hammerl, A. Schmehl, R. R. Schulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C.W. Schneider, H. Hilgenkamp, J. Mannhart, *Nature* 407 (2000) 162.
- ²³ J.M.S Skale *Materials Science and Engineering*, R23 (1998) 1
- ²⁴ Z.H. He, Q.D. Su, Y.Y. Luo, M. Zeisberger, W. Gawalek, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 222.
- ²⁵ Y.Nakamura, K. Furuya, T.Izumi, Y.Shiohara, Advances in superconductivity VI, in: Fujita/Shiohara (Eds.), Proceedings of the Sixth International Symposium on Superconductivity (ISS'93) 6 October 1993, Hiroshima ISTECC, vol.2, p.26.
- ²⁶ D. Müller, H. C. Freyhardt, *Physica C* 242 (1995) 283.
- ²⁷ S. Marinel, J. Provost, G. Desgardin, *Physica C* 294 (1998) 129.
- ²⁸ S. Marinel, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin, *Supercond. sci. Technol.* 11 (1998) 563.
- ²⁹ C.P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 31.
- ³⁰ F. Delorme, C. Harnois, I. Monot-Laffez, S. Marinel, *Physica C* 382 (2002) 415.
- ³¹ S. Marinel, G. Desgardin, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1448.
- ³² M. J. Cima, M. C. Flemings, M. A. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody, J. S. Haggerty, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 179
- ³³ E. Guilmeau, S. Lambert, D. Chateigner, J-G. Noudem, B. Ouladiat *Mater. Sci. Eng. B* 104 (2003) 107
- ³⁴ L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk. "MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction." *IUCr: Newsletter of the CPD*, 21, (1999) 14
- ³⁵ S. Matthies, L. Lutterotti and H. -R. Wenk, "Progress in combining Rietveld and QTA Algorithms on Advanced Level", Presented at ICOTOM 11, China, September 1996.
- ³⁶ L. Cont, D. Chateigner, L. Lutterotti, J. Ricote, M. L. Calzada, and J. Mendiola. *Ferroelectrics*, 267 (2002) 323.
- ³⁷ M. Morales, D. Chateigner, L. Lutterotti, and J. Ricote. *Mat. Sci. Forum*, 408-412 (2002) 113.
- ³⁸ C. Leblond-Harnois, I. Monot-Laffez, G. Desgardin *Physica C* 340 (2000) 299.
- ³⁹ S. Marinel, D. Bourgault, O. Belmont, A. Sotelo, G. Desgardin, *Physica C* 315 (1999) 205.
- ⁴⁰ V. Randle and O. Engler (2000) *Introduction to Texture Analysis* (London: Gordon and Breach Science Publishers)
- ⁴¹ D. Dingley *J. Microsc.* 195 (1999) 170
- ⁴² A.J. Schwartz, M. Kuma and B.L. Adams (2000) *Electron Backscattered Diffraction in Materials Science* (New York: Kluwer–Academic)
- ⁴³ D.J. Prior *J. Microsc.* 195 (1999) 217
- ⁴⁴ D. Grossin, D. Chateigner, C. Henrist, R. Cloots, B. Ouladiat (2006) *ILL Highlights* 2005, 9.
- ⁴⁵ J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D.J. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin (1992) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 2nd edn (New York: Plenum)
- ⁴⁶ TSL: OIM DC software user manual, edition (2002), TexSEM Lab Inc., Draper, Utah
- ⁴⁷ A. Koblischka-Veneva and F. Mücklich *Cryst. Eng.* 5(2002) 235
- ⁴⁸ D. Katrakova, M.J. Damgaard and F. Mücklich *Structure* 38 (2001) 20 (Published by Struers)
- ⁴⁹ TSL: Orientation Imaging Microscopy software user manual, edition (2002), TexSEM Lab Inc., Draper, Utah
- ⁵⁰ S. Matthies and G. W. Vinel *Proc. ICOTOM-10; Mater. Sci. Forum* 157–162 (1994) 1641
- ⁵¹ S. Meslin, Thèse de l'université de Caen (2006)

Conclusion Générale

Ce manuscrit rapporte les moyens et les études qui ont été effectuées pour élaborer les céramiques fonctionnelles :

- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$: Manganite à "magnétorésistance colossale".
- BaZrO_3 : matériau diélectrique.
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Cuprates supraconducteurs.

Le procédé de chauffage micro-ondes a été développé et a permis (i) l'élaboration de oxydes réfractaires tels que $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ et BaZrO_3 (température de frittage supérieure à 1600°C) ainsi que (ii) l'obtention de barreaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturés avec les plans cristallographiques (\vec{a}, \vec{b}) parallèles à l'axe du barreau et au plan de l'échantillon.

i) La préparation des d'oxydes réfractaires ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, BaZrO_3) a conduit aux résultats suivants :

La synthèse de la phase $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMO) s'avère possible grâce à l'utilisation du procédé micro-ondes direct avec une cavité TE_{102} . Certes cette synthèse est incomplète à cause de la présence des inclusions amorphes riches en Manganèse. Nous avons envisagé une nouvelle approche en développant le chauffage indirect avec le même mode de résonance et en utilisant un suscepteur en carbure de silicium. Nous avons pu ainsi réaliser en une seule étape, la synthèse et le frittage du composé LSMO (frittage réactif). L'un des avantages principaux de cette méthode est le temps d'élaboration (maximum de quelques heures) comparé à plusieurs jours pour la synthèse et le frittage par la méthode conventionnelle. L'autre point important, concerne la simplicité de la mise en œuvre du chauffage indirect, aucune montée progressive de la puissance n'est requise, l'ajustement de la résonance est facile et rapide car dans ce cas elle dépend faiblement des propriétés de l'échantillon, de son positionnement et de sa translation durant le procédé d'élaboration. Ceci nous a permis d'élaborer avec succès en mode continu de longs barreaux LSMO et cela, sans altérer les propriétés remarquables du matériau à "magnétorésistance colossale". Fort de ces résultats,

nous avons par la suite, utilisé ce procédé pour le frittage d'un matériau isolant : BaZrO_3 . Cette pérovskite appartient à la classe des composés diélectriques qui sont traditionnellement chauffés en micro-ondes selon un mécanisme de pertes diélectriques. Avec ce mécanisme, l'initiation du chauffage est souvent difficile et à haute température, des phénomènes d'emballlement thermique ou de rupture de chauffe peuvent être constatés. En utilisant notre procédé aucun de ces phénomènes n'est apparu et les matériaux ainsi frittés possèdent les propriétés attendues. Pour résumer, on peut noter la rapidité, l'aspect pratique, et économiquement intéressant du procédé micro-ondes tant pour la synthèse que pour le frittage des matériaux inorganiques.

ii) La deuxième partie de ce travail a été consacrée au développement des procédés micro-ondes pour texturer les céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Nous pouvons dresser un bilan qui s'articule autour des deux études principales:

- La première qui est liée au contrôle de l'orientation par substitution de l'yttrium par le calcium. La modification des caractéristiques physico-chimiques de l'interface de croissance en effectuant différents dopages s'est révélée prononcée. Une orientation cristallographique des plans (\vec{a}, \vec{b}) parallèles à l'axe du barreau a été optimisée ouvrant des perspectives très intéressantes quant à la potentialité de tels échantillons en tant qu'amenées de courant.

- La seconde étude concerne le contrôle de l'orientation par fusion de zone assistée par un germe. Les méthodes de fusion de zone – recristallisation et de croissance assistée par germe ont été combinées afin de contrôler l'alignement des plans cristallographiques (\vec{a}, \vec{b}) . L'étude a été réalisée en trois étapes : l'analyse de l'interface germe/échantillon, l'analyse de la texture, puis les mesures de propriétés supraconductrices. L'initiation de la croissance par hétéro-épitaxie (à l'interface) a été révélée par différentes observations. La qualité de la texture est déterminée en croisant les mesures par diffraction de rayon X et de neutrons, d'observations MEB et de cartographies de champ magnétique piégé. Cependant la qualité de la texture des échantillons obtenus est variable et demande une optimisation. Des densités de courant critique de transport de 7000 A.cm^{-2} ont été couramment obtenues, sans destruction systématique des barreaux lors de la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal. Cette méthode, a donc permis de produire d'excellents échantillons respectant les besoins liés à des applications potentielles.

Au cours de ce travail, pour caractériser au mieux la texture, nous avons utilisé et optimisé la technique EBSD (electron back scattering diffraction) sur ce type d'échantillons. Les résultats obtenus ont conduit à de multiples corrélations entre la microstructure, la croissance et la « microtexture » et cela avec une précision remarquable. Nous avons ainsi pu montrer pour la première fois, qu'il est possible de séparer les composantes d'orientation correspondant aux axes \bar{c} et \bar{a}/\bar{b} perpendiculaire à l'axe du barreau avec cette technique. Il faut souligner que la méthode EBSD optimisée dans le cadre de ce travail est relativement peu utilisée pour caractériser les oxydes supraconducteurs, et pourrait être appliquée à l'étude d'autres composés pérovskites.

Les résultats obtenus au cours de ce travail sont encourageants et peuvent encore être optimisés compte tenu du grand nombre de paramètres expérimentaux (puissance de chauffe, contrôle de la température dans la cavité micro-ondes, vitesse de tirage, augmentation de la vitesse de texturation en remplaçant éventuellement l'yttrium par une autre terre rare, etc...) sur lesquels on peut agir.

Les efforts concernant le chauffage micro-ondes peuvent être orientés vers le développement de nouvelles cavités (grandes dimensions) utilisant des fréquences de 950 MHz.

Publications

10. “YBCO superconductor textured by top-seed floating zone using microwave heating”
D. GROSSIN, C. HARNOIS, S. MARINEL, J.G. NOUDEM
(Submitted to *Materials Science & Engineering B*)
9. “Materials Process by Indirect Microwave Heating in a Single-Mode Cavity.”
D. GROSSIN, S. MARINEL, J.G. NOUDEM
(Accepted in *Ceramics International*)
8. “Fast characterisation method for strongly textured domains.”
D. GROSSIN, D. CHATEIGNER, B. OULADDIAF, J.G. NOUDEM, C. HENRIST
(Accepted in *ILL Highlights*)
7. “EBSD study on YBCO textured bulk samples: Correlation between crystal growth and “microtexture”.”
D. GROSSIN, C. HENRIST, J.-Ph. MATHIEU, S. MESLIN, C. HARNOIS, J.G. NOUDEM,
R. CLOOTS, D. CHATEIGNER
Superconducting Science and Technology 19 (2006) 190-199
6. “Shaping and reinforcement of melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors.”
S. MESLIN, C. HARNOIS, C. CHUBILLEAU, D. HORVATH, D. GROSSIN, E. R. SUDDHAKAR et J. G. NOUDEM
Superconducting Science and Technology 19 (2006) S585–S589
5. “Processing of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ by rapid microwave heating.”
D. GROSSIN, S. MARINEL, J.G. NOUDEM
Materials Research Innovations 9 (2005) 467-472
4. “YBCO bulk superconductor, prepared by top-seed floating zone under microwave heating.”
D. GROSSIN, C. HARNOIS, S. MARINEL, J.G. NOUDEM
Journal of European Ceramics Society 25-12 (2005) 2939-2942
3. “Texture of Alumina by neutron diffraction and SEM-EBSD.”
E. GUILMEAU, C. HENRIST, T.S. SUZUKI, Y. SAKKA, D. CHATEIGNER, D.GROSSIN, B. OULADDIAF.
Materials Science Forum Vols. 495-497 (2005) 1395-1400
2. “Crystal growth orientation and microstructure of $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ melt grown bars.”
S. MARINEL, D. GROSSIN, O. PEREZ, F. DELORME, Z. H. HE, C.Y.LU.
Journal of Crystal Growth 277 (2005) 437-444
1. “Synthesis of fine $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Powder by different ways.”
D. GROSSIN, J.G. NOUDEM
Solid State Sciences 6 (2004) 939–944

Communications

EXPOSES ORAUX

6. "Sintering of materials with different physical properties by rapid indirect microwave single-mode cavity process"

D. GROSSIN, S. MARINEL et J.-G. NOUDEM

Sintering'05, Grenoble, France, 29 Août -1 Septembre 2005

5. "Synthèse et frittage de céramiques par chauffage micro-ondes."

D. GROSSIN, S. MARINEL et J.-G. NOUDEM

PMF 2005, Cherbourg, France, 18-20 mai 2005

4. "EBSD study of bulk, textured YBaCuO."

D. GROSSIN, S. MESLIN, C. HENRIST, J.Ph. MATHIEU.

EFFORT Meeting, Liège, Belgique 18-19 Mars 2005

3. "Synthesis and sintering of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ by rapid microwave heating."

D. GROSSIN, S. MARINEL, J.G. NOUDEM

Electroceramics IX, Cherbourg, France, 31 mai – 3 juin 2004

2. "Preparation of YBaCuO by microwave melt textured growth process."

D. GROSSIN, C. HARNOIS, S. MARINEL, S. MESLIN, J.G. NOUDEM.

ASSE2003 Budapest, Hungary, 7-15 Juillet 2003

1. "Preparation of YBaCuO by microwave melt, infiltrated and textured growth process."

D. GROSSIN, S. MARINEL, J.G. NOUDEM.

EFFORT Meeting, Grenoble, France, Avril 2003

POSTERS

3. "Diffraction des électrons retro-diffuses appliquée à YBaCuO"

D. GROSSIN, C. HENRIST, J.-Ph. MATHIEU, S. MESLIN, C. HARNOIS, J.-G. NOUDEM, R. CLOOTS et D. CHATEIGNER.

PMF 2005, Cherbourg, France, 18-20 mai 2005

2. "Texture characterization of non-conductive and superconductor ceramics by EBSD"

C. HENRIST, D. GROSSIN, E. GUILMEAU, D. CHATEIGNER et R. CLOOTS.

BECERS 2004, Belgique, 7 décembre 2004

1. "Synthesis and sintering of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ by rapid microwave heating"

D. GROSSIN, S. MARINEL et J.-G. NOUDEM

Electroceramics IX, Cherbourg, France, 31 mai – 3 juin 2004