



**HAL**  
open science

# Élaboration et comportement magnétique de céramiques YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-delta à grains désorientés

Agnès Dardant

► **To cite this version:**

Agnès Dardant. Élaboration et comportement magnétique de céramiques YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-delta à grains désorientés : influence d'inhomogénéités chimiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10627 . tel-00149138

**HAL Id: tel-00149138**

**<https://theses.hal.science/tel-00149138>**

Submitted on 24 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.

N° d'ordre : 1389

# THESE

PRESENTÉE À

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

Par **Agnès DARDANT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

---

**ELABORATION ET COMPORTEMENT MAGNETIQUE DE  
CERAMIQUES  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  A GRAINS DESORIENTES :  
INFLUENCE D'INHOMOGENEITES CHIMIQUES**

---

Soutenue le 20 décembre 1995

Après avis de MM. J.P. BONNET  
J. ROUQUEROL

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU  
S. FLANDROIS  
J. P. BONNET  
J.M. HEINTZ  
J. ROUQUEROL  
R. TOURNIER

Professeur  
Directeur de recherche  
Professeur  
Chargé de recherche  
Directeur de recherche  
Directeur de recherche

Président  
Rapporteur  
Examineurs



*A tous ceux qui m'ont soutenue et aidée, je ne dirai qu'un seul mot : merci.*

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE ..... 1

### CHAPITRE I: ..... 7 Généralités

I-1- DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE .....	9
I-2- DE LA PHASE AU MATERIAU .....	11
I-2-1- Potentialité en terme de densité de courant critique .....	11
I-2-2- Le matériau idéal et ses limitations .....	12
I-3- LA DESORIENTATION DES JOINTS DE GRAINS .....	13
I-4- LA PRESENCE D'INHOMOGENEITES CHIMIQUES .....	15

### CHAPITRE II: ..... 17

#### De la dégradation à la régénération d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : Analyse, caractérisation et frittage

INTRODUCTION .....	19
II-1- BIBLIOGRAPHIE .....	20
II-1-1- Les diagrammes de phase dans le système $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$ .....	20
II-1-1-1- <u>Le système <math>\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO}</math></u> .....	20
II-1-1-2- <u>Le système <math>\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}</math></u> .....	20
II-1-1-3- <u>Le système <math>\text{BaO} - \text{CuO}</math></u> .....	20
II-1-1-4- <u>Le système <math>\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}</math></u> .....	21
II-1-1-5- <u>Conclusions</u> .....	23

II-1-2- Décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $P_{\text{O}_2} \leq 0,1 \text{ MPa}$ .....	25
II-1-2-1- <u>Décomposition d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> pour <math>P_{\text{O}_2} \geq 10^{-4} \text{ MPa}</math></u> .....	26
II-1-2-2- <u>Décomposition d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> pour <math>P_{\text{O}_2} &lt; 10^{-4} \text{ MPa}</math></u> .....	27
II-1-2-3- <u>Conclusions</u> .....	27
II-1-3- La non stoechiométrie dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	28
II-1-4- Dégradation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par l'action des agents atmosphériques ...	32
II-1-5- Réactivité d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vis à vis du $\text{CO}_2$ .....	33
II-1-5-1- <u>La contamination par le carbone</u> .....	33
II-1-5-2- <u>Stabilité d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> sous pression partielle de <math>\text{CO}_2</math></u> .....	34
II-1-5-3- <u>Les oxycarbonates</u> .....	36
II-2- ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE POUDRE D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ DECOMPOSEE .....	38
II-2-1- Caractéristiques de la poudre .....	38
II-2-2- Evolution thermique de la poudre brute sous flux d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ ) .....	39
II-2-2-1- <u>Analyses thermiques et analyse des gaz émis</u> .....	39
II-2-2-2- <u>Analyses par diffraction des rayons X</u> .....	43
II-2-3- Evolution thermique de la poudre brute sous air ( $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}$ ) ..	45
II-2-3-1- <u>Analyses thermiques et analyse des gaz émis</u> .....	45
II-2-3-2- <u>Analyses par diffraction des rayons X</u> .....	47
II-2-4- Evolution thermique de la poudre brute sous hélium ( $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-4} \text{ MPa}$ ) ..	49
II-2-5- Conditions optimales de régénération d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ décomposée .....	50
II-3- ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE POUDRE D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ REGENEREES .....	52
II-3-1- Caractéristiques de la poudre .....	52
II-3-2- Analyses thermogravimétriques sous flux d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ ) ...	53
II-4- ANALYSES DE CERAMIQUES ISSUES DES POUDRES BRUTES ET REGENEREES .....	55
II-4-1- Frittage et évolution microstructurale .....	55
II-4-1-1- <u>Analyses dilatométriques</u> .....	55
II-4-1-2- <u>Evolution microstructurale</u> .....	59
II-4-2- Composition cationique .....	64
II-4-2-1- <u>Composition cationique à l'intérieur des grains</u> .....	64
II-4-2-2- <u>Composition cationique le long de sections polies de céramiques</u> ...	67

<b>II-4-3- Composition anionique : détermination des taux de carbone et d'oxygène</b> .....	67
II-5-3-1- <u>Détermination de la composition locale par analyse nucléaire</u> .....	67
II-5-3-2- <u>Détermination des taux de carbone et d'oxygène</u> .....	68
<b>II-4-4- Comportement magnétique</b> .....	70
<b>CONCLUSIONS</b> .....	72

**CHAPITRE III :** ..... 75  
**Synthèse de poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

<b>INTRODUCTION</b> .....	77
<b>III-1- LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE</b> .....	78
<b>III-1-1- Les réactions à l'état solide</b> .....	78
<b>III-1-2- Les voies sol-gel</b> .....	79
III-1-2-1- <u>Les différentes méthodes de synthèse</u> .....	79
III-1-2-2- <u>Essais de synthèse d'une poudre d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> par voie sol-gel</u> ..	79
<b>III-1-3- Les méthodes SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis)</b> .....	81
<b>III-1-4- Effet du broyage mécanique sur <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math></b> .....	82
<b>III-1-5- Choix d'une méthode de synthèse</b> .....	82
<b>III-2- SYNTHÈSE D'UNE POUDRE D'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> : VOIE OXY-NITRATE</b> .....	83
<b>III-2-1- Procédure expérimentale</b> .....	83
<b>III-2-2- Cycles thermiques sous flux d'oxygène (<math>P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}</math>)</b> .....	84
III-2-2-1- <u>Expérimentations non isothermes</u> .....	84
III-2-2-2- <u>Expérimentations isothermes</u> .....	87
III-2-2-3- <u>Effet d'un palier intermédiaire à 600°C</u> .....	90
III-2-2-4- <u>Bilan</u> .....	91
<b>III-2-3- Cycles thermiques sous flux d'argon (<math>P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ MPa}</math>)</b> .....	92
III-2-3-1- <u>Expérimentations non isothermes</u> .....	92
III-2-3-2- <u>Influence d'un palier intermédiaire</u> .....	95
III-2-3-3- <u>Influence de la durée des paliers</u> .....	97
III-2-3-4- <u>Influence d'un broyage intermédiaire</u> .....	98
III-2-3-5- <u>Bilan : réalisation d'un précurseur sous flux d'argon</u> .....	99

III-2-4- Calcinations du précurseur (Y, Ba, Cu) sous flux d'oxygène ( $P_{O_2} = 0,1$ MPa) .....	100
III-2-4-1- <u>Influence de la vitesse de montée en température</u> .....	101
III-2-4-2- <u>Influence d'un broyage intermédiaire</u> .....	101
III-2-4-3- <u>Influence de la durée du palier</u> .....	101
III-2-5- Bilan : mode opératoire de la synthèse voie oxy-nitrate .....	102
<b>III-3- ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE POUDRE D'<math>YBa_2Cu_3O_{7-8}</math> SYNTHETISEE PAR LA VOIE OXY-NITRATE</b> .....	102
III-3-1- Caractéristiques de la poudre .....	102
III-3-2- Analyses thermiques de la poudre voie oxy-nitrate sous flux d'oxygène ( $P_{O_2} = 0,1$ MPa) .....	104
<b>III-4- DENSIFICATION DE CERAMIQUES ISSUES DE POUDRES VOIE OXY-NITRATE ET DE POUDRES REGENEREES</b> .....	108
<b>CONCLUSIONS</b> .....	112
 <b><u>CHAPITRE IV :</u></b> .....	
<b>Etude des jonctions faibles en relation avec l'oxygène</b>	
<b>INTRODUCTION</b> .....	117
<b>IV-1- CARACTERISTIQUES MAGNETIQUES DES SUPRACONDUCTEURS</b> .....	118
IV-1-1- Caractéristiques intrinsèques .....	118
IV-1-2- Les jonctions faibles dans les céramiques supraconductrices .....	119
IV-1-3- Les jonctions faibles à travers les mesures magnétiques .....	119
IV-1-3-1- <u>Mise en évidence</u> .....	119
IV-1-3-2- <u>Les mesures de susceptibilité alternative en champ magnétique faible</u> .....	122
IV-1-4- Protocole expérimental des mesures de susceptibilité alternative .....	123
<b>IV-2- ETUDE DES JONCTIONS FAIBLES DE LA SURFACE AU COEUR DE LA CERAMIQUE</b> .....	123



<b>IV-3- ETUDE DES JONCTIONS FAIBLES EN FONCTION DE LA STOECHIOMETRIE EN OXYGENE</b> .....	125
<b>IV-3-1- Etude des céramiques issues de la poudre régénérée</b> .....	125
IV-3-1-1- <u>Protocole expérimental et détermination du taux d'oxygène</u> .....	126
IV-3-1-2- <u>Evolution de la susceptibilité alternative en fonction du champ à température fixe</u> .....	129
IV-3-1-3- <u>Evolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température à champ fixe</u> .....	131
<b>IV-3-2- Etude des céramiques issues de la poudre voie oxy-nitrate</b> .....	136
IV-3-2-1- <u>Evolution de la susceptibilité alternative en fonction du champ à température fixe</u> .....	136
IV-3-2-2- <u>Evolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température à champ fixe</u> .....	138
<b>CONCLUSIONS</b> .....	142

## **CHAPITRE V :** .....

### **L'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée**

<b>INTRODUCTION</b> .....	145
<b>V-1- L'ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE TRANSFORMATION CONTROLEE (ATVC)</b> .....	146
V-1-1- Principe général de la méthode .....	146
V-1-2- Description de l'appareil d'ATVC utilisé .....	147
V-1-3- Interprétation des thermogrammes d'ATVC .....	148
<b>V-2- ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU MELANGE (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuO) PAR ATVC</b> .....	150
V-2-1- Etude analytique .....	150
V-2-2- Influence de la vitesse de réaction sur les courbes T = f(t) obtenues en ATVC .....	154
V-2-3- Détermination de l'énergie d'activation de l'étape de dénitruration dans le mélange (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuO) .....	156
V-2-4- Conclusions .....	160

<b>V-3- ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE TRANSFORMATION CONTROLEE D'UNE POUDRE D'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> SYNTHETISEE PAR LA VOIE OXY-NITRATE</b>	161
<b>V-3-1- Présentation générale de l'évolution thermique d'une poudre         d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> voie oxy-nitrate</b>	161
<b>V-3-2- Analyse de la phase gazeuse produite lors de l'ATVC d'une poudre         d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> voie oxy-nitrate</b>	162
<b>V-3-3- Discussion du comportement thermique de la poudre d'<math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math>         voie oxy-nitrate sous <math>P = 4,5.10^{-7}</math> MPa</b>	164
<b>V-3-4- Conclusions</b>	166
<b>CONCLUSIONS</b>	167

**CONCLUSIONS GENERALES** .....169

<u>Annexe 1</u> : Techniques de caractérisation	177
<u>Annexe 2</u> : Dosage chimique par le sel de Mohr	179
<u>Références bibliographiques</u>	181

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

L'histoire de la supraconductivité commence en 1911, à Leiden, aux Pays-Bas. Les scientifiques de l'époque savaient que les métaux ont une résistivité qui décroît de façon pratiquement linéaire avec la température jusque vers une vingtaine de kelvins. Mais que devenait cette résistivité à l'approche du zéro absolu ? Tout d'abord, Kamerlingh Onnes réussit à amener l'hélium en dessous de son point de liquéfaction. Ensuite, il (ou plutôt comme le dit la "petite" histoire, son assistant) s'aperçut qu'en refroidissant du mercure à une température de 4,2 K un phénomène nouveau et complètement inattendu apparaissait. Le mercure passait brusquement dans un état où il n'offrait plus aucune résistance au passage du courant électrique. Kamerlingh Onnes venait de découvrir le "mouvement perpétuel" et le baptisa "supraconductivité".

Jusqu'en 1986, la quête de nouveaux supraconducteurs, métaux, composés intermétalliques ou phases de Chevrel n'avait fait progresser les températures critiques que d'une vingtaine de kelvins. Cette année là, en explorant une nouvelle famille de composés, les oxydes à valence mixte du cuivre, Bednorz et Müller provoquèrent un spectaculaire "bond en avant" des températures critiques. Dans les mois qui suivirent, la découverte de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de sa température critique de 92 K ouvrait enfin la porte à des applications à la température de l'azote liquide. Cette découverte suscita immédiatement l'engouement des communautés scientifiques et industrielles. La recherche de nouvelles phases supraconductrices toujours dans la famille des oxydes (phases au bismuth, au thallium ou au mercure) a fait progresser les températures critiques de quelques degrés mais, à ce jour, le "mur" de la température ambiante n'a toujours pas été franchi. Parallèlement, l'effort était porté sur l'obtention de fortes densités de courant critique  $J_c$  susceptibles de justifier des applications jugées naguère trop coûteuses ou techniquement impossibles : générateurs, moteurs, systèmes de stockage d'énergie, création de champs magnétiques intenses, applications biomédicales... Il ne faut bien entendu pas oublier toutes les études théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes responsables du phénomène de supraconduction qui n'ont cessé d'être depuis sa découverte.

Toutefois, le passage de la découverte d'une structure ou d'une phase à l'élaboration d'un matériau pur et reproductible, même au niveau du laboratoire, pose de nombreux problèmes et il est difficile d'envisager à court terme des applications spectaculaires des oxydes supraconducteurs à température critique élevée. Des recherches pour maîtriser les matériaux quant à leur composition, leur microstructure et leur mise en oeuvre sous forme de céramiques, de fils ou de rubans sont encore nécessaires.

S'il est admis que les limitations en transport de courant des céramiques massives sont en grande partie liées à la désorientation cristallographique des joints de grain, la complexité du système chimique Y-Ba-Cu-O joue également un rôle important dans ces limitations et n'est pas un paramètre à négliger. Notre travail s'inscrit directement dans ce contexte\*. En fait, notre

étude consiste à déterminer jusqu'à quel niveau les limitations en transport de courant dans des céramiques à petits grains désorientés dépendent de la chimie du procédé d'élaboration de ces céramiques. Il s'agira d'établir les corrélations pouvant exister, d'une part, entre l'homogénéité chimique de poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et la microstructure des céramiques résultant de ces poudres et, d'autre part, d'étudier le comportement magnétique en champ faible de ces matériaux.

Il existe un grand nombre d'études sur les céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (l'aspect frittage basse température ayant été toutefois moins étudié) mais la plupart de ces travaux n'abordent pas dans sa globalité le problème de transfert de propriétés de la phase au matériau. Nous avons cherché, pour notre part, à prendre en compte la complexité du système en tentant de maîtriser de manière stricte toutes les étapes du procédé d'élaboration de céramiques "propres".

Ainsi, ce manuscrit s'organise comme suit :

- Un premier chapitre permet de positionner l'intérêt du sujet dans un contexte général.
- Le deuxième chapitre a pour objet d'établir les corrélations entre les caractéristiques chimiques d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et la microstructure des céramiques à grains désorientés résultantes. Il s'agit, tout d'abord, de la caractérisation fine d'une poudre commerciale partiellement dégradée en milieu atmosphérique et de sa possible régénération par un traitement thermique. L'effort s'est ensuite porté sur deux points : l'influence de la pureté chimique en terme de phases secondaires et l'influence des carbonates résiduels sur la densification et la microstructure des céramiques.
- De manière à maîtriser l'élaboration des céramiques, il semblait indispensable de pouvoir contrôler l'élaboration du matériau de la synthèse de la poudre jusqu'au frittage de la céramique. Nous avons donc développé une nouvelle méthode de synthèse de poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Le mode opératoire de cette voie de synthèse ne mettant pas en jeu de groupements susceptibles de s'éliminer sous forme de carbonates et la validité de ce procédé en terme de céramiques "propres" seront exposés au chapitre III.
- L'avant dernier chapitre est consacré à l'étude du comportement magnétique de céramiques issues des deux types de poudres considérées précédemment. Nous nous sommes attachés à déterminer le comportement de type granulaire lié à la présence de "jonctions faibles" dans ce type de matériau au travers d'un paramètre : l'oxygène.

- Enfin, le dernier chapitre présente une technique originale : "l'Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée", très performante dans l'étude de la décomposition des solides. Elle n'a jamais été mise en oeuvre pour le système Y-Ba-Cu-O. Nous l'avons appliquée d'une part, à la synthèse de poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et d'autre part, à l'étude de l'évolution thermique d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . La réflexion issue de cette étude nous a montré la voie pour l'obtention d'une poudre pure et reproductible.

---

\* Cette thèse est une contribution au thème de recherche "Céramiques propres" du Contrat de Recherche et de Programme du CNRS intitulé "Supraconducteurs à température critique élevée". Elle a bénéficié des collaborations entre les différents laboratoires et du soutien financier du CNRS et des partenaires industriels Alstom Alcatel Recherche et EDF. Nous les remercions pour cet effort.

*CHAPITRE I :*

*Généralités*

## I-1- DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE

La structure du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  peut être décrite comme celle d'une pérovskite déficiente en oxygène. Par élimination des atomes d'oxygène du réseau idéal de la pérovskite, on obtient le composé le plus riche en oxygène  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Figure I-1).

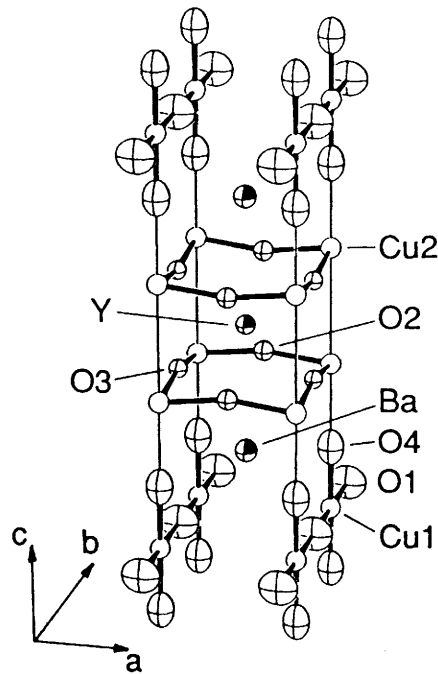


Figure I-1 : Structure de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

La maille élémentaire de celui-ci peut-être décrite schématiquement par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe  $[001]$  noté  $c$  :

- Une couche Cu1-O1 qui présente par rapport à la pérovskite de départ deux lacunes d'oxygène. L'atome de cuivre Cu1 possède une coordinence 4, plan carré et forme des chaînes Cu-O le long de l'axe  $b$  de la maille.

- Une couche Ba-O4.

- Un plan de composition fixe  $\text{CuO}_2$  où le cuivre Cu2 est en coordinence 5.

- Une couche Y qui possède 4 lacunes en oxygène.

La suite de la maille est symétrique par rapport à cette couche d'ions yttrium.

La structure mais aussi les propriétés physiques des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dépendent étroitement du taux de lacunes  $\delta$  en oxygène. Les phases sont supraconductrices pour  $0 \leq \delta \leq 0,6$ . Elles deviennent semi-conductrices pour  $0,6 < \delta \leq 1$ . Sous l'effet d'une élévation de



température ou d'une diminution de pression partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ), le composé perd de l'oxygène [Lindemer 89]. La composition peut ainsi varier de  $YBa_2Cu_3O_7$  à  $YBa_2Cu_3O_6$ .

Les variations des paramètres de maille avec la stoechiométrie en oxygène sont représentées figure I-2. Le système cristallin de la phase de composition  $YBa_2Cu_3O_7$  est orthorhombique (Pmmm) et la maille élémentaire a pour paramètres  $a=3,818 \text{ \AA}$ ,  $b=3,885 \text{ \AA}$  et  $c=11,68 \text{ \AA}$  à température ambiante. La symétrie du composé  $YBa_2Cu_3O_6$  est quadratique (P4/mmm) et la maille élémentaire a pour paramètres  $a = 3,858 \text{ \AA}$  et  $c = 11,84 \text{ \AA}$  à température ambiante. L'introduction progressive d'oxygène dans le composé quadratique provoque l'apparition de l'orthorhombicité pour  $\delta \leq 0,6$ . Les directions  $[100]$  et  $[010]$  étant équivalentes dans la structure quadratique, la nucléation de la phase orthorhombique conduit à la formation de macles. La modification de la pression partielle d'oxygène affecte la température à laquelle se produit le changement structural quadratique-orthorhombique. Elle se produit à une température d'autant plus élevée que la  $P_{O_2}$  est grande.

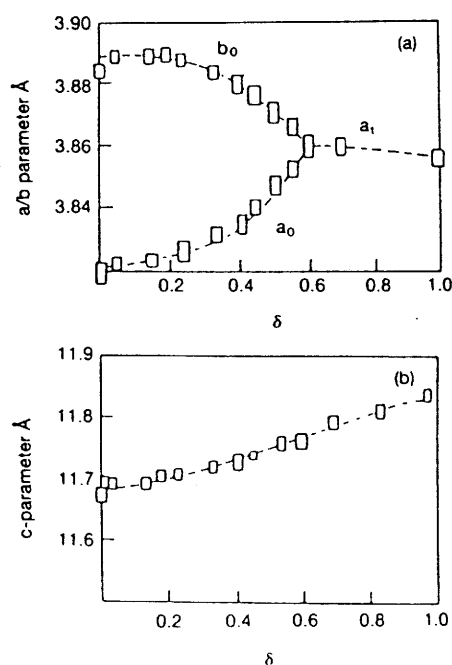


Figure I-2 : Variation des paramètres de maille de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  avec  $\delta$  [Rao 93].

La teneur en oxygène  $\delta$  a aussi une forte influence sur la température de transition supraconductrice  $T_c$  (Figure I-3). Elle montre que  $T_c$  est pratiquement constant ( $\sim 92$  K) pour  $\delta \leq 0,2$ . La courbe présente un deuxième plateau à 60 K pour  $\delta = 0,4-0,5$ . Il serait lié à l'apparition d'une surstructure de paramètre de maille  $2 \times a$  : une chaîne de plans carrés sur 2 est absente selon la direction  $[010]$  (Figure I-4).

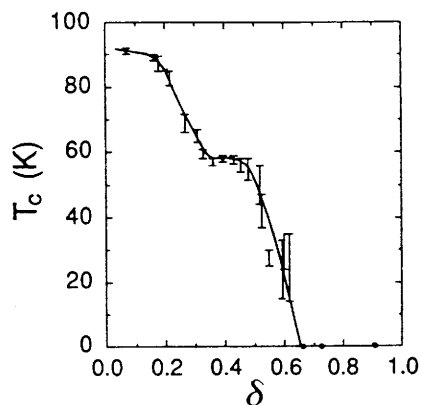


Figure I-3 : Variation de  $T_c$  en fonction de  $\delta$  [Cava 90].

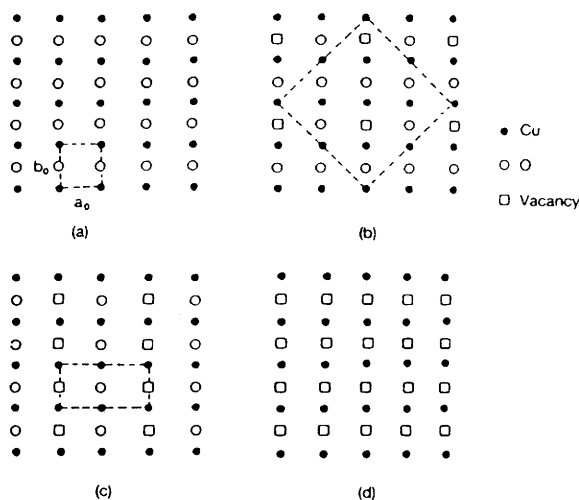


Figure I-4 : Structure des plans (a, b) pour  $\delta = 0$  (a),  $\delta = 0,25$  (b),  $\delta = 0,5$  (c),  $\delta = 1$  (d) [Rao 93].

## I-2-DE LA PHASE AU MATERIAU

### I-2-1-Potentialité en terme de densité de courant critique

Bien que des mesures de densité de courant critique ( $J_c$ ) de l'ordre de  $10^6$  A.cm<sup>-2</sup> à 77 K aient pu être obtenues sur des couches minces épitaxiées, ces valeurs n'excèdent actuellement pas 1500 A.cm<sup>-2</sup> pour des céramiques massives d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  frittées à basses températures (température de frittage  $\leq$  température de fusion du composé). Ce type de matériau est, de plus, fortement sensible à l'application de champs magnétiques même faibles.

Pour remédier à ce problème, une des solutions a été de réaliser des matériaux texturés. Il s'agit dans ce cas de faire croître les grains dans une direction cristallographique privilégiée (idéalement les plans supraconducteurs (a, b), les axes  $[001]$  étant tous parallèles entre eux). L'amélioration en terme de  $J_c$  est notable puisque des valeurs de 19000 A.cm<sup>-2</sup> sont obtenues à 77 K sous une induction magnétique de 20 T [Barbut 93].

### I-2-2- Le matériau idéal et ses limitations

En dépit des fortes densités de courant critique obtenus dans les matériaux texturés, ceux-ci ne sont pas encore à même de présenter un intérêt réel en terme d'applications. En effet, ils nécessitent des temps d'élaboration très longs, des équipements parfois délicats à mettre en oeuvre. De plus, il est encore difficile de maintenir une texturation correcte sur de grandes dimensions.

Du point de vu du coût énergétique, l'utilisation des céramiques à petits grains désorientés (frittage en phase solide à basse température) est une alternative intéressante. Le choix de ce domaine de température est délibéré puisqu'il pourrait conduire à l'obtention d'une microstructure idéale : céramiques denses et homogènes, à petits grains ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) de façon à limiter la microfissuration du matériau au refroidissement, à porosité interconnectée pour une bonne élimination des espèces carbonatées et pour favoriser l'oxydation du matériau [Clarke 89]. Toutefois, nous avons pu voir au paragraphe précédent que ces céramiques présentent des valeurs de courant critique trop faibles.

Cette limitation peut provenir de plusieurs facteurs :

- Il existe une anisotropie de 10 entre la valeur du courant critique mesuré dans les plans supraconducteurs (a, b) et la valeur du courant critique mesuré dans la direction perpendiculaire à ces plans [Dinger 87].

- Il est reconnu que ce type de matériau présente un comportement de type granulaire avec des couplages entre grains qui peuvent être faibles. Ces joints de grains agiraient comme des jonctions Josephson, c'est à dire des jonctions supraconducteur-isolant-supraconducteur. Le comportement de type "jonction faible" ou "jonction forte" semble être très dépendant de l'angle de désorientation entre deux grains.

- La chimie est aussi une variable importante du fait de sa complexité; nous sommes en présence d'un système à trois cations (Y, Ba, Cu) et un anion (O). Des zones du matériau mal oxygénées, des zones présentant des désordres cationiques, des phases intergranulaires peuvent donc également jouer ce rôle de limitation de transfert de courant.

### I-3- LA DESORIENTATION DES JOINTS DE GRAINS

Parmi les premiers travaux concernant l'étude des densités de courant critique au travers de joints de grains, nous pouvons citer les travaux de Dimos [Dimos 88].

Les matériaux étudiés sont en fait des films minces épitaxiés sur des bicristaux de  $\text{SrTiO}_3$  dont les axes [001] sont faiblement désorientés ( $\sim 3^\circ$ ). Les joints de grains observés en microscopie électronique en transmission (MET) sont "propres", c'est à dire exempts de phases secondaires. Par des mesures de courant direct à 5 K et à 77 K en champ nul, ils identifient deux types de comportement (Figure I-5) :

a- Les jonctions qui ont de faibles angles de désorientation ( $< 10^\circ$ ) ont peu d'effet sur la valeur de  $J_c$ .

b- Les jonctions dont l'angle de désorientation est  $\geq 10^\circ$  diminuent fortement les valeurs de  $J_c$ , d'un facteur 50, et se comportent comme des jonctions Josephson.

Cette réduction de  $J_c$  est attribuée à la présence de dislocations aux joints de grains.

Ces résultats suggèrent qu'il est nécessaire d'obtenir un fort degré de texture à la fois dans le plan normal et dans le plan basal pour obtenir de fortes densités de courant critique dans des échantillons polycristallins. Toutes applications en transport de courant pour des céramiques à grains désorientés semblaient donc impossibles.

En 1990, des travaux sur des bicristaux obtenus par croissance de flux montrent que toutes les jonctions à fort angle de désorientation ne se comportent pas comme des jonctions faibles et peuvent transporter des courants significatifs à 77 K en champs forts [Babcock 90]. En effet, des bicristaux désorientés de  $\theta < 14^\circ$  présentent des courbes  $J_c$ -H identiques à celle d'un monocristal jusqu'à  $H = 7$  T. Plus surprenant, c'est également le cas pour un bicristal dont les plans (a, b) sont désorientés à  $90^\circ$ , ce qui constitue a priori le cas le plus défavorable (Figure II-6) !

Ces bicristaux auraient en fait tendance à adopter des configurations dans lesquelles les joints de grains ont une énergie faible, contrairement à des joints de grains dont la désorientation est prédéterminée par un substrat. Ces joints de grains correspondraient à des angles de coïncidence entre réseaux cristallins.

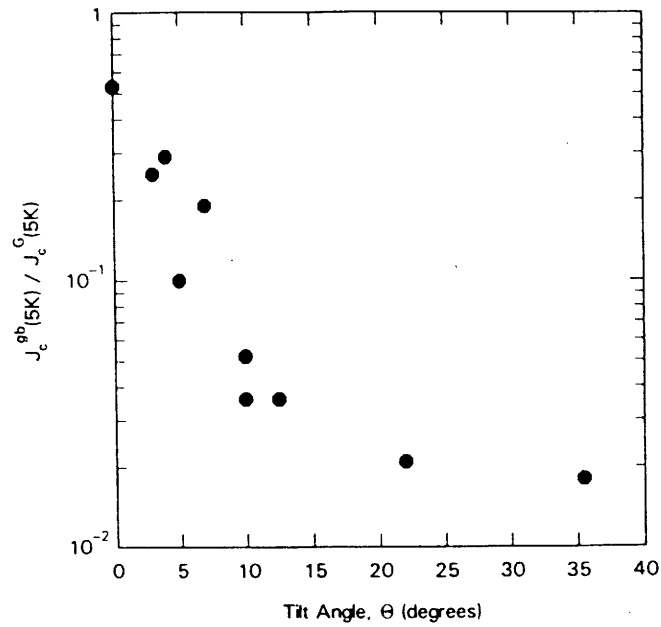


Figure I-5 : Rapport de la densité de courant critique mesurée au travers de joints de grains sur la densité de courant critique du grain en fonction de l'angle de désorientation entre grains [Dimos 88].

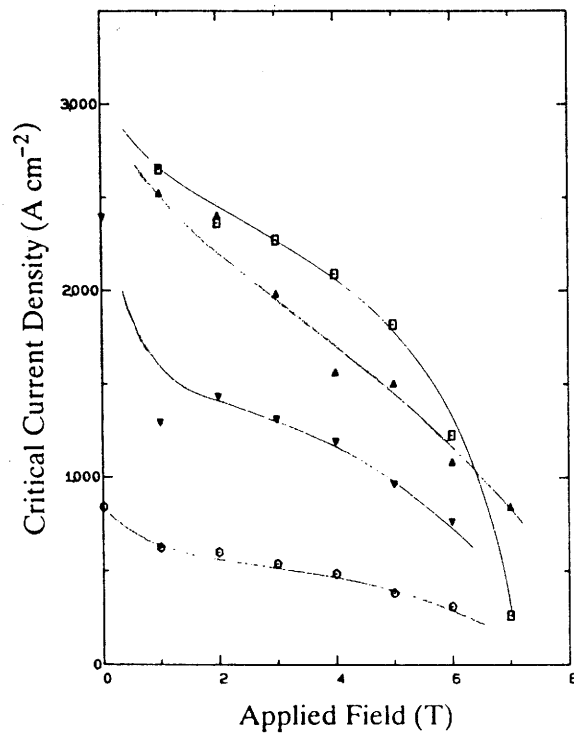


Figure I-6 : Variation de  $J_c$  en fonction du champ appliqué avec  $H // c$  pour un angle de désorientation de :  $90^\circ$  (▼),  $3^\circ$  (◻),  $14^\circ$  (○), monocristal (▲) [Babcock 90].

#### I-4- LA PRESENCE D'INHOMOGENEITES CHIMIQUES

Une des méthodes de fabrication les plus utilisées pour synthétiser  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  consiste à mélanger et à calciner des poudres d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de  $\text{CuO}$  et de  $\text{BaCO}_3$ .

De nombreux types de matériaux obtenus par cette méthode ont été étudiés ces dernières années : céramiques granulaires, céramiques texturées sous champ magnétique et couches minces. Par exemple, les résultats de Tkaczyk et al. indiquent que l'alignement des axes  $c$  des grains n'est pas suffisant pour remédier aux problèmes des jonctions faibles [Tkaczyk 90, 92]. Un effet dramatique de la présence d'impuretés sur les propriétés supraconductrices est noté, en particulier la présence de  $\text{BaCO}_3$  qui forme une couche isolante à la surface des grains et de phases Ba-Cu-O à bas point de fusion aux joints de grains.

Ce rapide résumé suggère qu'il est possible d'obtenir de fortes densités de courants critiques dans des céramiques massives à condition que les matériaux soient "propres" : exempts de phases intergranulaires, de carbonates...

## *CHAPITRE II :*

*De la dégradation à la  
régénération d'une poudre  
d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  :  
Analyse, caractérisation  
et frittage*

## INTRODUCTION

Les études menées sur les céramiques supraconductrices à température critique élevée ont montré que les propriétés supraconductrices dépendaient fortement de leur microstructure (angle de désorientation entre grains). Mais la "qualité" de la poudre (pureté chimique et stoechiométrie) ne semble pas être un paramètre à négliger. Ainsi, ce chapitre a pour objet d'établir des **corrélations entre les caractéristiques chimiques d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et la microstructure des céramiques à grains désorientés** obtenues par frittage basse température ( $T \leq 950^\circ\text{C}$ ).

Il existe un grand nombre de publications concernant la stabilité chimique de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Il nous semblait donc indispensable, dans un premier temps, de faire une synthèse bibliographique de ces travaux. Nous nous sommes essentiellement attachés à deux aspects : la stabilité thermodynamique par la connaissance des diagrammes de phase sous différentes pressions partielles d'oxygène ( $P_{\text{O}_2}$ ) et les interactions de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  avec l'oxygène, les agents atmosphériques et le dioxyde de carbone.

Par la suite, notre travail a porté sur la **caractérisation fine d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  partiellement dégradée en milieu atmosphérique et sa possible régénération par un traitement thermique**.

Enfin, l'**étude de la densification des poudres** présentant différents états de dégradation et l'**analyse de la microstructure des céramiques** résultantes qui doivent nous permettre d'établir les corrélations souhaitées, sont présentées.



## II-1- BIBLIOGRAPHIE

### II-1-1- Les diagrammes de phase dans le système $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$

#### II-1-1-1- Le système $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$

Quatre composés existent :  $\text{Y}_2\text{BaO}_4$ ,  $\text{Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  et  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$  [Kwestroo 74, Phase Diagrams 81]. Ces composés sont très peu cités dans la littérature. Nous ne les avons jamais observés dans les conditions de calcination propres à notre étude.

#### II-1-1-2- Le système $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$

Il contiendrait trois composés dont le plus connu est  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Il cristallise dans le système orthorhombique avec pour paramètres de maille  $a = 10,799 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,496 \text{ \AA}$  et  $c = 12,456 \text{ \AA}$ .

Sous pression partielle d'oxygène ( $P_{\text{O}_2}$ ) égale à 0,1 MPa (soit 1 bar ou 1 atm), il existe un eutectique  $\text{CuO}/\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/\text{liquide}$  à  $1075^\circ\text{C}$ .  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  présente une fusion péritectique, non congruente à  $1180^\circ\text{C}$  pour donner  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{liquide}$ . Sous  $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}$  (soit 0,21 bar ou 0,21 atm),  $\text{Cu}_2\text{O}$  devient plus stable que  $\text{CuO}$  au dessus de  $1025^\circ\text{C}$  et les points eutectiques et péritectiques sont déplacés à  $1057^\circ\text{C}$  et  $1129^\circ\text{C}$  respectivement [Lee 91].

Deux autres composés ont été rapportés :  $\text{YCuO}_2$  [Ishiguro 83] et  $\text{YCuO}_3$  [Arjomand 75]. Ces deux derniers sont peu cités dans la littérature. Nous ne les avons jamais obtenus.

#### II-1-1-3- Le système $\text{BaO} - \text{CuO}$

Plusieurs composés ont pu être synthétisés. Le plus connu est  $\text{BaCuO}_2$  qui cristallise dans le système cubique avec pour paramètre de maille  $a = 18,285 \text{ \AA}$ . La température de fusion de  $\text{BaCuO}_2$  est de  $1016^\circ\text{C}$ .  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  est susceptible de se former à hautes températures sous argon.

La température et la composition du liquide eutectique entre  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  ont été rapportées par de nombreux auteurs [Roth 87, Nevriya 88, Lay 90]. Sous  $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}$ , elles sont de  $900^\circ\text{C}$  et 0,38 mole de  $\text{BaO}$  pour Roth et al. et de  $905^\circ\text{C}$  et 0,3 mole de  $\text{BaO}$  pour Lay et al. Sous  $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ , Nevriya et al. donnent  $926^\circ\text{C}$  et 0,28 mole de  $\text{BaO}$  tandis que Lay donnent  $930^\circ\text{C}$ .

$Ba_2Cu_{3+x}$  peut être produit à partir d'un mélange de  $BaO_2$  et de  $CuO$  à  $900^\circ C$  sous  $O_2$ .  $Ba_2Cu_{3+x}$  n'est plus stable pour des températures supérieures à  $950^\circ C$  [De Leeuw 88].

Des composés de type  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  ont pu être synthétisés en absence de  $CO_2$  et sous une forte pression d'oxygène [Thompson 89]. Le mélange de départ est soit  $BaO_2/CuO$ , soit  $BaCuO_2/CuO$  et la température de réaction est de  $680^\circ C$ .  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  se décomposerait en  $BaCuO_2 + CuO$  à  $800^\circ C$  à l'air. C'est un composé dans lequel il existe une valence mixte du cuivre : formellement un " $Cu^{2+}$ " pour deux " $Cu^{3+}$ " en  $O_6$ . L'existence de cette phase est controversée. Mashida et al. ont étudié le même système [Mashida 91]. Ils n'ont jamais noté la présence de  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$ . Par contre, lorsqu'ils partent d'un mélange  $Ba(NO_3)_2/Cu(NO_3)_2$  un composé  $BaCuO_{2,5}$  dans lequel tous les ions cuivre posséderait une valence formelle de 3 est obtenu. La synthèse s'effectue à  $650^\circ C$  à l'air. Entre  $700$  et  $760^\circ C$ , la phase se décompose en  $BaCuO_2$ .  $BaCuO_{2,5}$  ne se forme pas lorsque le mélange de départ contient des composés carbonatés. La formation de  $BaCuO_{2,5}$  serait favorisée par la présence d'un oxydant fort, par exemple  $NO_2$  lors d'une décomposition de nitrates.

Il semble que l'existence de ces phases est très fortement liée d'une part aux précurseurs utilisés et d'autre part à l'atmosphère de calcination. Nous avons rencontré ces composés lors de notre synthèse mixte oxy-nitrate présentée au chapitre III.

#### II-1-1-4- Le système $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - CuO$

Quatre composés définis dont trois sont supraconducteurs sont généralement cités :  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+\delta}$  [Kaldis 90]. La phase  $Y_2BaCuO_5$  n'est pas supraconductrice et est plus communément appelée "phase verte" de part sa couleur. Le diagramme pseudo ternaire  $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - CuO$  est représenté figure II-1. La localisation des différents composés dont nous avons cité l'existence y est indiquée.

Le tableau II-1 rappelle l'ensemble des points invariants en température dans ce diagramme pseudo ternaire sous différentes  $P_{O_2}$  ainsi que les réactions correspondantes. Les notations e, p et m indiquent respectivement un point eutectique, un point péritectique et un point de fusion. Nous noterons "x y z" la phase correspondant à la formule chimique  $Y_xBa_yCu_zO_k$ .

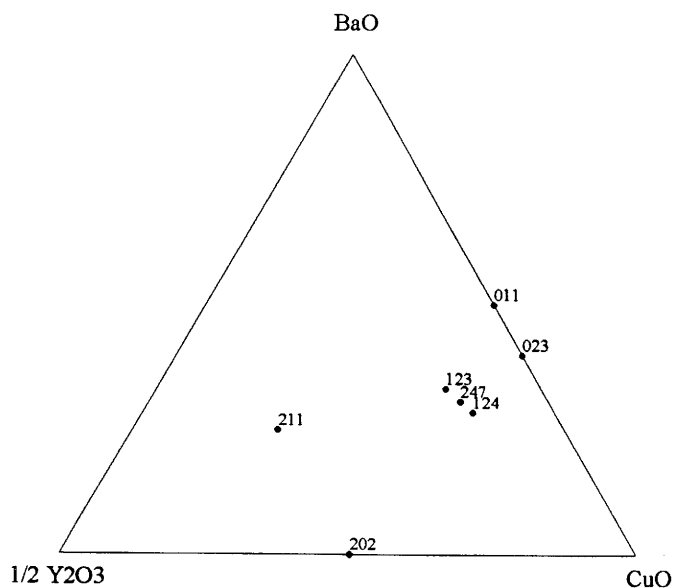


Figure II-1 : Diagramme pseudo ternaire  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  précisant la localisation des principaux composés définis ( $x$  y z correspond à  $\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_k$ ).

Tableau II-1 : Températures et réactions associées aux points invariants dans le sous système  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - \text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$ . a : [Lee 91], b : [Lay 90], c : [Gervais 91].

Type de réaction	Notations	Température (°C)			Référence	
		Pression (MPa)	0,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$		$2 \cdot 10^{-3}$
123+011+001=L(e1)	e1		925	906	880	a
			930	905	854	b
				915		c
011+001=L(e2)	e2			920		c
123+001=211+L(p1)	p1		967	942	899	b
				942		c
123+011=123+L(p2)	p2		988	964	930	a
123=211+L(m1)	m1		1013	1002	994	a
			1034	1015	986	b
				1014		c
211=200+L(m2)	m2		1257	1230	1205	a
			1306	1265	1210	b
				1270		c

Les compositions des phases liquides pour chaque réaction et pour chaque  $P_{O_2}$  ne sont pas nécessairement les mêmes.

Des sections verticales du diagramme ternaire ont été plus particulièrement étudiées, par exemple  $Y_2BaCuO_5$ - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - $3BaCuO_2/2CuO$ . Les figures II-2a, II-2b, II-2c représentent des diagrammes calculés pour trois pressions partielles d'oxygène différentes :  $P_{O_2}$  égales à 0,1;  $2,1 \cdot 10^{-2}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  MPa [Lee 91].

Nous pouvons remarquer d'une part, que les températures d'apparition des phases liquides diminuent lorsque la  $P_{O_2}$  diminue. D'autre part, le domaine d'existence de ces phases liquides augmente notablement lorsque la  $P_{O_2}$  diminue.

#### II-1-1-5- Conclusions

Bien que de nombreux composés existent dans les systèmes binaires  $\frac{1}{2} Y_2O_3$  - BaO et  $\frac{1}{2} Y_2O_3$  - CuO, ceux-ci ne sont souvent obtenus qu'à hautes températures et/ou sous hautes pressions et n'interviennent pas dans les conditions de température et de pression utilisées dans notre étude. Toutefois, il est possible de trouver  $Y_2Cu_2O_5$  mais comme nous le verrons au paragraphe II-1-5-2, sa présence est souvent associée à la décomposition à haute température de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Dans le système  $\frac{1}{2} Y_2O_3$  - BaO - CuO, l'existence à basse température de l'eutectique ternaire e1, de l'eutectique binaire e2 et du péritectique p1 (915, 920 et 942°C respectivement sous  $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-2}$  MPa) est beaucoup plus gênante. En effet, ces fusions interviennent dans le domaine de température dans laquelle la céramique sera frittée.

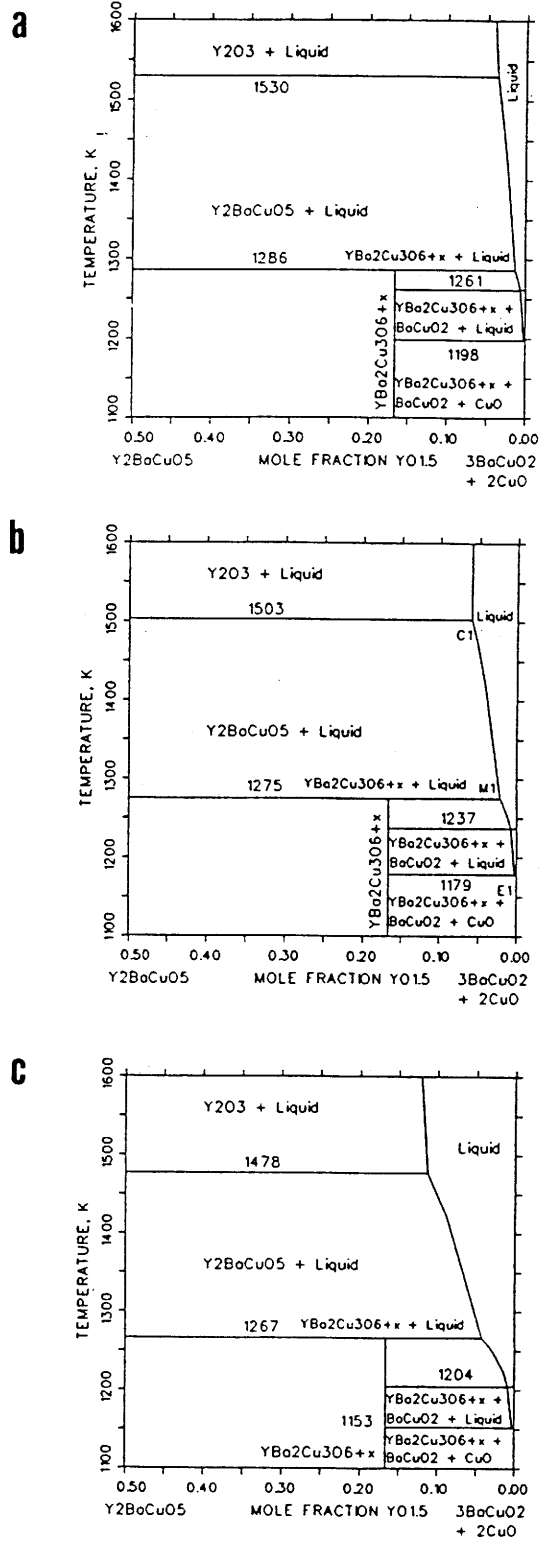


Figure II-2 : Sections verticales calculées dans le diagramme ternaire  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  pour des  $P_{\text{O}_2}$  égales à (a) 0,1 MPa, (b)  $2,1 \cdot 10^{-2}$  MPa, (c)  $2 \cdot 10^{-3}$  MPa [Lee 91].

## II-1-2- Décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $P_{\text{O}_2} \leq 0,1 \text{ MPa}$

Le diagramme T -  $P_{\text{O}_2}$  présente les températures de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mises en évidence par différents auteurs (Figure II-3), le tableau II-2 résumant les conditions opératoires utilisées.

Deux comportements différents peuvent être dégagés : l'un pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à  $10^{-4} \text{ MPa}$  (soit  $10^{-3} \text{ bar}$ ), l'autre pour des pressions partielles inférieures à  $10^{-4} \text{ MPa}$ .

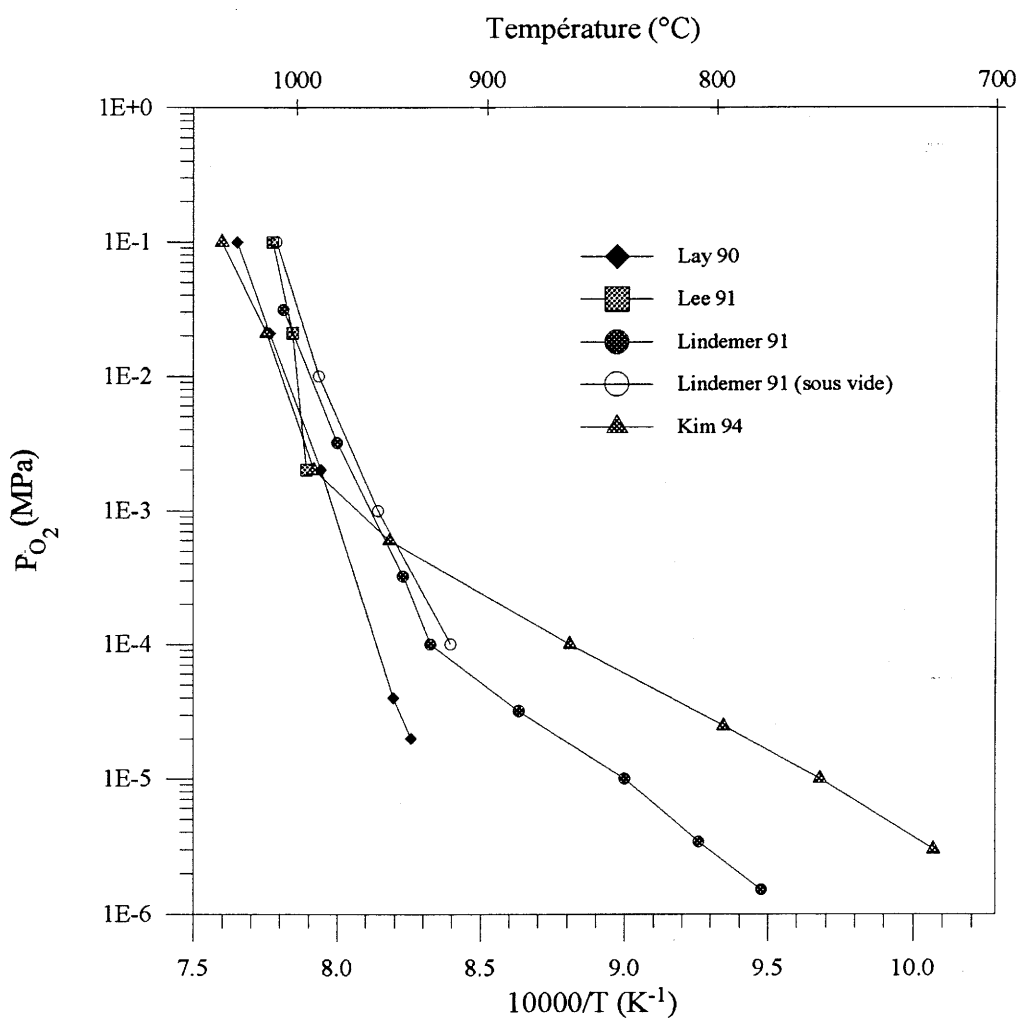


Figure II-3 : Température de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en fonction de la  $P_{\text{O}_2}$ .  
Le domaine de stabilité de la phase se trouve au dessus des lignes.

**Tableau II-2 : Conditions opératoires utilisées pour la détermination des températures de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  figure II-3.**

Référence	Matériau étudié	Technique d'analyse	Vitesse de montée en température
Lay 90	Poudre	ATD/ATG couplées $P_{\text{totale}} = 0,1 \text{ MPa}$ $P_{\text{O}_2}$ obtenues par mélanges $\text{N}_2/\text{O}_2$	$10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$
Lee 91		Calculs thermodynamiques	
Lindemer 91	Poudre	- ATG sous vide $P_{\text{O}_2}$ absolues de $10^{-4}$ à $0,1 \text{ MPa}$ - ATG $P_{\text{totale}} = 0,1 \text{ MPa}$ $P_{\text{O}_2}$ obtenues par mélanges $\text{N}_2/\text{O}_2$	$1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$
Kim 94	Céramiques frittées à $950^\circ\text{C}$ sous $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$	ATG $P_{\text{totale}} = 0,1 \text{ MPa}$ $P_{\text{O}_2}$ obtenues par mélanges $\text{N}_2/\text{O}_2$	$5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

#### II-1-2-1- Décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-4} \text{ MPa}$

L'équilibre peut être écrit de la façon suivante :  $123 = 211 + \text{Liquide (m1)}$ . Il représente la fusion non congruente de 123.

L'évolution est identique pour tous les auteurs sauf pour Kim qui ne propose cet équilibre que jusqu'à  $10^{-3} \text{ MPa}$ . Une diminution de la température de fusion est observée lorsque la  $P_{\text{O}_2}$  diminue ce qui avait déjà été mentionné tableau II-1, paragraphe II-1-1-4. Si les données de Lay et Kim concordent, celles de Lee et de Lindemer proposent des températures légèrement plus basses pour cet équilibre. Il est à noter que Lay et Kim travaillent sous une pression totale de  $0,1 \text{ MPa}$  en faisant varier la pression partielle d'oxygène par des mélanges  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . Au contraire, Lindemer a effectué son étude à la fois en faisant varier les pressions totales et les pressions partielles d'oxygène. L'homogénéité de ses résultats donne crédit à ses travaux.

L'importance de la pression partielle d'oxygène est clairement mise en évidence. Une faible variation de celle-ci déplace de manière notable les températures d'équilibre mettant en jeu des phases liquides.

#### II-1-2-2- Décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $P_{\text{O}_2} < 10^{-4}$ MPa

Les échantillons décomposés sous des  $P_{\text{O}_2} < 10^{-4}$  MPa présentent un comportement différent. Tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'il n'y a pas existence d'une phase liquide mais une décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à l'état solide,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  étant toujours l'un des produits de la décomposition. Des désaccords existent entre les différents auteurs, d'une part, sur la nature des autres composés et en particulier sur l'existence d'un dégagement d'oxygène lié à cette décomposition [Lindemer 91, Kim 94]. D'autre part, pour une  $P_{\text{O}_2}$  donnée, les valeurs de température de décomposition avancées par Lindemer sont toujours supérieures à celles avancées par Kim.

#### II-1-2-3- Conclusions

La figure II-4 présente les conditions d'équilibre pour diverses réactions de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Degterov 93]. Ces données sont issues de calculs thermodynamiques à l'exception de la ligne relative à la fusion non congruente d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  déterminée par Lindemer.

Les problèmes de stabilité thermodynamique de la phase ne doivent pas être négligés. Les études, qu'elles soient numériques ou expérimentales, montrent que dans le système Y-Ba-Cu-O, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  présente entre 800 et 1000°C un domaine de stabilité peu important et qui se réduit avec la  $P_{\text{O}_2}$ . Le principal composé issu de la décomposition de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Par ailleurs, pour des  $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-4}$  MPa, la décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  met en jeu une phase liquide alors que pour des  $P_{\text{O}_2} < 10^{-4}$  MPa, la phase donne naissance à d'autres composés solides. Dans ces conditions, des désaccords existent entre les différents auteurs.

Le fait que certaines phases puissent exister en dehors de leur domaine de stabilité thermodynamique montre que les paramètres cinétiques ont également un rôle très important.



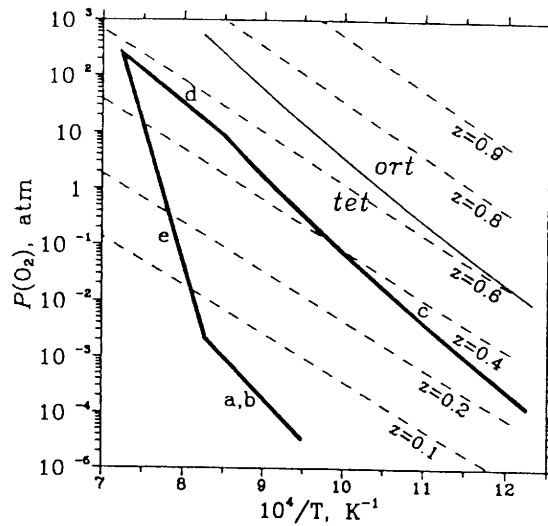
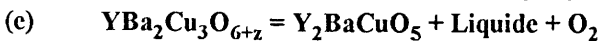
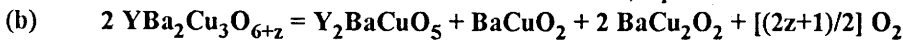
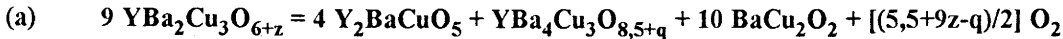


Figure II-4 : Le domaine de stabilité d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , dans le système Y-Ba-Cu-O, est situé entre les lignes épaisses qui représentent les conditions d'équilibre des réactions suivantes :



La ligne fine représente l'équilibre entre les phases orthorhombiques et quadratiques. Les lignes en traits pointillés indiquent la stoechiométrie en oxygène,  $z$ , d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  [Degterov 93].

### II-1-3- La non-stoechiométrie dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La dépendance de la stoechiométrie en oxygène dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par rapport à la température et à la pression partielle d'oxygène a été étudiée par de nombreux auteurs. La figure II-5 représente les variations de  $7-\delta$  en fonction de  $\log(P_{\text{O}_2})$  pour différentes températures. Le tableau II-3 récapitule les techniques utilisées pour la détermination du taux d'oxygène par les différents auteurs.

Le composé perd de l'oxygène pour une température donnée lorsque la  $P_{\text{O}_2}$  diminue et pour une  $P_{\text{O}_2}$  donnée lorsque la température augmente. Il est également à noter que les

données issues de ces travaux sont cohérentes entre elles lorsque les pressions totales sont proches de 0,1 MPa. Inversement, elles divergent de plus en plus lorsque la pression diminue, particulièrement à basse température (500°C). Ces divergences montrent bien la difficulté à atteindre l'équilibre thermodynamique dans ces conditions [Shaked 93]. La non-stoechiométrie en oxygène est un phénomène complexe en particulier aux basses températures.

Une attention plus particulière est à porter aux travaux de Lindemer et al. L'étude thermogravimétrique a été réalisée très soigneusement en s'attachant à limiter les effets parasites liés à la présence d'impuretés chimiques. Ce travail a été conduit sur des pastilles de faible densité (65 % de la densité théorique) obtenues par calcination à 900°C sous  $O_2$  de façon à éliminer les hydroxydes et les carbonates résiduels. Quand le composé a atteint l'équilibre à cette température, la température est abaissée à 500°C et maintenue jusqu'à absence totale de variation de masse. Ainsi tous les composés ont la même référence à 500°C sous  $P_{O_2} = 0,1$  MPa. Dans ces conditions, la valeur de  $7-\delta$  est supposée égale à 6,924. La réduction de l'échantillon est alors conduite sous un flux d'un mélange ( $Ar + 4\% H_2$ ) [Lindemer 89]. Les résultats de cette étude sont présentés figure II-6 et permettent pour une  $P_{O_2}$  et une température donnée de connaître la valeur de  $7-\delta$ . Ces travaux font encore référence actuellement. Dans la suite de notre étude, nous nous sommes toujours basés sur cette étude pour calculer les valeurs de  $7-\delta$  attendues en fonction de T et de  $P_{O_2}$ .

Toutefois, il ne faut pas simplement tenir compte du taux global d'oxygène du matériau. Il a été montré que pour une même teneur en oxygène, différents états d'ordonnement des atomes d'oxygène dans les chaînes  $CuO_x$  pouvaient exister [Claus 90, Veal 90, Shaked 93]. Ainsi, dans  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , la diffusion de l'oxygène mais aussi son arrangement dans la structure quelle que soit l'échelle (à courte ou longue distance) apparaissent d'une grande importance.

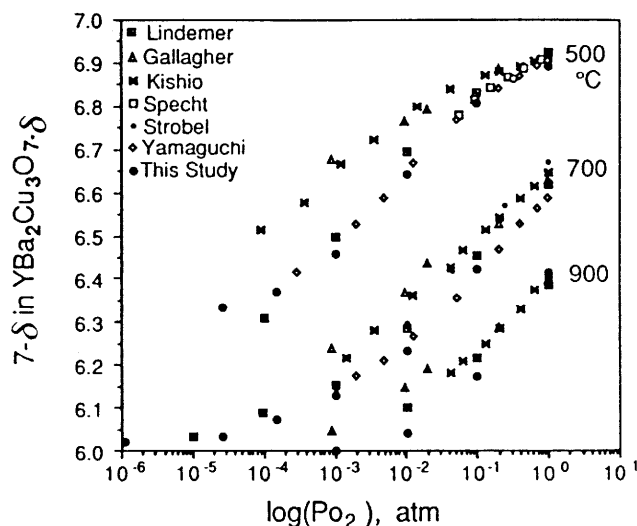


Figure II-5 : Variation de  $7-\delta$  en fonction de  $P_{O_2}$  pour différentes températures [Kim 94].

**Tableau II-3 : Techniques utilisées pour la détermination de  $\gamma$  par les différents auteurs figure II-5.**

Référence	Technique d'analyse	Température maximale	$\gamma$ maximum
Gallagher 87	Réduction sous $N_2$ + 15 % $H_2$	1273	$6,98 \pm 0,01$
Kishio 87	Titration iodométrique		$6,93 \pm 0,02$
Stobel 87	Diffraction de neutrons		7
Specht 88	Réduction sous $H_2$	923	$6,97 \pm 0,02$
Yamaguchi 88	Réduction sous $H_2$	973	6,95
Lindemer 89	Réduction sous Ar + 4 % $H_2$	1173	6,997
Kim 94	Réduction sous Ar + 4 % $H_2$	1193	$6,97 \pm 0,01$

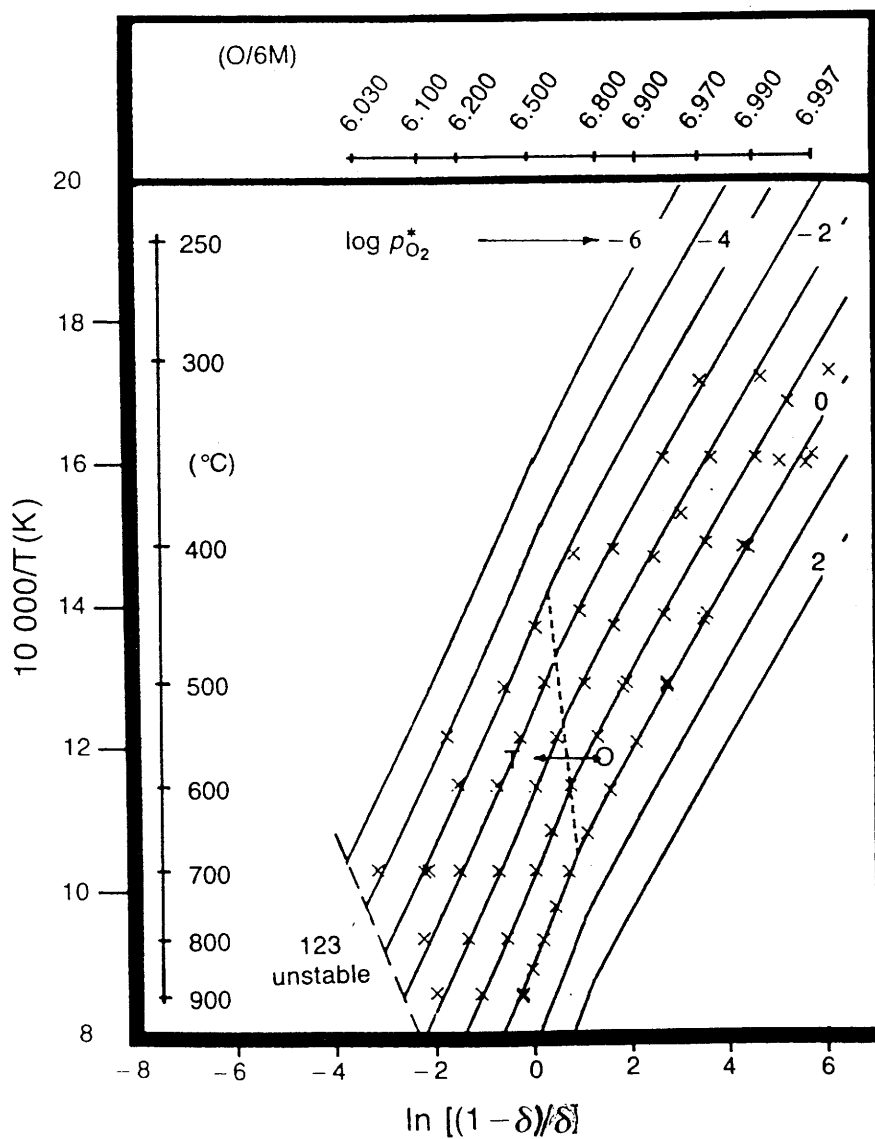
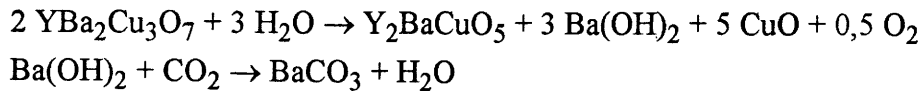


Figure II-6 : Teneur en oxygène  $\delta$  de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les pointillés correspondent à la transition quadratique - orthorhombique [Lindemer 89].

### II-1-4- Dégradation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par l'action des agents atmosphériques

Dès 1987, il a été montré que des échantillons frittés d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  étaient réduits en poudre après une nuit d'immersion dans l'eau à 75°C. La décomposition suit la séquence suivante [Yan 87] :



L'effet de l'eau atmosphérique à température ambiante sur de fines particules de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a été également étudié. La réaction avec l'eau, détectée par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB), est très rapide au cours des 48 premières heures (mise en évidence de  $\text{BaCO}_3$  et de  $\text{CuO}$ ). L'aptitude au frittage et les propriétés supraconductrices de la poudre se dégradent tout aussi rapidement [Horowitz 88].

Il apparaît que lors de l'exposition de la phase à l'air, la dégradation s'effectue plutôt par l'intermédiaire d'espèces carbonatées alors qu'en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  seule, des hydrates et des hydroxydes apparaissent. De plus, la dégradation est plus ou moins sévère suivant les types d'échantillons étudiés. En effet, la vitesse de dégradation semble être contrôlée par la diffusion aux joints de grains [Büyüklımanlı 91].

Thompson et al. ont mis en évidence par microscopie électronique en transmission (MET) la dégradation de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  provoquée par l'eau. Des défauts planaires normaux à l'axe c apparaissent dans la structure, alors qu'aucun produit de dégradation n'est observé par DRX. L'apparition de ces défauts est suivie par une distorsion puis une rupture complète du réseau cristallin pour donner  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{CuO}$ . Ce phénomène est d'autant plus rapide que la température et le taux d'humidité relative de l'air sont grands [Thompson 87].

D'autres travaux de microscopie électronique haute résolution montre que l'exposition de  $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (A = terre rare) à l'air et à des températures comprises entre 20 et 60°C conduit à la création de défauts de composition  $\text{ABa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  et  $\text{ABa}_2\text{Cu}_5\text{O}_y$  [Zandbergen 92]. La vitesse de formation des défauts de type 124 dépend fortement du taux d'oxygène dans les couches  $\text{CuO}_x$  et de la présence de la terre rare A sur le site du baryum. La vitesse d'intercalation des défauts est beaucoup moins rapide dans le cas d'un matériau bien oxygéné (pas de défauts trouvés au bout de 5 jours d'exposition). Pour des compositions  $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , l'exposition à un flux d'air à 20°C transforme totalement la surface en  $\text{ABa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  en seulement 2 jours. En 15 minutes à 250°C, le cristal devient totalement amorphe. Au cours de la dégradation, une substitution partielle de certains groupements par des groupements  $(\text{CO}_3)^{2-}$  est envisagée.

En résumé, l'attaque de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par les agents atmosphériques semble suivre les mécanismes suivants [Zhao 92, 94] :

1) Les molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  entraînent une chimisorption dissociative à la surface conduisant à la présence d'hydroxydes.

2) Il y a formation d'une couche amorphe généralement suivie de la formation de  $\text{BaCO}_3$  en présence de  $\text{CO}_2$ .

3) Les ions  $\text{OH}^-$  pénètrent le long des chaînes  $\text{CuO}$ . Il y a échange avec les ions  $\text{O}^{2-}$  et dégagement d' $\text{O}_2$  de la matrice 123. Ce comportement peut être accentué par la présence de contraintes associées à des défauts préexistants et par les lacunes d'oxygène dans les chaînes  $\text{Cu1-O1}$ .

4) Les contraintes résultant de l'échange anionique dans les chaînes conduisent à la formation de défauts planaires, parallèle au plan (001). Il s'agit de doubles chaînes  $\text{Cu}_{1/2}\text{-(OH)}$  entre les couches  $\text{BaO}$ , similaires à la structure 124, avec une expansion du réseau de  $c/6$ .

5) Par la suite, des défauts de largeur  $c/3$  peuvent apparaître.

6) Les contraintes associées aux défauts peuvent être relaxées par des microfissurations le long des plans contenant les chaînes  $\text{Cu1-O1}$  permettant ainsi une attaque des blocs  $\text{Y-Ba-Cu}$  intacts.

## II-1-5- Réactivité d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vis à vis du $\text{CO}_2$

### II-1-5-1- La contamination par le carbone

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe précédent, le  $\text{CO}_2$  atmosphérique peut être une des sources de contamination de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Une autre possibilité de carbonatation provient de l'utilisation ou de l'apparition de  $\text{BaCO}_3$  lors de la synthèse de la phase. Des études par DRX et par analyse thermique différentielle (ATD) montrent que la réaction de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est contrôlée par la vitesse de décomposition du carbonate de baryum. Il est généralement considéré que la température de décomposition de  $\text{BaCO}_3$  est d'environ  $810^\circ\text{C}$  à l'air et que la cinétique de décomposition est relativement lente [Jiang 88, Ruckenstein 89]. Lindemer donne des valeurs plus précises pour des pressions totales de  $\text{CO}_2$  comprises entre  $10^{-5}$  et  $4.10^{-4}$  MPa [Lindemer 91]. Ces synthèses par voie solide requièrent des températures élevées (de l'ordre de  $900\text{-}950^\circ\text{C}$ ). L'élimination des carbonates se produit donc en même temps que la formation de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ce qui conduit inévitablement à une pollution par  $\text{CO}_2$ .

Une source de contamination peut provenir de l'atmosphère utilisée lors de la calcination ou du frittage de l'échantillon. Ceci est particulièrement vrai pour des traitements effectués sous air.

#### II-1-5-2- Stabilité d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous pression partielle de $\text{CO}_2$

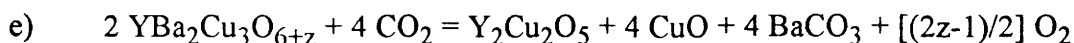
A partir de données thermogravimétriques et de diffraction des rayons X, Gallagher et al. rapportent l'effet d'une calcination sous flux de  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  sur les propriétés supraconductrices d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A  $1000^\circ\text{C}$ , pour un mélange 1 %  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ , la phase n'est pas décomposée bien qu'une prise de masse de 2 % ait été observée. Pour un mélange 10 %  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ , la phase est complètement décomposée en  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  et  $\text{CuO}$ . Dans les deux cas, le matériau semble pouvoir être régénéré par un traitement en température ( $900\text{-}950^\circ\text{C}$ ) sous oxygène [Gallagher 88].

Des études de MET et des analyses par spectroscopie en dispersion d'énergie ont montré que  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  réagissait violemment avec un mélange 5 %  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  [Gao 90]. Les produits de réaction dépendent de la température de calcination. A  $600^\circ\text{C}$ , ceux-ci sont  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  et des oxycarbonates d'yttrium et de baryum, probablement  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7\text{CO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_3\text{,}2\text{CO}_2$  (également cités par De Leeuw 88). Pour des températures supérieures à  $815^\circ\text{C}$ , la réaction d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  avec  $\text{CO}_2$  donne  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  et  $\text{CuO}$ .

Des analyses thermogravimétriques, effectuées sous des mélanges de gaz  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  à une pression totale de 0,1 MPa, ont été réalisées à  $900^\circ\text{C}$  pour des  $P_{\text{CO}_2}$  comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2}$  MPa [Lindemer 90]. Le composé 123 (préparé à partir de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{CuO}$ ) contient 200 ppm en masse de carbone même lorsqu'il est préparé en l'absence de  $\text{CO}_2$  et protégé des interactions avec l'environnement. A  $900^\circ\text{C}$  et pour une  $P_{\text{CO}_2} = 1,4 \cdot 10^{-3}$  MPa,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est susceptible de contenir jusqu'à 660 ppm en masse de  $\text{CO}_2$ , ce qui correspond à une formule  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,38}(\text{CO}_2)_{0,036}$ . Pour des  $P_{\text{CO}_2}$  supérieures, la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est décomposée.

La figure II-7 présente le domaine de stabilité de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en fonction de la température, de la  $P_{\text{O}_2}$  et de la  $P_{\text{CO}_2}$  [Degterov 93]. Les lignes épaisses correspondent aux lignes et réactions de la figure II-4, présentée paragraphe II-1-2-3. Ces résultats sont calculés sans prendre en compte la présence d'oxycarbonates à la place des oxydes.

Les calculs montrent que pour une atmosphère de 5 %  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ , la phase 123 se décompose en dessous de  $956^\circ\text{C}$  suivant la réaction c, alors qu'en dessous de  $919^\circ\text{C}$  les produits de la réaction suivante deviennent plus stables :



Ceci correspond aux résultats expérimentaux de Gao précédemment cités.

Pour une atmosphère de 10 %  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ , les températures d'équilibre sont de 999 et 994°C pour les réactions c et e respectivement.  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$ , et  $\text{CuO}$  deviennent les produits les plus stables en dessous de 994°C. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de Gallagher.

Tous ces résultats montrent une bonne adéquation entre données expérimentales et calculées. L'approche thermodynamique théorique proposée par Degterov et al. se révèle très performante. Il apparaît ainsi qu' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  réagit très fortement avec  $\text{CO}_2$ . Plus la  $P_{\text{CO}_2}$  est importante, plus le domaine de stabilité de la phase en fonction de la température et de la  $P_{\text{O}_2}$  sera réduit. Les principaux produits issus de la décomposition sont  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

Les résultats expérimentaux de Lindemer sont importants dans la mesure où ils montrent que le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  contient toujours quelques centaines de ppm de carbone.

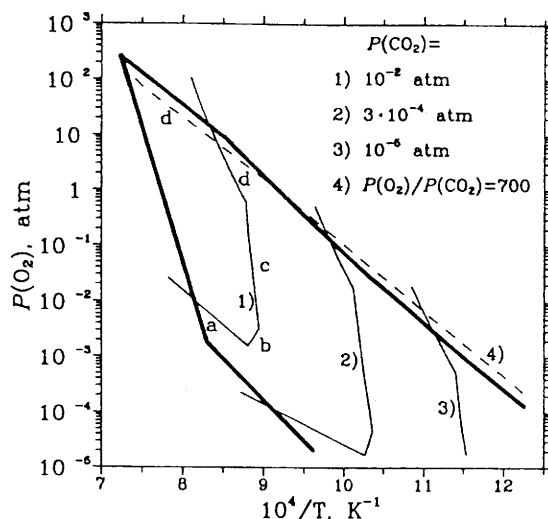


Figure II-7 : Le domaine de stabilité de la phase est situé entre les lignes épaisses, au dessous de la ligne pointillée et à la gauche des lignes fines. Les réactions d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  avec  $\text{CO}_2$  sont les suivantes :

- $4 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z} + \text{CO}_2 = 2 \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 5 \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{BaCO}_3 + [(4z+3)/2] \text{O}_2$
- $4 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z} + 6 \text{CO}_2 = 2 \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 5 \text{Cu}_2\text{O} + \text{BaCO}_3 + [(4z+3)/2] \text{O}_2$
- $2 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z} + 3 \text{CO}_2 = \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 5 \text{CuO} + 3 \text{BaCO}_3 + [(2z-1)/2] \text{O}_2$
- $12 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z} + 3 \text{CO}_2 = \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 5 \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w} + 3 \text{BaCO}_3 + [(12z-5w-6)/2] \text{O}_2$

[Degterov 93].



### II-1-5-3- Les oxycarbonates

Le carbone peut se trouver sous plusieurs formes dans le système Y-Ba-Cu-O.

De nombreux auteurs ont rapporté la présence d'une couche isolante carbonatée aux joints de grains ou en surface du matériau [Clarke 89, Zhang 89, Tckazik 90, Heintz 90].

Maciejewski et al. ont déterminé quantitativement le taux de CO<sub>2</sub> présent dans des échantillons de 123 par thermogravimétrie et spectrométrie de masse. Il leur a été impossible d'enlever complètement le carbone sans décomposition des échantillons, ce qui suggère que le carbone est incorporé dans le réseau cristallin [Maciejewski 94].

Ceci a été confirmé par la découverte d'une nouvelle famille de composés : les oxycarbonates.

Dès 1990, une équipe d'IBM mettait en évidence une diminution de la température de transition supraconductrice T<sub>c</sub> suite à la présence de carbone résiduel dans des échantillons polycristallins. Le carbone serait incorporé dans la structure cristalline d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> dans un site interstitiel adjacent à celui du baryum [Shaw 90].

Karen et al. ont rapporté l'existence de trois oxycarbonates dans le diagramme pseudo-ternaire Y(O/CO<sub>3</sub>) - Ba(O/CO<sub>3</sub>) - Cu(O/CO<sub>3</sub>) [Karen 91]. L'un deux avec une composition YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,2</sub>O<sub>6,7</sub> est obtenu à 800°C lorsqu'ils calcinent un gel de citrate sous un flux d'oxygène contenant environ 40 ppm de CO<sub>2</sub>. La structure de ce composé est quadratique avec les paramètres de maille a = 3,8738 Å et c = 11,612 Å (3,858 Å et 11,84 Å respectivement pour l'oxyde YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>). Les auteurs supposent que l'ion carbonate (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> est localisé dans les plans (a, b), le carbone occupant le site x = 0,25, y = 0,5 et z = 0. Cette phase serait non supraconductrice.

Des structures dérivées de la structure d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ont été trouvées dans la série de composés (Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>n</sub>A<sub>2n</sub>Cu<sub>3n-1</sub>O<sub>7n-3</sub>CO<sub>3</sub> avec A = Ba, Sr et n = 2, 3, 4 [Izumi 92, Miyazaki 92, Raveau 93]. Elles peuvent être décrites par le remplacement ordonné des groupements plans carrés CuO<sub>4</sub> contenant le cuivre Cu1 par des groupements triangulaires CO<sub>3</sub>, ceci sans changer la stoechiométrie en oxygène dans la structure "123". La figure II-8 présente une comparaison des structures de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> et de Y<sub>n</sub>A<sub>2n</sub>Cu<sub>3n-1</sub>O<sub>7n-3</sub>CO<sub>3</sub> (A = Ba, Sr ; n = 2) conduisant à une surstructure de paramètres de maille 2a×b×2c : un groupement plan carré sur deux est remplacé par un groupement CO<sub>3</sub>, donnant lieu à la formation de pyramides CuO<sub>5</sub>.

Un oxycarbonate intermédiaire a été obtenu entre 800 et 850°C sous flux d'oxygène lors de la synthèse d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> par voie sol-gel [Gotor 93]. Sur les bases de la

spectroscopie infrarouge, de la diffraction des rayons X et d'analyses thermiques, les auteurs concluent que la phase est un oxycarbonate de composition  $YBa_2Cu_{2,95}(CO_3)_{0,35}O_{6,6}$ . L'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que la structure moyenne est très similaire à celle de l'oxyde : quadratique, de paramètres de maille  $a = 3,8706(4)$  et  $c = 11,612(1)$  et de groupe d'espace  $P4/mmm$ . Les groupements  $(CO_3)^{2-}$  prennent place dans le plan de base (carbone en  $x = 0,5, y = 0,5$  et  $z = 0$ ) comme il est montré sur la figure II-9. Deux transitions supraconductrices ont été mises en évidence à  $T_{c1} = 90$  K et  $T_{c2} = 65$  K et ont été attribuées à des zones pauvres ou riches en  $(CO_3)^{2-}$ .

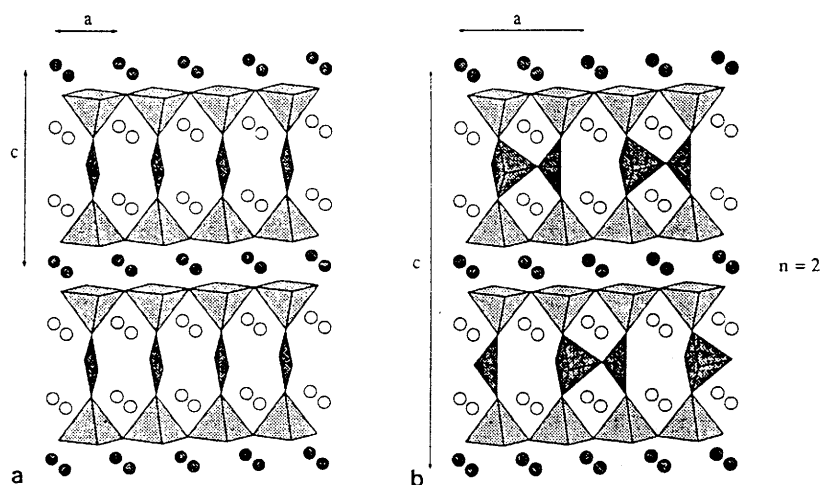


Figure II-8 : a) Structure de  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  
b) Structure de  $Y_nA_{2n}Cu_{3n-1}O_{7n-3}CO_3$  ( $A = Ba, Sr ; n = 2$ ) [Michel 93].

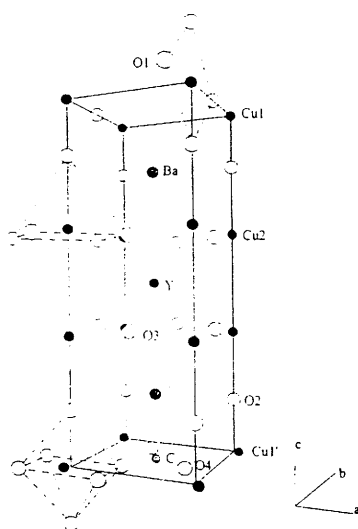


Figure II-9 : Structure de  $YBa_2Cu_{2,95}(CO_3)_{0,35}O_{6,6}$   
[Gotor 93].

## II-2- ANALYSES PHYSICO-CIMIQUES D'UNE POUDRE D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ DECOMPOSEE

### II-2-1- Caractéristiques de la poudre

Il s'agit d'une poudre Rhône-Poulenc (référence SU 87). Dans la suite de l'étude, cette poudre sera désignée par le terme "POUDRE BRUTE".

Sa composition cationique est la suivante :  $\text{Y}_{1,00}\text{Ba}_{2,03}\text{Cu}_{3,09}$ . Cette poudre a été stockée pendant deux ans à l'air sans précautions particulières et comme cela a été dit précédemment, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est sensible à la vapeur d'eau et au gaz carbonique atmosphérique. La poudre apparaît en effet largement dégradée comme le montre le diffractogramme de rayons X (Figure II-10). La présence des pics de diffraction de  $\text{BaCO}_3$ , de  $\text{BaCuO}_2$  et de  $\text{CuO}$  en plus de ceux dus à  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  peut être relevée. Quelques pics n'ont pas pu être attribués précisément. Il s'agit probablement d'autres produits de décomposition tels que des hydroxydes (Nous verrons au paragraphe II-2-2-2 qu'il ne s'agit vraisemblablement pas d'oxycarbonates d'yttrium et/ou de baryum).

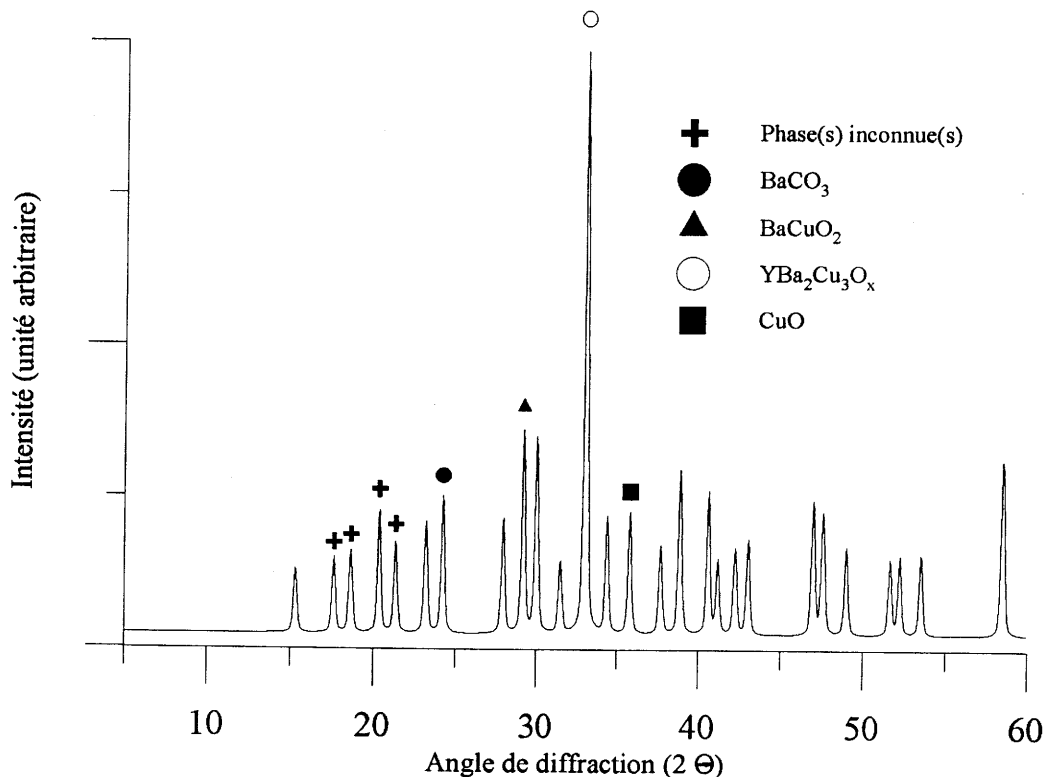


Figure II-10 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre brute.

La quantité moyenne de "Cu<sup>3+</sup>" a été déterminée expérimentalement par dosage chimique au sel de Mohr (annexe 2). Elle correspondrait à une valeur de  $7\text{-}\delta$  égale à 6,53.

La taille de grain moyenne est de 2,6  $\mu\text{m}$ . Un cliché de microscopie électronique à balayage montre des grains de cette poudre (Figure II-11). L'aspect de la surface des grains illustre bien le processus de dégradation de la poudre qui prend place à partir de la surface des grains.

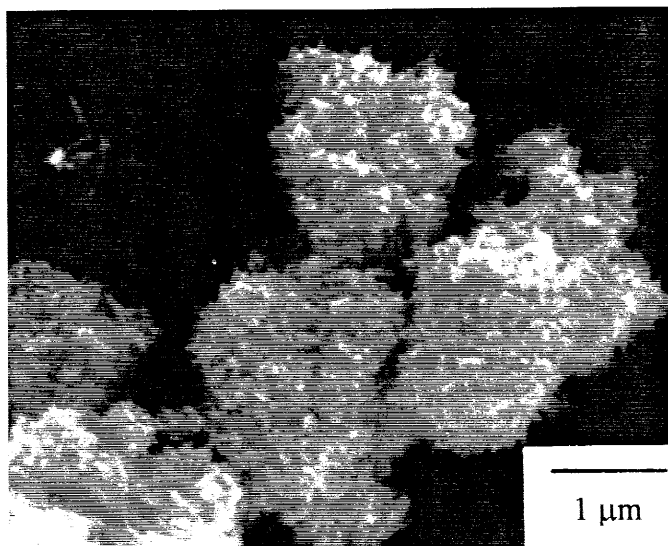


Figure II-11 : Cliché de microscopie électronique à balayage des grains de la poudre brute.

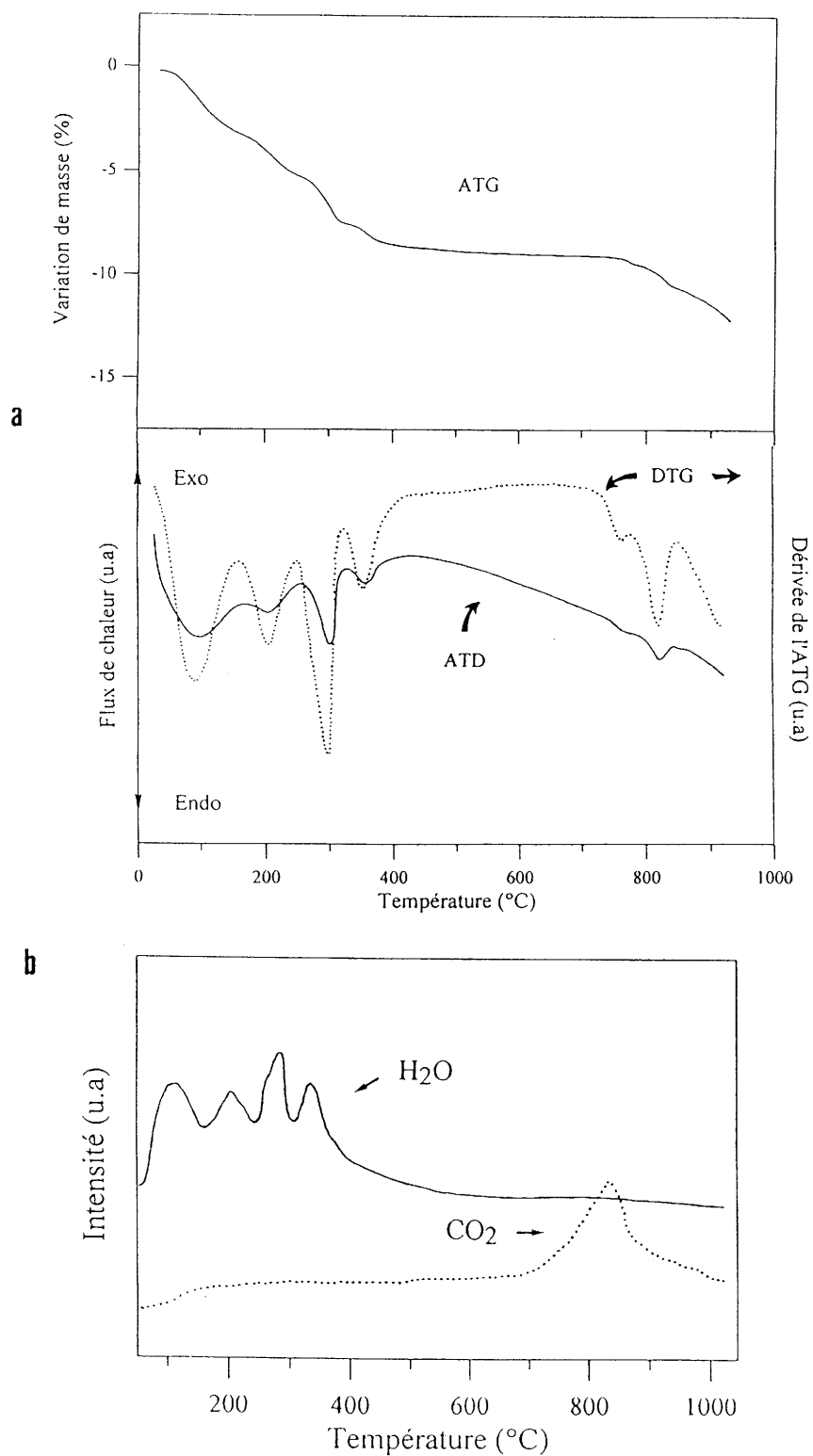
## II-2-2- Evolution thermique de la poudre brute sous flux d'oxygène ( $P_{O_2} = 0,1 \text{ MPa}$ )

### II-2-2-1- Analyses thermiques et analyse des gaz émis

L'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse des gaz émis ont été réalisées simultanément.

La masse d'échantillon était d'environ 100 mg. La vitesse de montée en température était de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $920^\circ\text{C}$ . Un fort balayage d'oxygène a été effectué avant chaque manipulation pour assurer le changement d'atmosphère. L'analyse des gaz émis a été réalisée pour les masses moléculaires comprises entre 1 et 50. Seules les masses  $m = 18$  correspondant à  $\text{H}_2\text{O}$  et  $m = 44$  pour  $\text{CO}_2$  donnaient un signal significatif, différent du bruit de fond.

La courbe relative à l'ATG montre une perte de masse totale d'environ 13 % (Figure II-12a).



**Figure II-12 : a) ATG/courbe dérivée de l'ATG (DTG)/ATD de la poudre brute sous oxygène, b) Analyse des gaz émis.**

Les variations de masse en fonction de la température peuvent être séparées en trois parties :

- Une première partie ( $\Delta m/m \sim 8 \%$ ) correspond à des températures inférieures à  $450^\circ\text{C}$ . L'ATD montre quatre événements endothermiques à partir de 25, 150, 250 et  $350^\circ\text{C}$ . L'analyse des gaz émis révèle que ces événements peuvent être attribués à des décompositions d'hydroxydes (Figure II-12b). Il est prouvé que la dégradation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par les agents atmosphériques  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  commence par des réactions d'hydrolyse (paragraphe II-1-4). Ce résultat confirme la réactivité de la phase vis à vis de l'eau avec la formation d'hydroxydes très stables puisque des températures de l'ordre de  $450^\circ\text{C}$  sont nécessaires pour les décomposer.

- Aucune variation notable de masse n'est observée entre 450 et  $750^\circ\text{C}$ . Les échanges d'oxygène liés à la montée en température sont d'une part limités par la présence de carbonates [Heintz 90], d'autre part compte tenu de la stoechiométrie en oxygène de la poudre brute (6,53) et des diagrammes T -  $\text{P}_{\text{O}_2}$  - 7- $\delta$  [Lindemer 89], la perte d'oxygène ne doit commencer que pour des températures supérieures à  $715^\circ\text{C}$ .

- Pour des températures supérieures à  $750^\circ\text{C}$ , trois pertes de masse correspondant à l'élimination de  $\text{CO}_2$  viennent s'ajouter au départ de  $\text{O}_2$ . La courbe représentative de l'évolution de la masse  $m = 44$  présente un large pic qui contient probablement les signaux plus petits liés aux deux premières pertes de masse. Ces pertes peuvent être attribuées à la décomposition d'oxycarbonates d'yttrium et/ou de baryum présents dans la poudre de départ. La troisième perte commençant à  $830^\circ\text{C}$  est attribuée à la décomposition de  $\text{BaCO}_3$ . Le carbonate de baryum se décompose au dessus de  $810^\circ\text{C}$  à l'air en  $\text{BaO} + \text{CO}_2$ . Cet équilibre est peu dépendant de la pression partielle d'oxygène. Par contre, une augmentation de la  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  le déplace vers les hautes températures. Une étude a montré que la décomposition de  $\text{BaCO}_3$  intervenait à  $846^\circ\text{C}$  pour une  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  totale égale à  $10^{-5}$  MPa et à  $1029^\circ\text{C}$  pour une  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  égale à  $4 \cdot 10^{-4}$  MPa [Lindemer 91]. Dans les conditions de notre expérience, il faut noter que cette décomposition n'est pas totalement terminée à  $920^\circ\text{C}$ . Un palier de 1h30 à  $920^\circ\text{C}$  est alors nécessaire pour que la perte de masse soit stabilisée.

Une ATD réalisée à des températures supérieures à  $920^\circ\text{C}$  montre deux événements endothermiques supplémentaires (Figure II-13), l'un autour de  $965\text{-}970^\circ\text{C}$ , l'autre à  $1010^\circ\text{C}$  correspondant à la fusion non congruente du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

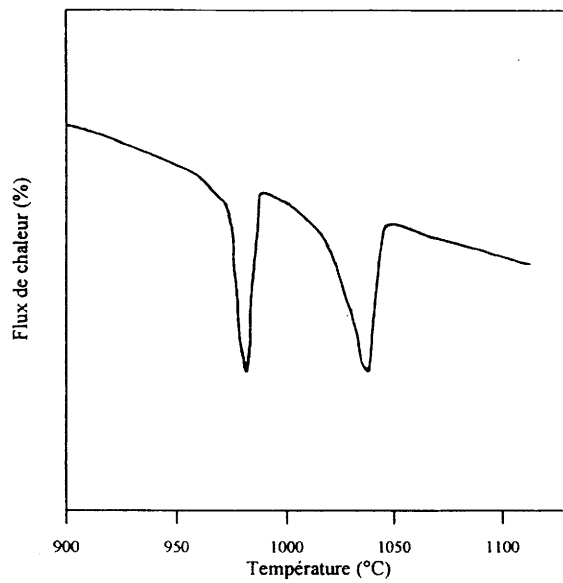


Figure II-13 : ATD de la poudre brute sous oxygène.

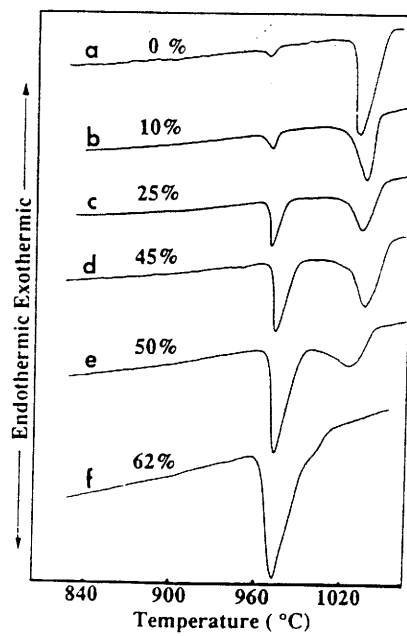


Figure II-14 : Courbes d'ATD pour des échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  mélangés avec différents pourcentages molaires de CuO

[Shin 92].

L'origine de l'événement endothermique à 970°C sous O<sub>2</sub> a été discutée par de nombreux auteurs. Il a été attribué à l'apparition d'une phase liquide [Gervais 91, Shin 92, Aselage 94]. L'eutectique ternaire e1 impliquant YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et CuO prend place à une température trop basse (925°C sous O<sub>2</sub>) et cette réaction n'est généralement pas observée en ATD ou seulement comme un épaulement d'un autre pic endothermique qui a lieu vers 965°C sous O<sub>2</sub>. D'autre part, l'amplitude de cet événement est fortement reliée à la quantité de CuO présente dans l'échantillon (Figure II-14) mais n'est pas sensible à la quantité de BaCuO<sub>2</sub> [Aselage 94]. Il a donc été attribué à l'équilibre 123 + CuO = 211 + liquide (péritectique p1). Comme la poudre brute contient au départ de l'oxyde de cuivre, nous attribuerons l'événement endothermique à 965°C à cette réaction génératrice d'une phase liquide. Le rapport des aires des pics à 970 et à 1010°C semble indiquer la présence d'une quantité importante d'oxyde de cuivre libre dans la poudre brute [Shin 92].

#### II-2-2-2- Analyse par diffraction des rayons X

L'influence d'un traitement en température sur la poudre brute a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Les vitesses de montée en température étaient de 5°C.min<sup>-1</sup> et un palier de 2 heures à la température considérée était réalisé. Le cycle thermique est effectué sous flux d'O<sub>2</sub> avec un débit de 120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

Un spectre de DRX réalisé après un traitement à 600°C révèle l'absence des pics non identifiés dans l'intervalle 17 < 2θ < 22°. Ce qui tend à prouver que les raies de diffraction correspondantes étaient attribuables à des hydroxydes. La présence de BaCO<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et CuO en tant que phases secondaires peut toujours être notée. La présence d'autres phases carbonatées ou oxycarbonatées ne semble pas pouvoir être détectée par diffraction des rayons X, soit parce que ces composés sont en quantité inférieure au seuil de détection, soit parce qu'ils sont amorphes.

Des spectres de DRX de la poudre brute calcinée à différentes températures (T ≥ 920°C) sont présentés figure II-15. L'intensité de ces spectres a été normalisée par rapport à la raie (110)/(103) d'intensité 100 d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (2θ = 32,88, d = 2,72 Å).

Après un traitement de 2 h à 920°C, seuls les pics de diffraction correspondant à YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> sont présents. Lorsque la température de calcination est augmentée, l'intensité relative des raies (00l) devient plus importante. Ceci peut être attribué à une orientation préférentielle des grains de la poudre selon les plans (a, b). En effet, la croissance granulaire de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> est anisotrope et privilégiée selon les plans (a, b). A haute température, une



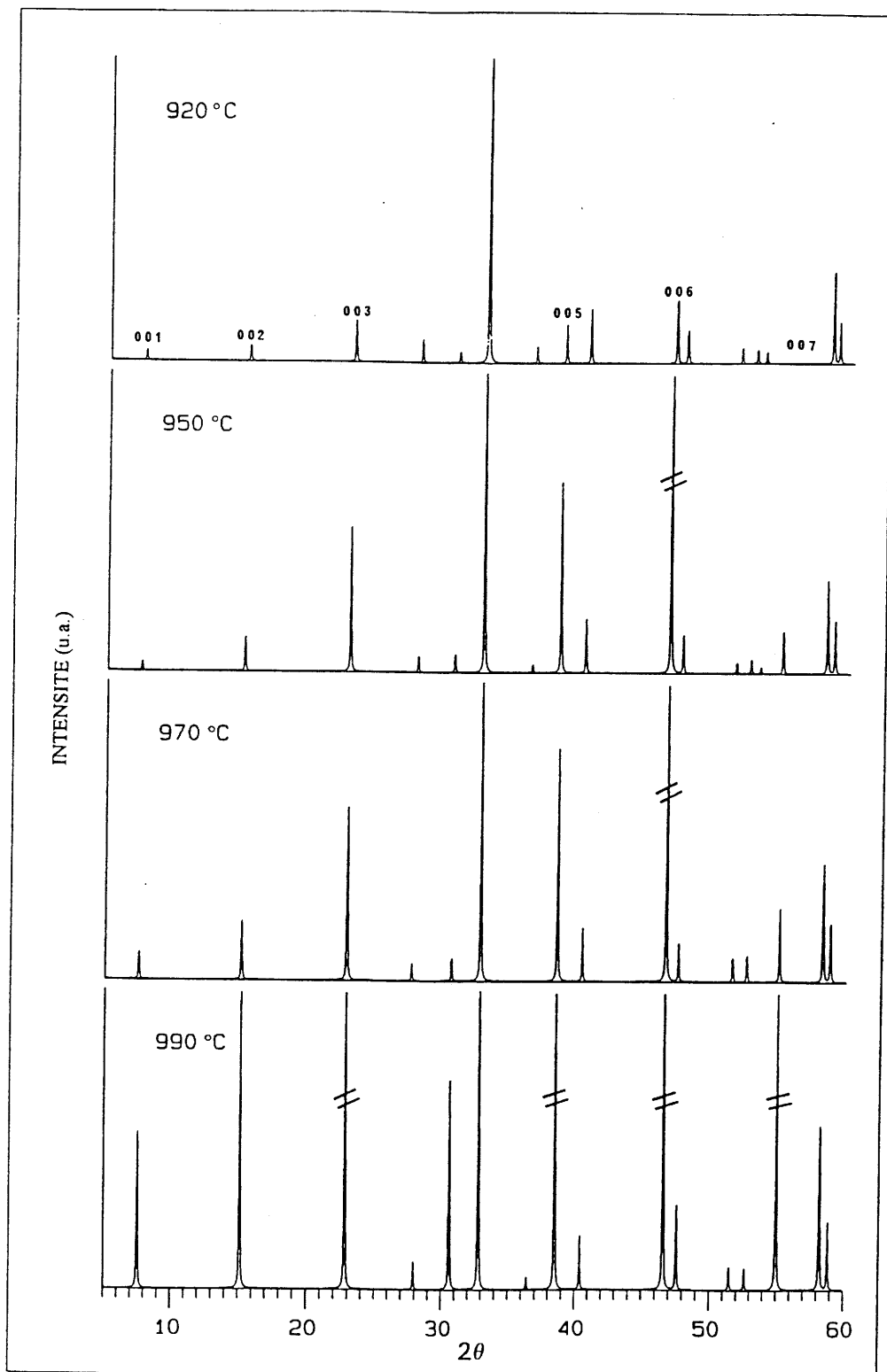


Figure II-15 : Spectres de diffraction des rayons X de la poudre brute calcinée à différentes températures sous oxygène.

croissance exagérée qui conduit à des grains en forme de plaquettes est notée en présence de phases liquides induites par la présence d'inhomogénéités chimiques telles que  $\text{BaCuO}_2$  et/ou  $\text{CuO}$  [Chu 90, Shin 91].

Le point représentatif dans le diagramme ternaire de la composition cationique de la poudre brute, est situé dans le triangle 123 -  $\text{BaCuO}_2$  -  $\text{CuO}$  et légèrement en dessous de la ligne 211-123- $\text{BaCuO}_2/\text{CuO}$ . Lors de la calcination de l'échantillon, le premier liquide rencontré sera e1, l'eutectique ternaire. Donc, au delà de cette température de 925-930°C, une croissance exagérée et anisotrope des grains pourra avoir lieu conduisant à l'orientation de la poudre observée sur le deuxième spectre. Le passage au delà de la température du péritectique p1, conduit à l'apparition d'une nouvelle phase liquide (clairement mise en évidence par ATD) qui va se traduire par une nouvelle croissance exagérée des grains d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  et une orientation encore plus marquée du spectre de DRX. Ainsi, ces phénomènes d'orientation marquée des spectres de poudre apparaissent caractéristiques de la présence de phases liquides à des températures supérieures à 925°C induites par des impuretés de type  $\text{BaCuO}_2$  et surtout  $\text{CuO}$ .

### II-2-3- Evolution thermique de la poudre brute sous air ( $P_{\text{O}_2} = 2,1.10^{-2}$ MPa)

#### II-2-3-1- Analyses thermiques et analyse des gaz émis

L'ATG et l'ATD de la poudre brute réalisées sous air montrent une évolution similaire à celle observée sous  $\text{O}_2$  (Figure II-16a). L'élimination des hydroxydes s'effectue jusqu'à 450°C (Figure II-16b). Il faut noter que les températures d'élimination de ces espèces ne semblent pas dépendre de la  $P_{\text{O}_2}$ . Les départs d'espèces carbonatées prennent place à partir de 700°C. La perte de masse la plus importante apparaît au delà de 800°C. nous pouvons relever la présence sur la courbe d'ATD d'un événement endothermique vers 810°C que nous avons attribué à la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  du carbonate de baryum (la dérivée de l'ATG ne présente pas de signal spécifique à cet endroit). La perte de masse ultérieure correspondrait alors à la décomposition de  $\text{BaCO}_3$ .

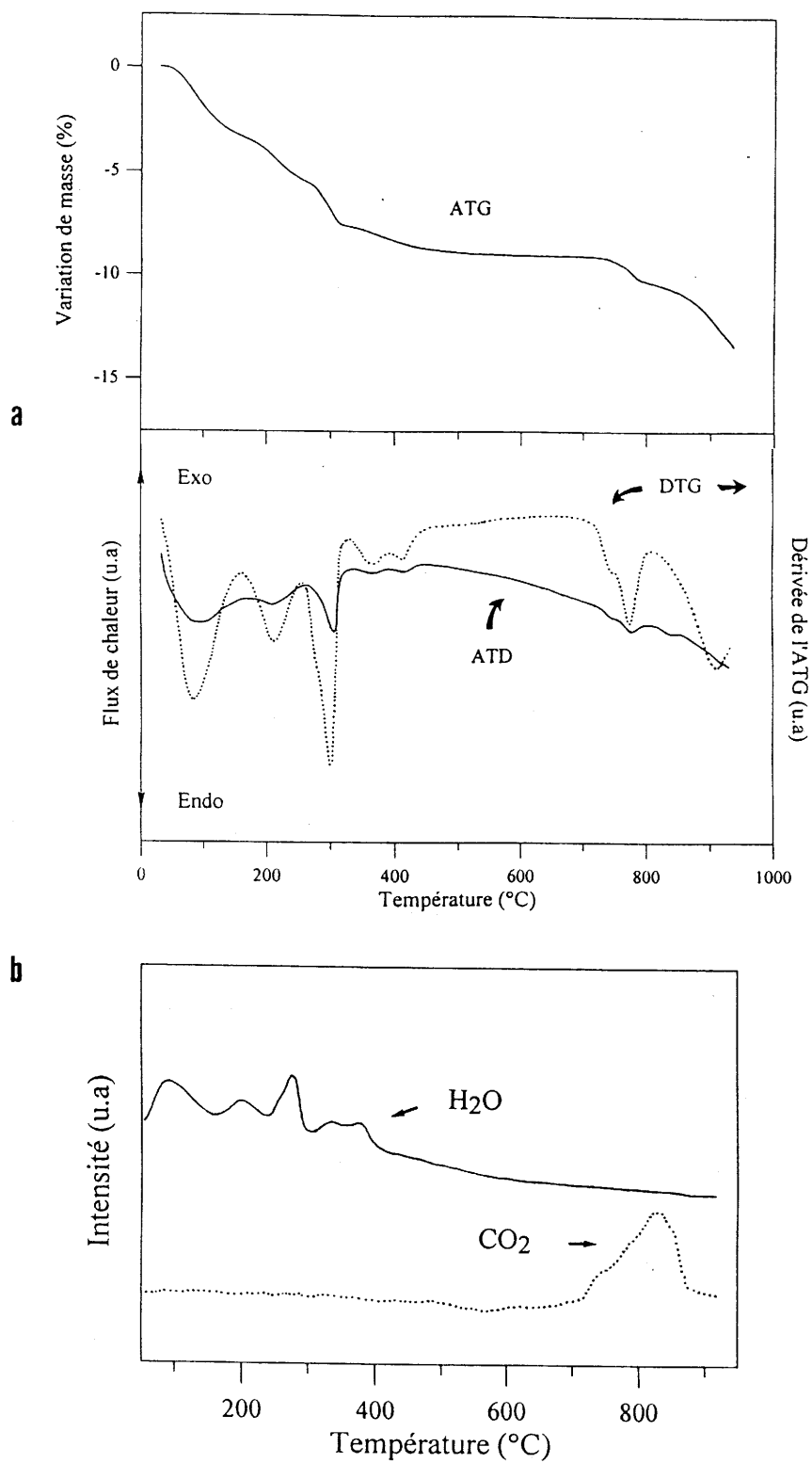


Figure II-16 : a) ATG/DTG/ATD de la poudre brute à l'air,  
b) Analyse des gaz émis.

### II-2-3-2- Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de DRX de la poudre brute calcinée à différentes températures sous air sont présentés sur la figure II-17. A 920°C, la comparaison avec le traitement réalisé sous flux d'O<sub>2</sub> (Figures II-17a et b) montre une augmentation de l'intensité relative des raies (00l) dans le cas d'une calcination réalisée sous air. En particulier, il y a apparition de la raie (007) ( $2\theta = 55^\circ$ ) et augmentation de l'intensité relative de la raie (005) ( $2\theta = 38,6^\circ$ ). Cet accroissement est significatif puisque si l'oxyde de cuivre présente une raie d'intensité 96 à  $2\theta = 38,6^\circ$ , l'absence de la raie d'intensité 100 ( $2\theta = 35,6^\circ$ ) confirme que ce phénomène d'orientation est uniquement lié à la phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> .

La diminution de la pression partielle d'oxygène dans le système  $\frac{1}{2}$  Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - BaO - CuO conduit à une diminution des températures d'apparition des phases liquides (paragraphe II-1-1-4). Ainsi, pour la composition qui nous intéresse la première phase liquide rencontrée est celle de l'eutectique ternaire e1 pour une température comprise entre 906 et 915°C suivant les auteurs. Ce qui explique la légère augmentation de l'intensité relative des raies pour un traitement à 920°C sous air (croissance granulaire plus importante).

Pour la poudre calcinée à 935°C, le phénomène d'orientation est très marqué bien que l'événement endothermique lié au péritectique p1 soit supposé intervenir à une température supérieure à 942°C. Dans la mesure où les manipulations ont été effectuées sans balayage d'air et dans une gamme de température où la décomposition du carbonate de baryum se poursuit, une diminution de la pression partielle d'oxygène au sein de la poudre peut être envisagée. Par conséquent, un abaissement de la valeur de la température du péritectique peut être observée en différents points de l'échantillon et conduire à l'apparition du liquide correspondant et donc à des croissances exagérées et anisotropes de grains à 935°C. Le cliché de microscopie électronique à balayage fait clairement apparaître un grossissement des grains sous forme de plaquettes (Figure II-18).

A 970°C, une décomposition partielle de la phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  peut être notée et le phénomène d'orientation décroît (Figure II-17).

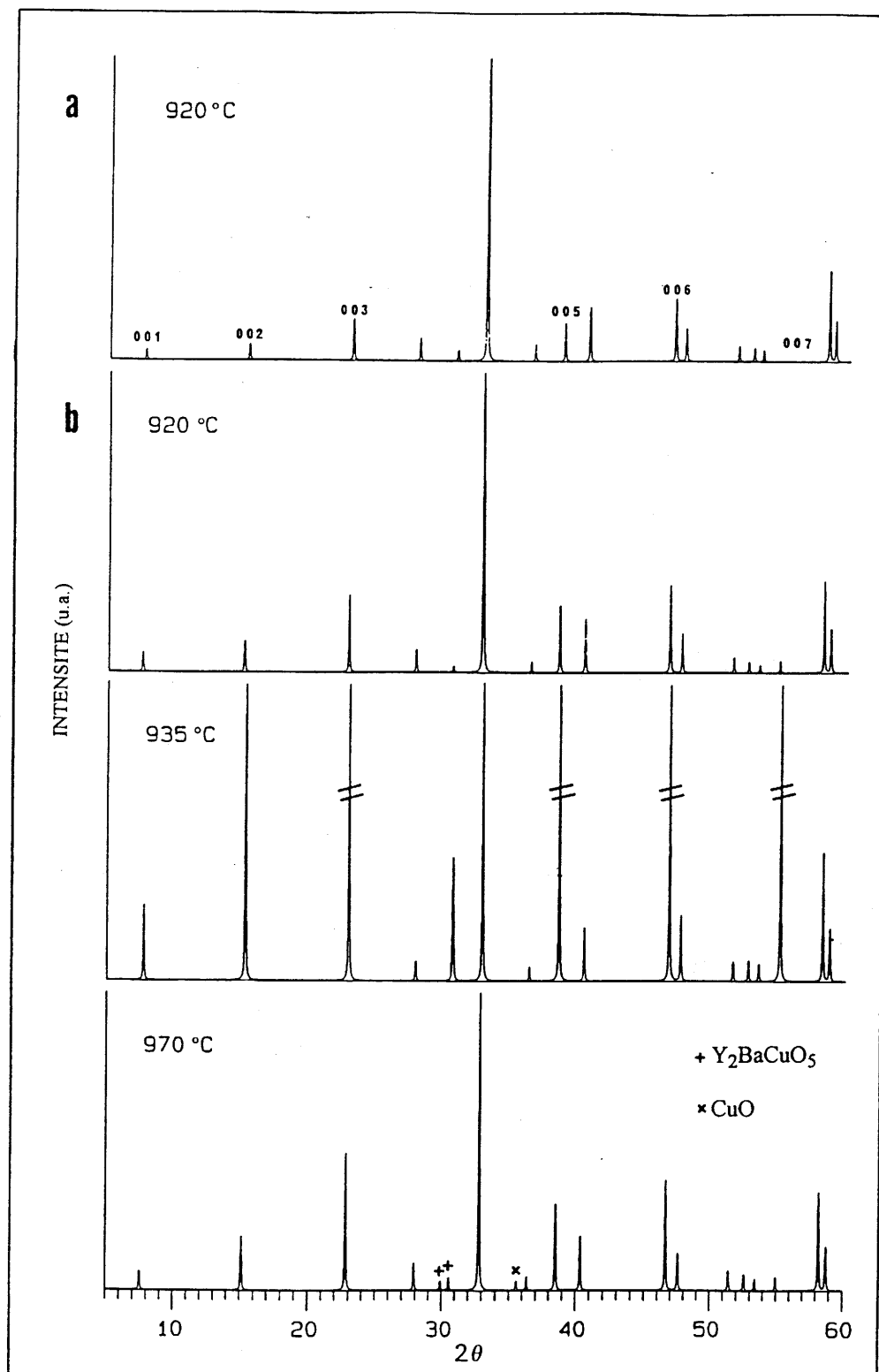


Figure II-17 : Spectres de diffraction des rayons X de la poudre brute  
 a) calcinée à 920°C sous oxygène,  
 b) calcinée à différentes températures à l'air.

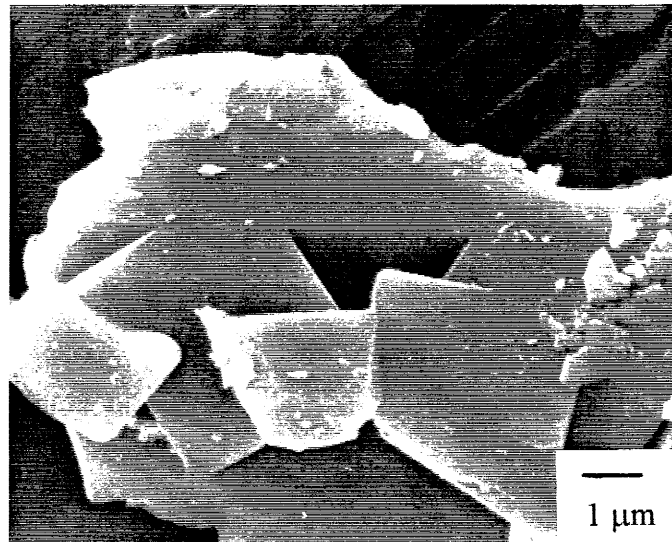


Figure II-18 : Cliché de MEB des grains après calcination à 935°C à l'air.

Au travers de cette étude, nous avons montré qu'il était extrêmement difficile de prévoir l'évolution chimique et microstructurale d'une poudre contenant des impuretés si la pression partielle d'oxygène n'est pas parfaitement maîtrisée. En particulier, l'absence de balayage de gaz et la décomposition du carbonate de baryum sont susceptibles de modifier de manière importante les pressions partielles locales d'oxygène au sein de la poudre et par conséquent, les températures d'apparition des phases liquides. Ces phases liquides sont alors susceptibles de favoriser de manière locale l'existence d'inhomogénéités chimiques (phases amorphes) et microstructurales (agglomération et croissance des grains).

#### II-2-4- Evolution thermique de la poudre brute sous hélium ( $P_{O_2} \sim 10^{-4}$ MPa)

L'ATG couplée à une analyse de gaz a été réalisée dans ce cas avec une vitesse de montée en température de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les premières étapes de décomposition liées à la perte de molécules d'eau apparaissent toujours pour des températures inférieures à  $450^\circ\text{C}$  (Figure II-19a).

Les pertes d'oxygène commencent à partir de 500-600°C et sont significatives autour de 660, 850, 910, 980 et 1170°C (Figure II-19b). La perte de masse liée à l'oxygène à partir de 500-600°C est caractéristique de l'évolution de la stoechiométrie en oxygène en fonction de la température du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Théoriquement sous  $P_{\text{O}_2} = 10^{-4}$  MPa, la perte d'oxygène doit débiter à 500°C.

Les deux étapes principales suivantes sont corrélées au dégagement de  $\text{CO}_2$  qui s'effectue en deux étapes, autour de 850 et 960-980°C (Figure II-19c). Ce second pic, de faible amplitude, se produit au voisinage de la température de fusion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour cette pression partielle d'oxygène ( $T \sim 980^\circ\text{C}$ ). Ce qui tendrait à prouver que les carbonates présents dans le réseau cristallin de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  comme cela a été suggéré par de nombreux auteurs (voir paragraphe II-1-5-3) sont éliminés au moment de la fusion. La fusion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  s'accompagne aussi d'un dégagement important d'oxygène [Maciejewski 94]. De manière analogue, le dernier dégagement d'oxygène coïncide avec la fusion de la phase verte ( $T \sim 1170^\circ\text{C}$ ).

## **II-2-5- Conditions optimales de régénération d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ décomposée**

L'étude de la poudre brute nous a permis de préciser son état de dégradation et les impuretés présentes en son sein.

Si les hydroxydes semblent pouvoir être facilement éliminés par un traitement en température, l'élimination des carbonates semble beaucoup plus complexe. La présence de  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  conduira inévitablement à la formation de phases liquides dont les températures d'apparition vont être contrôlées par l'atmosphère de calcination. C'est pourquoi une calcination simple à l'air ne sera pas retenue et le traitement sera effectué sous flux et sous oxygène de façon à limiter les variations locales de pressions partielles.

Sous  $P_{\text{O}_2} = 0,1$  MPa, des températures supérieures à 920°C semblent être nécessaires pour obtenir une décomposition la plus complète possible de  $\text{BaCO}_3$  et des carbonates. Mais la température de calcination ne doit pas dépasser 925-930°C, température de l'eutectique ternaire e1 entre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ . Dans les endroits de la poudre où ces trois constituants sont réunis, l'apparition de cette phase liquide favoriserait une croissance exagérée et anisotrope des grains de la poudre (croissance des grains sous forme de plaquettes) peu

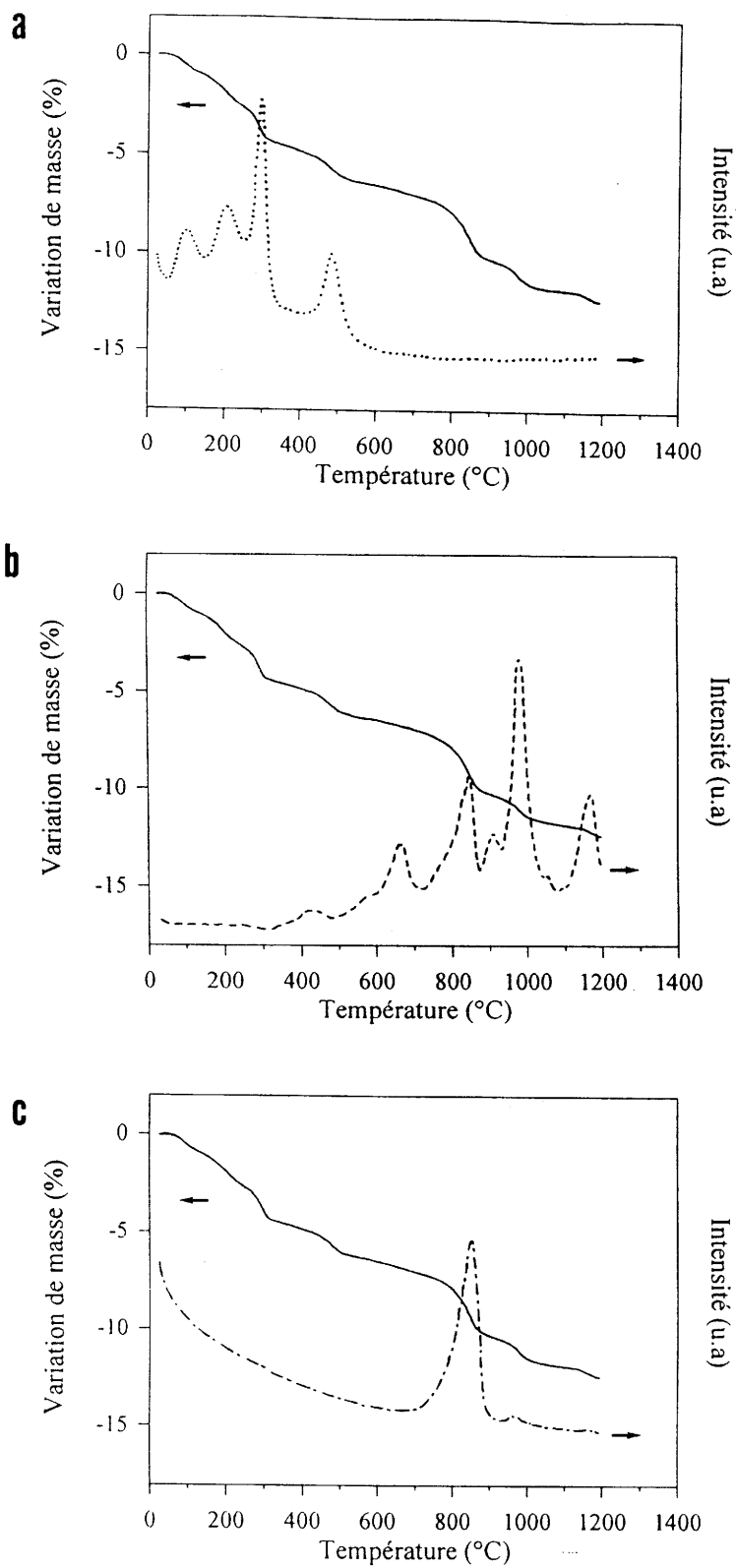


Figure II-19 : ATG et analyse des gaz émis de la poudre brute sous hélium  
a) H<sub>2</sub>O, b) O<sub>2</sub>, c) CO<sub>2</sub>



favorable au frittage et augmenterait la dispersion des caractéristiques de la poudre, morphologie et distribution de la taille des grains.

Par conséquent, nous avons choisi le cycle de calcination suivant pour tenter de régénérer la poudre brute (Figure II-20) :

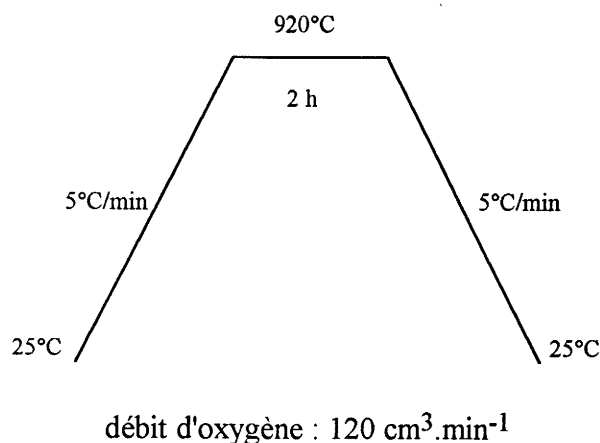


Figure II-20 : Cycle de régénération de la poudre brute.

### II-3- ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE POUDRE D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ REGENEREES

#### II-3-1- Caractéristiques de la poudre

Il s'agit de la poudre Rhône-Poulenc SU 87 ayant subi un seul traitement thermique suivant le cycle de calcination présenté figure II-20. Dans la suite de l'étude, nous désignerons cette poudre par le terme "POUDRE REGENEREES".

Le spectre de DRX ne présente que les raies relatives à  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Figure II-21).

La quantité moyenne de " $\text{Cu}^{3+}$ " a été déterminée expérimentalement par dosage chimique (annexe 2). Elle correspondrait à une valeur de  $7-\delta$  égale à 6,72.

La quantité de  $\text{CO}_2$  contenue dans la poudre a été déterminée à l'ENSCI Limoges (collaboration dans le cadre du CPR "supraconducteurs à température critique élevée"). Elle est de 0,65 % en masse de  $\text{CO}_2$  (soit 1800 ppm de carbone, soit 0,1 mole de C par mole d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ).

La taille moyenne des grains est de 3  $\mu\text{m}$  et la surface spécifique déterminée par adsorption de l'azote à 77 K (méthode BET) est de 1  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

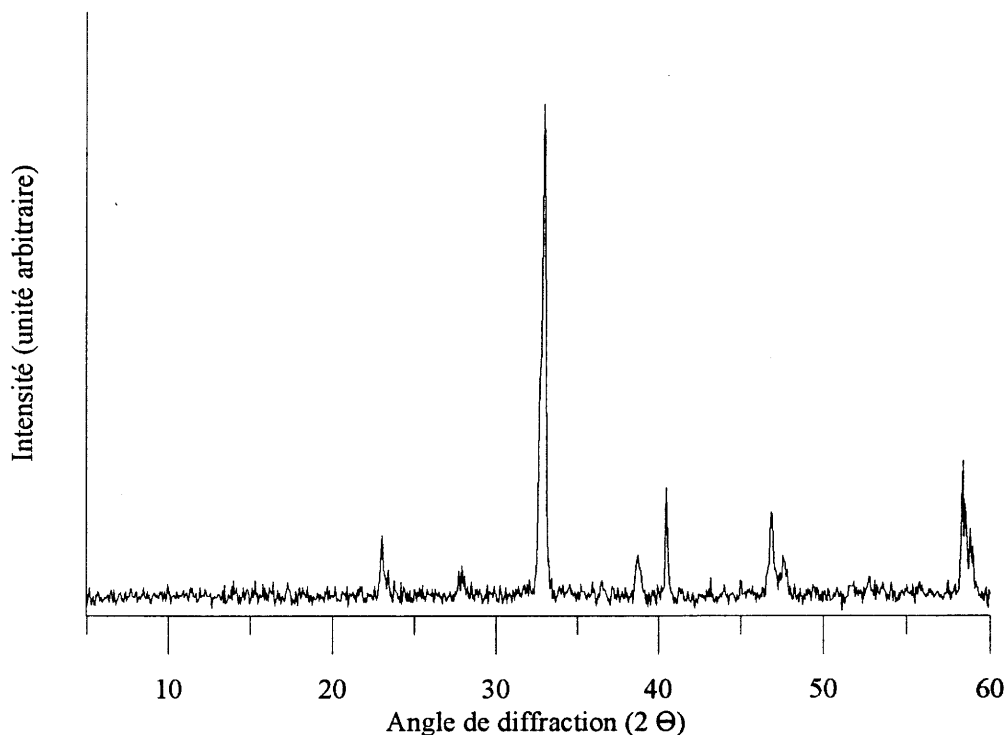


Figure II-21 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre régénérée.

### II-3-2- Analyses thermogravimétriques sous flux d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ )

L'analyse thermogravimétrique présentée figure II-22 a été réalisée sous flux d' $\text{O}_2$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  sur un échantillon de poudre régénérée (150 mg). Le refroidissement a été conduit à une vitesse de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

La courbe ne semble présenter qu'une seule perte de masse à partir de  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ . La perte de masse expérimentale à  $920^\circ\text{C}$  est de 1 %.

La valeur de  $7-\delta$  pour cette température et cette pression partielle d'oxygène doit être égale à 6,35 [Lindemer 89]. En supposant que la perte observée ne corresponde qu'à de l'oxygène et que l'équilibre thermodynamique soit atteint (aucune perte de masse supplémentaire n'est d'ailleurs observée au cours du palier en température à  $920^\circ\text{C}$ ), la valeur théorique de  $7-\delta$  dans la poudre au départ correspondrait à 6,80. Cette quantité est légèrement supérieure à celle déterminée par dosage chimique (6,72). La perte de masse observée en ATG n'est pas uniquement liée à un départ d'oxygène. En effet, nous savons que l'élimination des

espèces carbonatées n'est pas totale dans nos conditions de traitement ; Il serait nécessaire d'aller jusqu'à la décomposition de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (paragraphe II-2-4). Et le dosage de  $\text{CO}_2$  montre effectivement un taux de carbone résiduel de 0,65 %. La perte de masse expérimentale de 1 % à  $920^\circ\text{C}$  serait la somme de 2 contributions : oxygène ( $\Delta m/m = -0,9\%$  pour  $\text{O}_{6,72} \rightarrow \text{O}_{6,35}$ ) et  $\text{CO}_2$  ( $\Delta m/m = -0,1\%$ ). Cette dernière perte de masse ne concerne probablement que des carbonates de surface. Une partie des carbonates restants forme vraisemblablement des oxycarbonates d'yttrium, de baryum et de cuivre stables [Gotor 93, Raveau 93]. De plus, la prise de masse enregistrée au cours du refroidissement après un palier de 1 heure à  $920^\circ\text{C}$  est bien de 0,9 %. Il semble donc que la valeur de  $7-\delta = 6,72$  représente la valeur maximale que l'on puisse atteindre dans ces conditions de traitement pour la poudre régénérée.

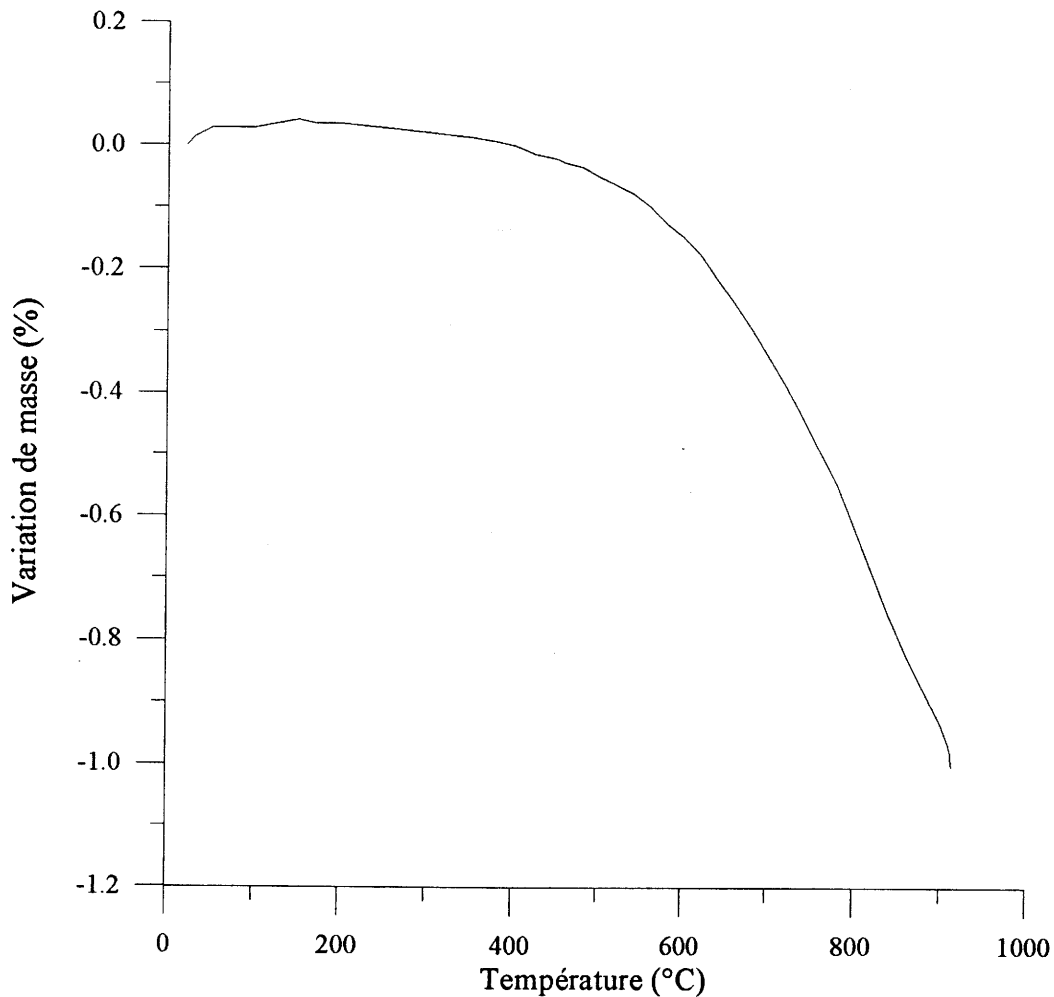


Figure II-22 : ATG de la poudre régénérée sous oxygène.

## II-4- ANALYSES DE CERAMIQUES ISSUES DES POUDRES BRUTES ET REGENEREES

### II-4-1- Frittage et évolution microstructurale

#### II-4-1-1- Analyses dilatométriques

La figure II-23 présente les courbes de retrait en fonction de la température d'échantillons pressés à 240 MPa de la poudre brute (échantillon B) et de la poudre régénérée (échantillon R). L'étude dilatométrique a été conduite sous flux d'O<sub>2</sub> avec une montée linéaire de température de 5°C.min<sup>-1</sup>. La température maximale était de 990°C suivie d'un palier de 2 heures et d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante de 5°C.min<sup>-1</sup>.

Les caractéristiques des échantillons B et R sont présentées tableau II-4.

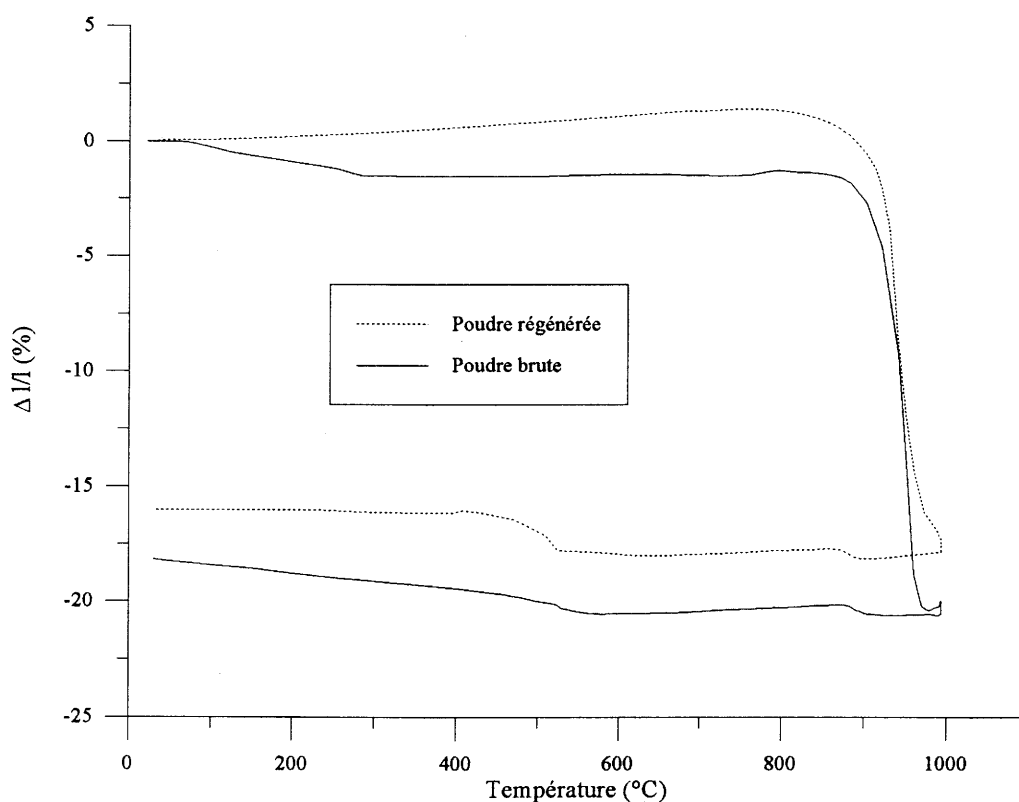


Figure II-23 : Analyses dilatométriques sous oxygène.

**Tableau II-4 : Caractéristiques des échantillons analysés en dilatométrie.**

	Echantillon B (Poudre brute)	Echantillon R (Poudre régénérée)
Composition (DRX)	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaCuO <sub>2</sub> , CuO, hydroxydes	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> 0,65 % en masse de CO <sub>2</sub>
Taille moyenne des grains (μm)	2,7	3
Densité de cru P <sub>mise en forme</sub> = 240 MPa	3,18	3,81

Dans les deux cas, les cinétiques de frittage sont proches. Toutefois, nous pouvons remarquer qu'il existe dans le cas de l'échantillon B, un premier retrait (~ 2,5 %) intervenant pour des températures inférieures à 300°C. Dans ce domaine de température, les analyses thermogravimétriques nous ont montré qu'il y avait décomposition des hydroxydes présents dans la poudre. Le départ des molécules d'eau peut entraîner une modification de la surface des grains et par suite de leur volume tout en favorisant des phénomènes de réarrangement de grains. Ces changements microstructuraux combinés permettraient d'expliquer ce premier retrait à basse température. Pour les deux types d'échantillons, la densification a brusquement lieu pour des températures supérieures à 900°C.

Au refroidissement, deux événements peuvent être notés.

Le premier correspond à une expansion du matériau de l'ordre de 1 % autour de 900°C, température pour laquelle intervient la recristallisation de l'eutectique ternaire YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et CuO. Cet événement serait caractéristique de la présence de résidus de phase liquide dans la céramique.

D'autre part, une expansion du matériau intervient de nouveau autour de 520°C. Elle ne peut pas correspondre à la transition quadratique-orthorhombique. D'une part celle-ci a lieu à 660°C sous O<sub>2</sub> et d'autre part, le sens de variation du retrait n'est pas respecté. En effet, le changement de structure quadratique-orthorhombique se traduit par une variation du volume de la maille élémentaire tel que :

$$V_{\text{quadra}} = 175,5 \text{ \AA}^3 > V_{\text{ortho}} = 174,2 \text{ \AA}^3 \text{ [Rao 93]}.$$

Sachant que la longueur de l'échantillon  $l$  est telle que :  $l = k \cdot V^{\frac{1}{3}}$  ( $k = \text{constante}$ ), la variation linéaire macroscopique liée à cette transformation structurale peut alors s'exprimer par :

$$\frac{l_{\text{ortho}} - l_{\text{quadra}}}{l_{\text{quadra}}} = \frac{V_{\text{ortho}}^{\frac{1}{3}} - V_{\text{quadra}}^{\frac{1}{3}}}{V_{\text{quadra}}^{\frac{1}{3}}} \quad \text{soit} \quad l_{\text{ortho}} = \left( \frac{V_{\text{ortho}}}{V_{\text{quadra}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot l_{\text{quadra}}$$

ce qui donne en terme de retrait normalisé :

$$\left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{ortho}} = \frac{l_{\text{ortho}} - l_0}{l_0} = \left( \frac{V_{\text{ortho}}}{V_{\text{quadra}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{l_{\text{quadra}}}{l_0} - 1$$

$$\text{soit} \quad \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{ortho}} = \left( \frac{V_{\text{ortho}}}{V_{\text{quadra}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{quadra}} \right] - 1$$

Expérimentalement  $\left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{quadra}}^{\text{exp}} = -0,179$ , ce qui devrait donner d'après ces calculs

$\left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{ortho}}^{\text{calcul}} = -0,181$  alors que nous observons  $\left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{ortho}}^{\text{exp}} = -0,16$  à  $400^\circ\text{C}$  dans le cas de la poudre régénérée.

En fait, il y a contraction des axes  $c$  et  $a$  lors de la transition de phase et dilatation de l'axe  $b$ . Un tel changement de volume, anisotropique, crée des contraintes dans le matériau. Ces contraintes augmentent avec la taille des grains pour des céramiques à grains désorientés. De plus, l'addition d'oxygène dans la phase orthorhombique rigidifie le matériau réduisant sa capacité à relaxer les contraintes [Suasmoro 92]. Dans notre cas, le frittage à  $990^\circ\text{C}$  conduit à des céramiques à très gros grains. L'expansion observée à  $520^\circ\text{C}$  correspond alors à l'apparition de microfissurations au sein du matériau, seule possibilité pour relaxer les contraintes liées à la transition quadratique-orthorhombique. L'apparition de cette microfissuration est encore plus nette dans le cas de la céramique R, phénomène que nous pouvons attribuer soit à une reprise d'oxygène plus rapide, soit à une taille de grains légèrement supérieure.

Ces courbes de dilatométrie montre bien que le passage de la phase quadratique à la phase orthorhombique est un point critique. En effet, une taille des grains trop importante favorisera une relaxation des contraintes par microfissuration du matériau ce qui justifie a fortiori le choix d'un domaine de frittage limité à  $950^\circ\text{C}$ .

L'analyse des courbes dérivées de dilatométrie montre que des différences existent entre le comportement au frittage des deux types de poudres (Figure II-24).

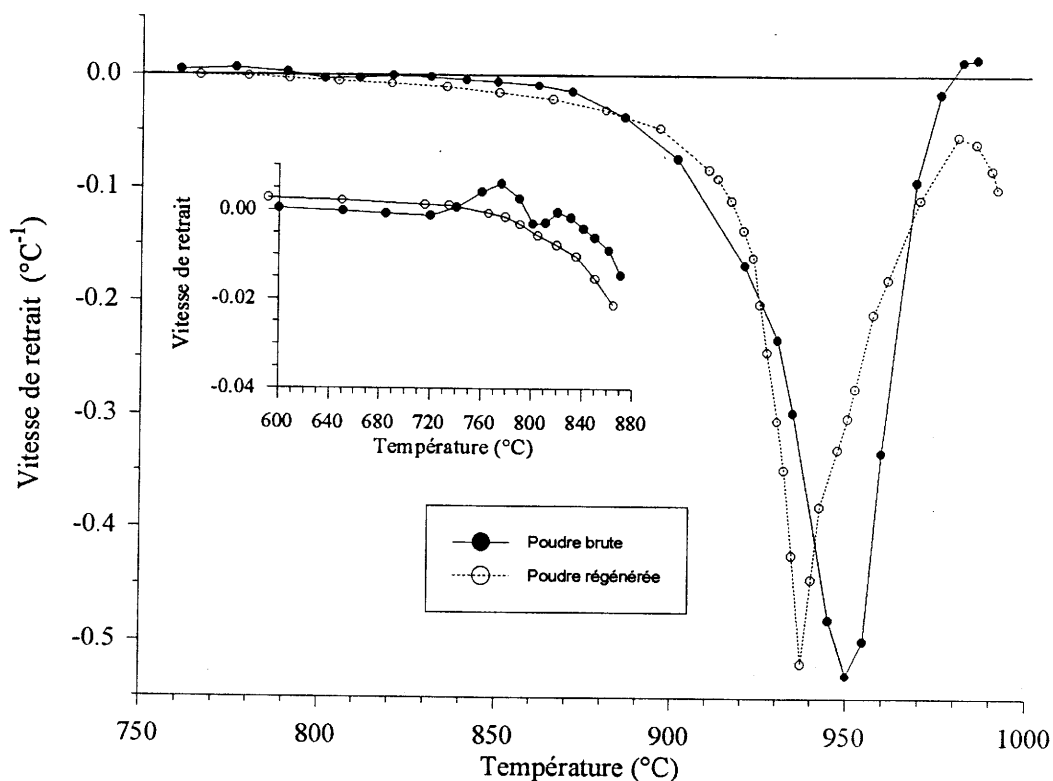


Figure II-24 : Courbes dérivées de dilatométrie.

Les densifications des échantillons B et R débutent respectivement à 820 et 760°C. Dans le cas de l'échantillon B, une légère expansion du matériau peut être notée dans le domaine de température 720-820°C qui correspondrait au dégagement de  $\text{CO}_2$  lié à la décomposition des espèces carbonatées présentes dans la poudre brute. L'accident autour de 810°C peut être relié à la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  de  $\text{BaCO}_3$  déjà mentionnée et le début réel du retrait n'est notable qu'après 820°C. La présence de ces carbonates semble avoir pour effet de retarder la température de début de densification.

Par la suite et dans les deux cas la vitesse de densification devient significative au delà de 900°C. Toutefois, l'allure de ces deux courbes est sensiblement différente et les maxima sont atteints à  $\sim 950$  et  $935^\circ\text{C}$  pour les échantillons B et R respectivement.

Ces variations du comportement dilatométrique sont là encore attribuables aux différences de composition granulaire existant au départ. Nous pouvons relier les maxima des vitesses de densification à l'apparition de phases liquides qui favorisent les phénomènes de diffusion et par conséquent la densification. Or, comme les études précédentes l'ont montré

(paragraphe II-2-2, II-2-3, II-2-4) les températures d'apparition des phases liquides sont dépendantes à la fois de l'atmosphère (importance du dégagement de  $\text{CO}_2$ ), de la composition chimique et de la répartition des différentes phases dans le matériau.

Dans le cas de l'échantillon B, la présence de nombreux grains de  $\text{CuO}$  et de  $\text{BaCuO}_2$  associé au dégagement de  $\text{CO}_2$  (diminution de la  $P_{\text{O}_2}$  et donc diminution des températures d'apparition des phases liquides) conduit au passage par les eutectiques e1 et e2 et mettrait en jeu majoritairement le péritectique p1 pour une température d'environ  $950^\circ\text{C}$ . Pour l'échantillon R, la composition peut être considérée même dans sa répartition granulaire comme plus proche de la composition cationique moyenne. La succession des événements thermiques dans le diagramme Y-Ba-Cu-O fait alors intervenir un chemin différent du précédent qui mettrait en jeu majoritairement l'eutectique e1 (et éventuellement e2) sans passer par la suite par p1.

Cette étude montre clairement l'extrême sensibilité du matériau lors d'un traitement thermique aux conditions expérimentales : composition chimique et répartition granulaire, atmosphère régnant au niveau de l'échantillon.

#### II-4-1-2- Evolution microstructurale

Les échantillons B (poudre brute) et R (poudre régénérée) ont été frittés pendant 2 heures sous flux d' $\text{O}_2$  (débit  $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). L'effet de la température de frittage sur la compacité de ces céramiques est indiqué tableau II-5. La mesure de compacité est effectuée par mesure du volume apparent de l'échantillon et normalisée par rapport à la densité théorique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $d = 6,35$ ). L'erreur commise sur la mesure est estimée à  $\pm 3 \%$ .

**Tableau II-5** : Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage (2 h sous flux d' $\text{O}_2$ ).

Température de frittage ( $^\circ\text{C}$ )	Densité relative (%)	
	Céramique B	Céramique R
920	80	70
950	91	91



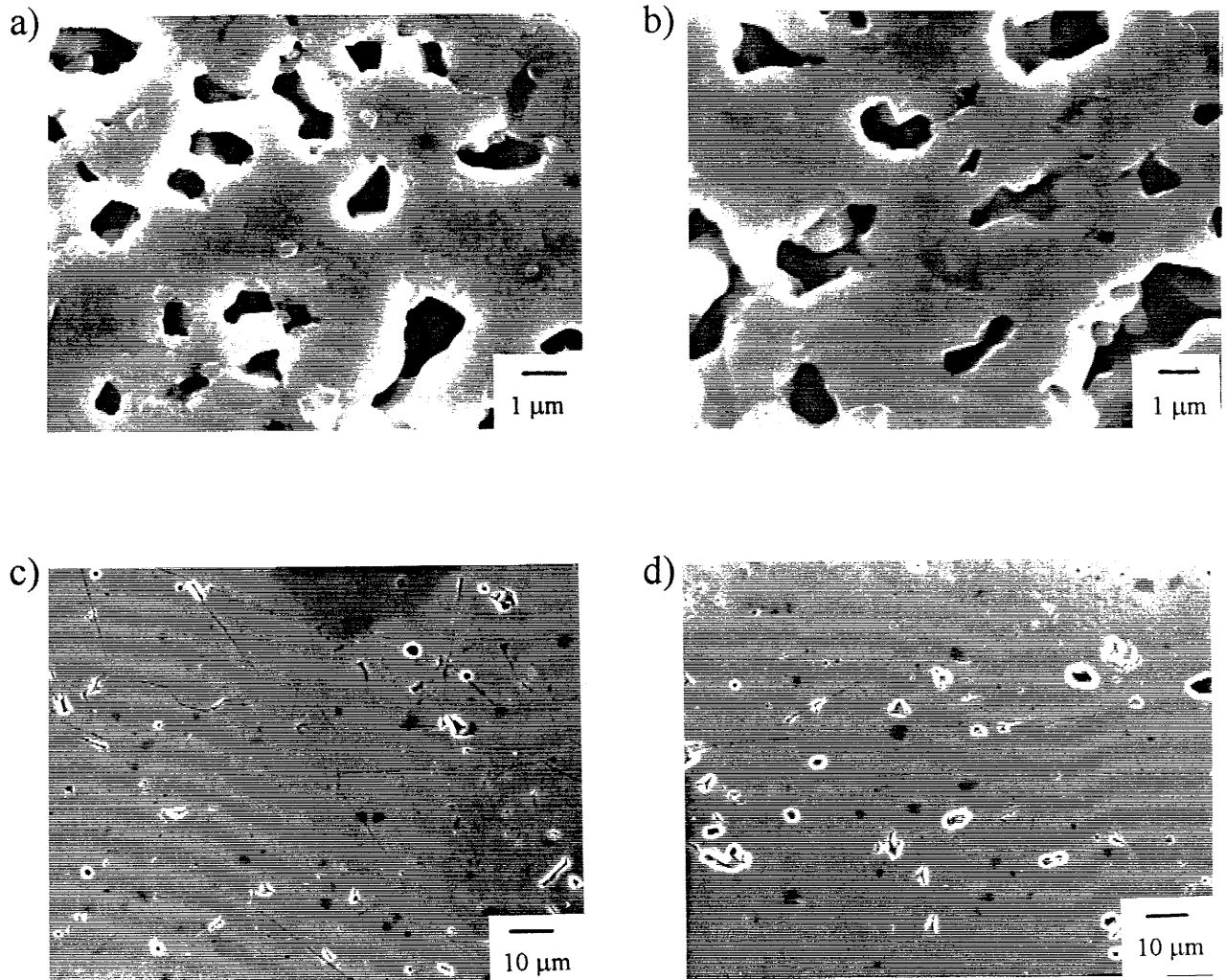
La céramique B présente à 920°C une densité relative supérieure de 10 % à celle de la céramique R, bien que les tailles moyennes des grains des poudres de départ soient sensiblement identiques (2,7  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  respectivement). Si l'élimination des carbonates dans la poudre brute tend à retarder la densification, les impuretés granulaires  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  conduisent à l'apparition des phases liquides eutectiques e1 et e2 autour de 900 - 920°C qui favorisent la densification dans ce domaine de température. En effet, les courbes dérivées de dilatométrie (Figure II-24) montrent que pour des températures inférieures à 920°C, la cinétique de frittage de la poudre brute est supérieure à celle de la poudre régénérée. Toutefois, l'apparition très localisée de ces phases liquides et les quantités mises en jeu ne sont pas suffisantes pour promouvoir réellement la densification.

A 950°C, les deux types de céramiques atteignent une densité relative de 91 %. L'augmentation importante de densité relative entre 920 et 950°C est due à un changement des mécanismes de frittage : principalement diffusion à l'état solide à 920°C et frittage en phase liquide à 950°C [Shi 88, Chu 90, Shin 92, Aselage 94]. Ces phases liquides sont imputables aux inhomogénéités chimiques de type  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ . Elles conduisent aussi à une croissance exagérée des grains comme cela peut être observée sur les clichés de microscopie électronique à balayage de surfaces polies (Figure II-25).

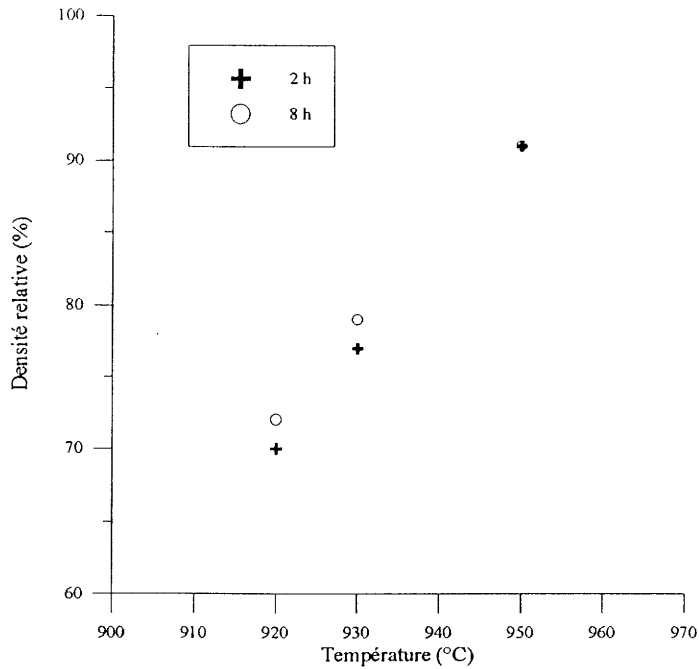
Les céramiques frittées à 950°C présentent de nombreuses inclusions de  $\text{CuO}$ . Ceci pourrait être dû à la recristallisation d'un liquide soit eutectique soit péritectique lors du refroidissement. En effet, dans le cas d'un système biphasé constitué de particules solides (par exemple 123) et d'un liquide, après refroidissement, la céramique est constituée de particules du constituant à plus haut point de fusion dispersées dans une matrice 123. Il a été également suggéré que la présence de  $\text{CuO}$  libre dans des céramiques frittées d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  puisse être le résultat d'insertion de carbone dans la structure cristalline [Gotor 94]. Pour notre part, les analyses effectuées par microsonde électronique (Paragraphe II-4-2) ne nous permettront pas de vérifier cette hypothèse.

La croissance exagérée des grains de la céramique R prouve que bien que la poudre régénérée soit pure au seuil de détection des rayons X, elle n'est pas exempte d'inhomogénéités chimiques.

Nous avons suivi l'évolution de la densité relative des céramiques de type R en fonction de la température et du temps de frittage (Figure II-26).



**Figure II-25 : Clichés de microscopie électronique à balayage des céramiques issues des poudres :  
a) brute et b) régénérée frittées à 920°C sous oxygène, c) brute et d) régénérée frittées à 950°C  
sous oxygène.**



**Figure II-26 : Evolution de la densité relative des céramiques en fonction de la température et du temps de frittage.**

La température de 920°C n'est manifestement pas suffisante pour atteindre des densités relatives proche de la densité théorique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (70 % pour  $t = 2$  h, 72 % pour  $t = 8$  h). La densité relative du fritté reste faible par rapport à la densité de cru (60 %). Les figures II-27a et II-27b présentent des clichés de microscopie électronique à balayage de fractures de ces céramiques. Les échantillons sont très poreux, en accord avec la densité géométrique. Les grains ont gardé une forme sphérique et une petite taille (de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ ). Il ne semble pas qu'il y a eu de croissance significative des grains entre  $t = 2$  h et  $t = 8$  h.

Pour une température de 930°C, la densité relative évolue peu ( $\sim 79$  %). L'accroissement de la taille des grains est notable et des plaquettes commencent à se développer (Figures II-27c et II-27d) ce qui est en accord avec l'apparition localisée d'une phase liquide due à l'eutectique ternaire e1. La céramique devient inhomogène du point de vue microstructural avec le développement de zones denses au milieu de zones poreuses.

Pour un temps de 2 h à 950°C, l'augmentation de la proportion de phase liquide conduit à un grossissement de la taille des grains (Figures II-27e et II-27f). Il faut noter que dans ce type de céramiques, les fractures sont à la fois inter et intragranulaires. Des zones denses et des zones poreuses sont de nouveau observées, montrant le caractère local de l'apparition de ces phases liquides (nécessité des trois constituants  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ ).

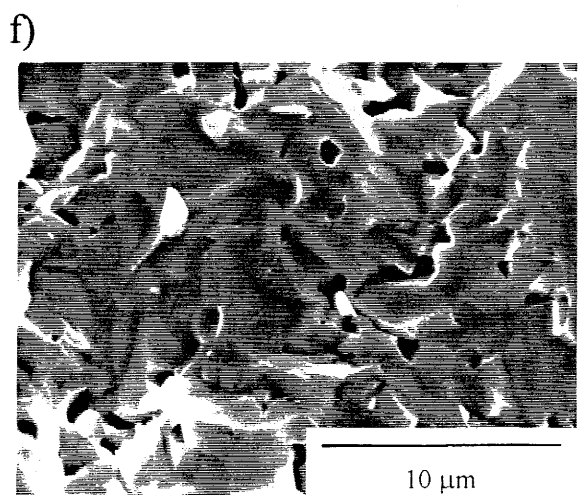
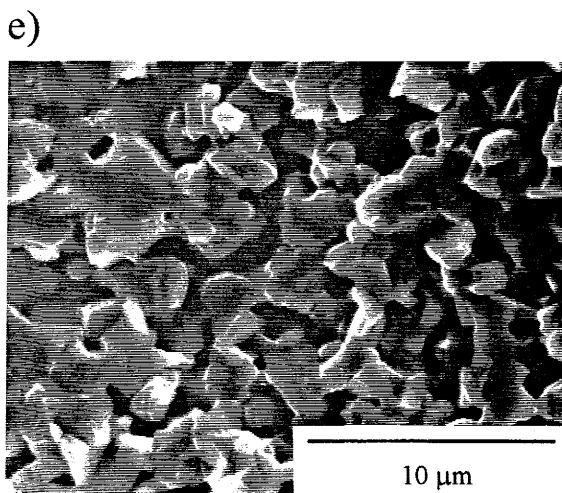
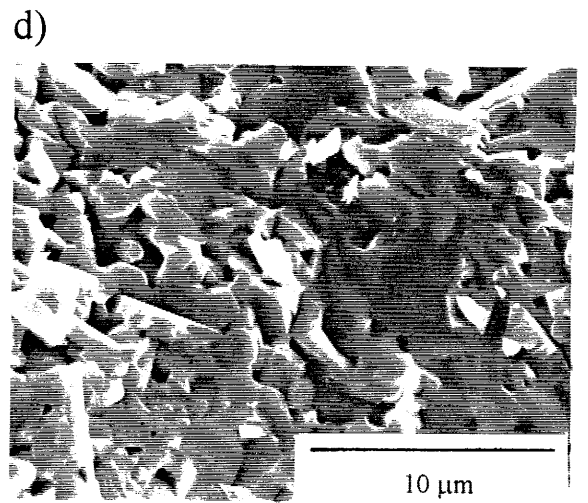
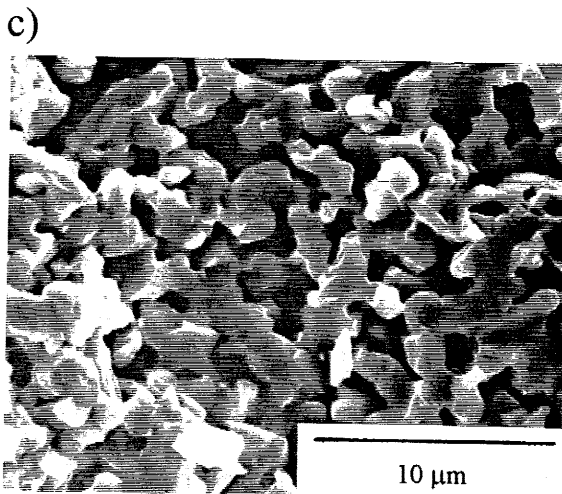
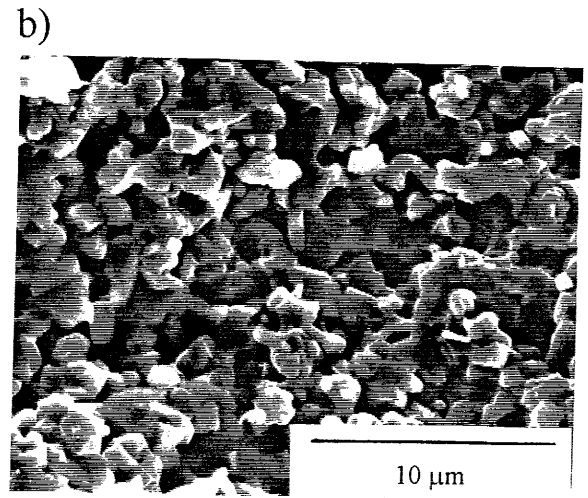
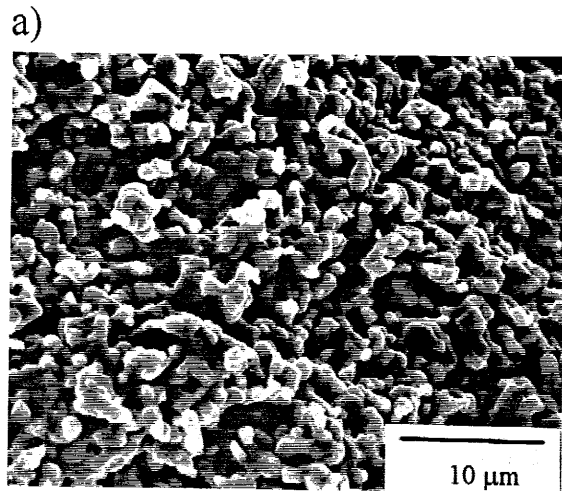


Figure II-27 : Clichés de microscopie électronique à balayage de céramiques frittées :

- a) 920°C-2 h, b) 920°C-8 h, c) 930°C-8 h, zone poreuse, d) 930°C-8 h, zone dense,  
e) 950°C-2 h, zone poreuse, f) 950°C-2 h, zone dense.

## II-4-2- Composition cationique

Une analyse systématique des compositions cationiques des céramiques frittées à partir de la poudre brute (céramique B) et de la poudre régénérée (céramique R) a été réalisée par microsonde électronique (microsonde de Castaing). L'analyse étant difficile sur les céramiques frittées à 920°C de part leur fort taux de porosité, seules les céramiques frittées à 950°C pendant 2 heures sous flux d'O<sub>2</sub> (débit 120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) ont été étudiées. Deux types d'analyses ont été conduites :

- Le volume analysé en chaque point étant d'environ 1 μm<sup>3</sup> et les grains sous forme de plaquettes d'environ 5 μm × 20 μm, il était possible de suivre d'éventuelles variations de composition à l'intérieur d'un grain.
- D'autre part, des profils automatiques ont été réalisés le long d'une section polie de l'échantillon en des points espacés de 10 μm.

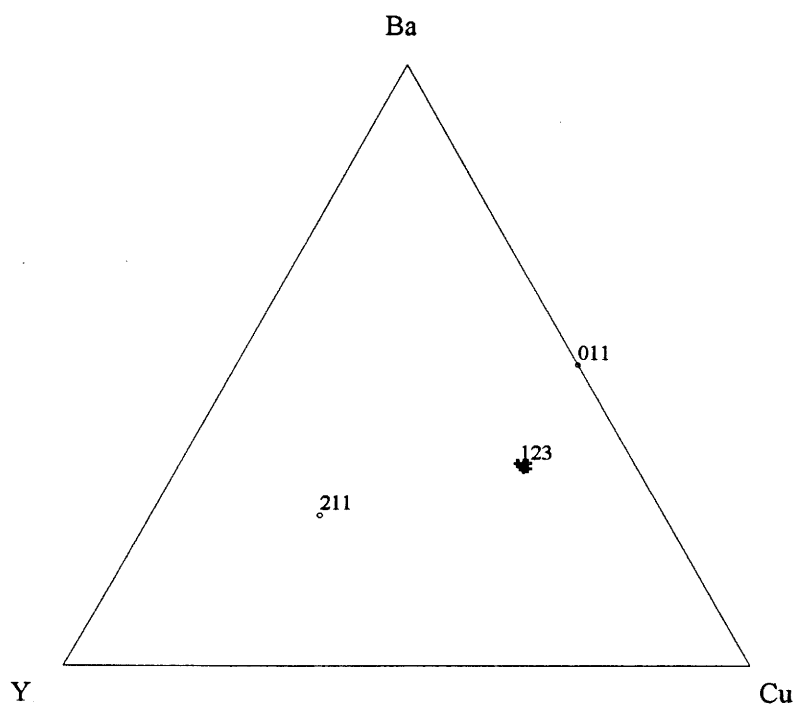
Les résultats ont été représentés dans le diagramme ternaire Y, Ba, Cu.

### II-4-2-1- Composition cationique à l'intérieur des grains

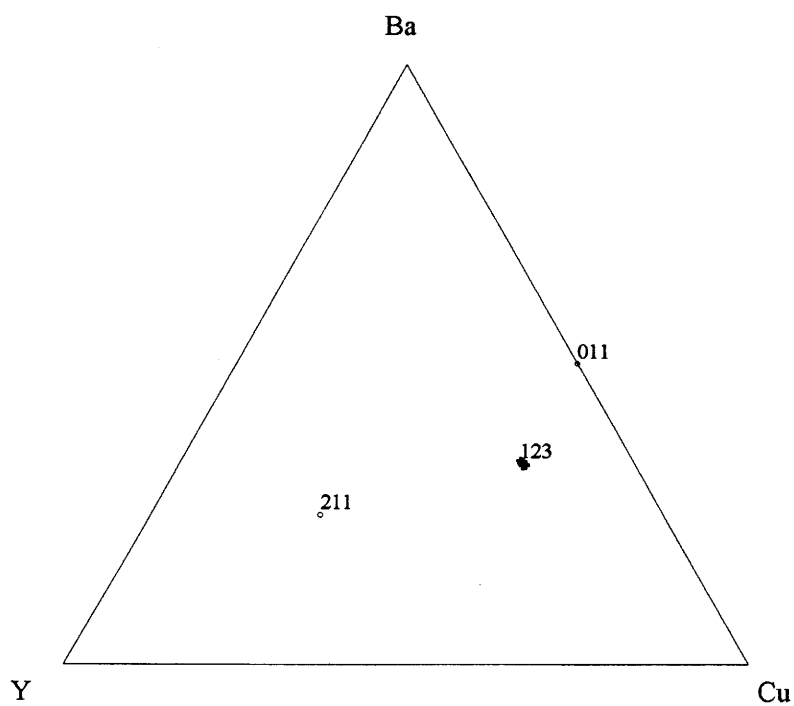
Les figures II-28a et II-28b représentent les compositions cationiques à l'intérieur d'un grain respectivement pour une céramique B et une céramique R.

Dans les deux cas, la dispersion des résultats autour du point correspondant à la composition Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> est faible. Les traitements thermiques (régénération et/ou frittage) semblent donc suffisants pour obtenir des céramiques dont les grains présentent une composition cationique égale à 1:2:3. Dans les conditions propres à l'étude, nous n'avons pas mis en évidence de gradients de composition cationique comme cela a pu être mentionné par ailleurs [Chow 94]. Un éventuel déficit en cuivre lié à l'existence d'un oxycarbonate n'a pas été observé. Dans la mesure où nous avons constaté que du CO<sub>2</sub> se dégageait jusqu'à des températures proche de la fusion d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, il semblait possible que ce carbone soit incorporé dans le réseau d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Les résultats de microsonde électronique ne nous permettent pas de confirmer cette hypothèse (la dispersion des mesures autour du point 123 est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale).

a)

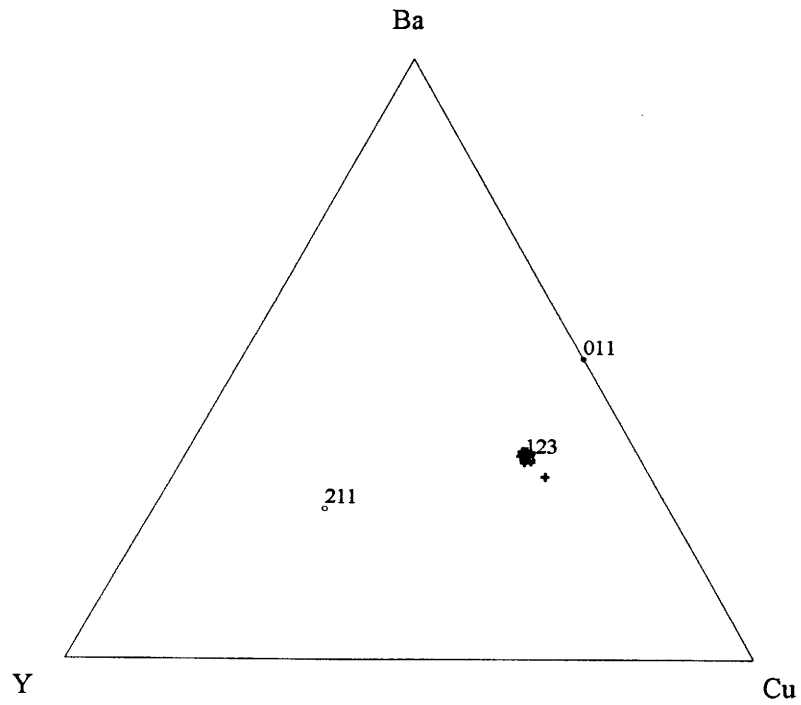


b)



**Figure II-28 : Compositions cationiques à l'intérieur d'un grain :**  
a) céramique B (poudre brute), b) céramique R (poudre régénérée).

a)



b)

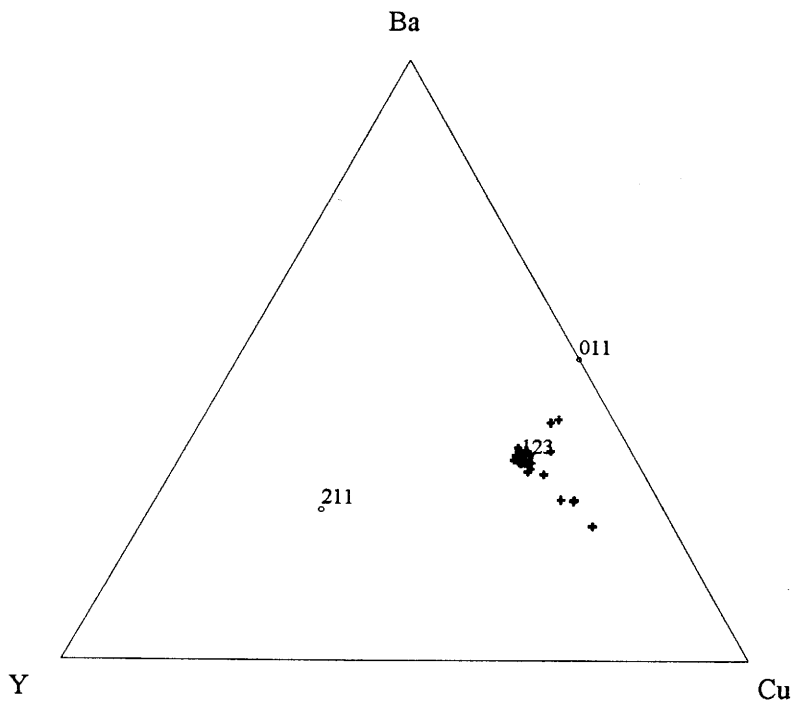


Figure II-29 : Compositions cationiques le long d'une section polie de céramiques :  
a) céramique B (poudre brute), b) céramique R (poudre régénérée).

## II-4-2-2- Composition cationique le long de sections polies de céramiques

Les figures II-29a et II-29b représentent les compositions cationiques le long d'une section polie respectivement pour une céramique B et une céramique R. Le nombre d'analyses est respectivement de 30 (sur une longueur de 0,3 mm) et de 100 (sur une longueur de 1 mm).

Dans le cas de la céramique B, les pointés se situent essentiellement autour de la composition  $Y_1Ba_2Cu_3$  et sur la droite joignant 123 et CuO. Ceci est révélateur dans ce type d'échantillon d'un gradient de composition entre  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  et CuO. Les compositions cationiques liées aux analyses réalisées sur la céramique R se situent dans le triangle 123 -  $BaCuO_2$  - CuO. D'autres profils donnent moins de dispersion des résultats mais ceux-ci permettent de bien mettre en évidence l'existence de fusions partielles très localisées.

Ainsi, dans les deux cas, les phases liquides apparaissant lors de la montée en température semblent bien être de nature différente comme cela avait déjà été évoqué lors des analyses dilatométriques. Le frittage de la poudre brute met en jeu de façon prépondérante une phase liquide liée à la présence de CuO libre. Ceci est en fait dû à un temps de réaction insuffisant lors de la montée en température pour reformer totalement la phase  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  avant le début du frittage. La poudre régénérée, bien que pure au seuil de détection des rayons X, contient encore des inhomogénéités de type  $BaCuO_2$  et CuO dues probablement à une réaction incomplète à l'état solide. Lors du frittage, ces inhomogénéités produisent entre 920 et 950°C un liquide eutectique responsable des inhomogénéités de composition observées dans la céramique.

## II-4-3- **Composition anionique : détermination des taux de carbone et d'oxygène**

### II-4-3-1- Détermination de la composition locale par analyse nucléaire

Cette étude a été effectuée en collaboration avec P. Berger du laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS - Saclay).

L'écart  $\delta$  à la stoechiométrie influence notablement les propriétés supraconductrices de  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ . La détermination de la teneur moyenne en oxygène au sein des céramiques est nécessaire mais n'est pas suffisante pour comprendre les phénomènes de réoxydation et par la suite affiner l'interprétation des propriétés supraconductrices. La détermination de profils de concentration en oxygène de la surface au coeur de la céramique ou de part et d'autre d'un joint de grain est primordiale pour obtenir les corrélations souhaitées.



Les possibilités de caractérisation apportées par une microsonde nucléaire semblait particulièrement intéressantes pour la détermination locale des taux d'oxygène et de carbone dans des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Cette technique est d'une part non destructive et elle se prête bien à la détermination quantitative des éléments légers ( $\text{H} \rightarrow \text{F}$ ). D'autre part, des faisceaux relativement fins peuvent être utilisés pour obtenir des informations locales.

Les analyses ont été effectuées avec un faisceau de deutérons à 1,4 MeV et une taille de faisceau de  $10 \times 15 \mu\text{m}^2$ . L'information est réémise sur une profondeur de 2  $\mu\text{m}$ . Il semblait difficile d'améliorer la résolution latérale sans dégradation de l'échantillon (implantation de deutérons). Les taux d'oxygène et de carbone ont été déterminés en utilisant les réactions nucléaires  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1\gamma)^{17}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$  avec un détecteur situé à  $170^\circ$ . Sur les spectres des protons des réactions nucléaires, l'échelle des abscisses est une échelle d'énergie qui peut être convertie en une échelle de profondeur pour chacune des réactions nucléaires. Dans le cas de l'oxygène, les mesures ont été effectuées par rapport à un étalon de  $\text{SiO}_2$  et dans le cas du carbone par rapport à un minéral dont le taux de C est bien connu (scapolite 7118 ppm). La précision de la mesure de la stoechiométrie en oxygène est de  $\pm 0,05$ .

#### II-4-3-2- Détermination du taux de carbone et d'oxygène

Les échantillons analysés étaient des céramiques frittées à  $950^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous flux d' $\text{O}_2$  ( $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) et refroidies avec une vitesse de  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  jusqu'à température ambiante. Le taux de carbone résiduel contenu dans la poudre régénérée est de 0,65 % en masse de  $\text{CO}_2$  soit 1800 ppm de C. Le tableau II-6 récapitule les résultats des analyses.

L'échantillon B possède à la fois une teneur élevée en carbone (2250 ppm soit 0,12 mole de C/mole d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) et une faible teneur en oxygène (6,65). Les espèces carbonatées contribuent au cours de leur décomposition pendant le frittage à former aux interfaces pore-grain une couche amorphe qui, en jouant le rôle de barrière de diffusion vis à vis de l'oxygène, empêche une oxydation optimale des grains de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Heintz 90]. La céramique R contient un taux de C de l'ordre de 1350 ppm (0,075 mole de C/mole d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) ce qui est légèrement inférieur au taux de C de la poudre de départ (1800 ppm, 0,1 mole de C/mole d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ). La stoechiométrie en oxygène de la céramique a été estimée à 7. La céramique B contient un taux de C nettement supérieur à la céramique R. Ainsi, il semble appréciable d'effectuer un traitement thermique de régénération avant frittage de la poudre. D'autre part, après frittage à  $950^\circ\text{C}$ , la céramique contient encore une quantité non négligeable de C. Il est à noter que l'échantillon a perdu au cours de ce deuxième traitement en température 450 ppm de C (soit un équivalent de 0,15 % en masse de  $\text{CO}_2$ ), ce

qui semble cohérent avec les pertes de masse observées en ATG sur la poudre régénérée (paragraphe II-3-2).

**Tableau II-6 : Taux de carbone et d'oxygène dans les poudres et dans les céramiques frittées à 950°C - 2 h- O<sub>2</sub>.**

	Taux de C dans la poudre (ppm)	7-δ dans la poudre (dosage chimique global)	Taux de C dans la céramique (ppm) (microsonde)	7-δ dans la céramique (microsonde)
Céramique B (poudre brute)	BaCO <sub>3</sub> visible en DRX	6,53	2250	6,65
Céramique R (Poudre régénérée)	1800	6,72	1350	7

Un dosage chimique par le sel de Mohr (annexe 2) du taux moyen de "Cu<sup>3+</sup>" de la céramique R conduit à 0,4 "Cu<sup>3+</sup>" soit une valeur de 7-δ égale à 6,70, alors que la stoechiométrie en oxygène déterminée par microsonde nucléaire donne une valeur de 7.

Une première hypothèse prenant en compte l'incorporation de groupements (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> dans le réseau cristallin d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> peut être envisagée. Un taux de carbone de 1350 ppm conduirait à la formule limite suivante YBa<sub>2</sub>Cu<sub>2,925</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,075</sub>O<sub>6,775</sub> avec un taux d'oxygène global égal à 7 (les analyses en microsonde nucléaire ne font pas la différence entre les oxygènes engagés dans diverses liaisons chimiques). Un calcul à partir de l'équilibre des charges formelles conduirait en fait à une valeur de 0,85 "Cu<sup>3+</sup>". La différence avec la valeur obtenue par dosage chimique ne peut pas être uniquement imputée aux carbonates.

Il est vraisemblable qu'il existe des gradients de stoechiométrie en oxygène. La microsonde nucléaire donne une valeur locale proche de la surface de la céramique puisque la profondeur analysée est de 2 μm, tandis que le dosage chimique donne une valeur globale du taux de "Cu<sup>3+</sup>" et par suite du taux d'oxygène. De plus, cette dernière valeur est probablement sous estimée du fait de la difficulté de dissolution des céramiques dans l'acide chlorhydrique (problème qui n'est pas rencontré dans une poudre, voir annexe 2).

#### II-4-4- Comportement magnétique

D'une manière générale, le comportement magnétique des supraconducteurs à température critique élevée est décrit au chapitre IV. Nous présentons simplement ici les évolutions comparées de la susceptibilité en fonction de la température des céramiques élaborées à partir des poudres brutes et régénérées.

Les caractérisations ont été réalisées par susceptibilité alternative en champ magnétique faible (avec une fréquence de 333 Hz, de 100 à 60 K) sur des barreaux parallélépipédiques de dimensions  $2 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$ . L'évolution des parties réelles et imaginaires pour des céramiques frittées à  $920^\circ\text{C}$  est présentée figure II-30.

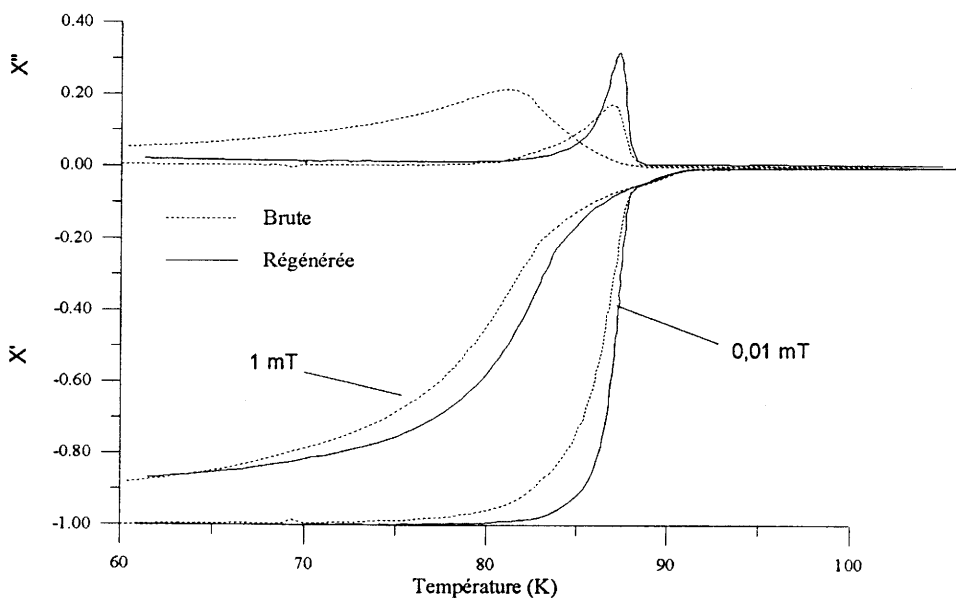


Figure II-30 : Evolution de la susceptibilité alternative des céramiques frittées à  $920^\circ\text{C}$ .

Pour les deux échantillons,  $T_c$  est environ égal à 91 K et le début de la transition supraconductrice indépendante du champ ne représente qu'une très faible partie de la transition totale. Ce comportement est caractéristique d'une céramique à petits grains, ce qui correspond aux observations microstructurales reportées sur les figures II-25 et II-27. La transition principale qui est observée en dessous de 88 K est légèrement plus raide pour la céramique R que pour la céramique B ce qui traduit une meilleure homogénéité de ce matériau. Cette remarque est confirmée par sa dépendance en champ sensiblement plus faible que celle de la céramique issue de la poudre brute.

La figure II-31 relative aux céramiques densifiées à 950°C montre les mêmes valeurs de  $T_c$  mais une différence importante du comportement magnétique en fonction de la température et du champ. En particulier, pour le champ le plus intense (1 mT), deux transitions sont clairement visibles suggérant l'existence de deux phases au sein du matériau. Au contraire, l'échantillon R présente une transition unique et raide pour le champ le plus faible. La dépendance en champ est bien plus faible même si une seconde transition est aussi observée pour le champ le plus fort. La proportion relative de cette seconde transition reste malgré tout réduite. La céramique issue de la poudre régénérée apparaît de bien meilleure "qualité" en raison d'une meilleure homogénéité.

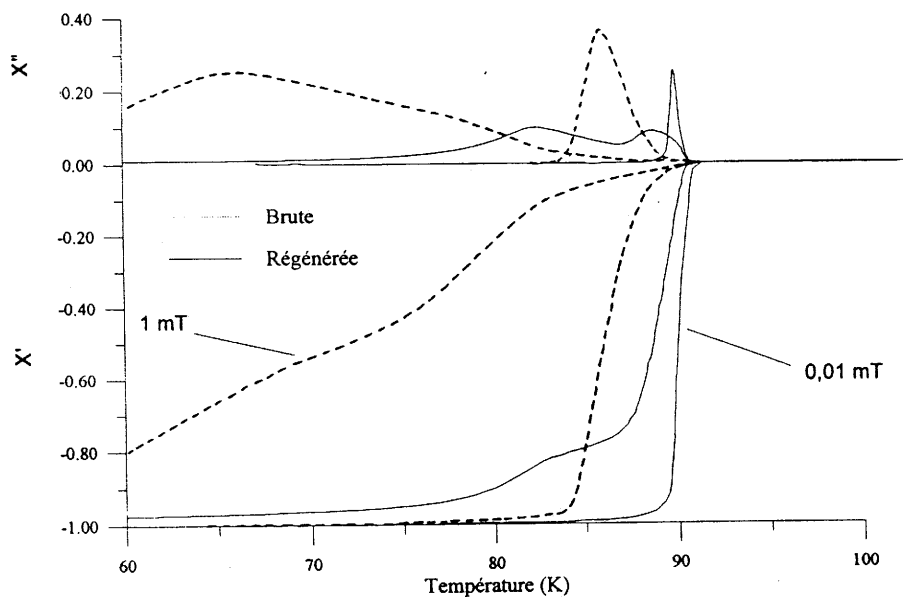


Figure II-31 : Evolution de la susceptibilité alternative des céramiques frittées à 950°C.

## CONCLUSIONS

Les analyses thermiques réalisées sur une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  partiellement dégradée en milieu atmosphérique (poudre "brute") et pour différentes pressions partielles d'oxygène (sous flux d' $\text{O}_2$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ ; à l'air,  $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}$  et sous hélium,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-3} \text{ MPa}$ ) nous ont permis de mettre en évidence plusieurs points.

Tout d'abord, la forte réactivité de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vis à vis des agents atmosphériques est confirmée puisque des hydroxydes ayant des températures de décomposition de l'ordre de  $450^\circ\text{C}$  ont été trouvés. Les températures d'élimination des espèces carbonatées sont supérieures à  $750^\circ\text{C}$  sous oxygène et diminuent peu avec la  $P_{\text{O}_2}$ . La perte de masse se situant à plus haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) est attribuable à la décomposition du carbonate de baryum. Cette décomposition n'est pas totale pour le domaine de température dans lequel nous désirons densifier le matériau (température de l'ordre de  $920 - 950^\circ\text{C}$ ). Il a été noté que des températures de l'ordre de la température de fusion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  étaient nécessaires pour décomposer complètement ces espèces ce qui pourrait impliquer l'existence de carbonates insérés dans le réseau cristallin d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

La complémentarité des analyses thermiques et de la diffraction des rayons X nous a permis de montrer l'importance des pressions partielles d'oxygène, y compris à très petite échelle. La présence d'inhomogénéités chimiques telles que  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  entraîne, lors d'un traitement thermique et pour des températures supérieures à  $925 - 930^\circ\text{C}$ , la formation de phases liquides liées aux eutectiques ternaires e1 et binaires e2 (respectivement  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  ou ces deux derniers constituants) et au péritectique p1 (mettant en jeu uniquement  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et  $\text{CuO}$ ). Un phénomène d'orientation des spectres de poudre caractéristique de la croissance anisotrope des grains (observée par microscopie électronique à balayage) a été noté lors de l'apparition de ces phases liquides.

Il est ainsi, extrêmement difficile de prévoir l'évolution chimique et microstructurale d'une poudre contenant des impuretés chimiques si la pression partielle d'oxygène n'est pas parfaitement maîtrisée. En particulier, l'absence de balayage de gaz et la décomposition des carbonates résiduels (surtout  $\text{BaCO}_3$ ) sont susceptibles de modifier de manière importante les pressions partielles locales d'oxygène au sein de la poudre et par conséquent les températures d'apparition des phases liquides. Ces phases liquides favorisent alors localement l'existence d'inhomogénéités chimiques et microstructurales (agglomération de grains).

Dans le but de reformer la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à partir d'une poudre dégradée, le meilleur compromis entre croissance des grains et élimination des carbonates consiste en un traitement thermique à  $920^\circ\text{C}$  sous oxygène et sous balayage de gaz (poudre "régénérée").

Lors du procédé de mise en oeuvre des céramiques, nous avons montré l'extrême sensibilité du matériau final à son "histoire" chimique.

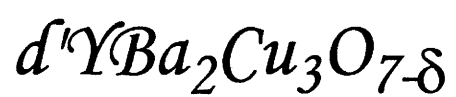
En effet, des analyses dilatométriques conduites à la fois sur les poudres brutes et régénérées ont montré d'une part, que la présence de carbonates tendait à retarder le début de la densification et que d'autre part, les maxima des vitesses de densification étaient intimement reliés à la nature des phases liquides relatives aux eutectiques et péritectiques précédemment cités. Lors du refroidissement de la céramique, une taille de grains trop importante favorisera une relaxation des contraintes par microfissuration du matériau. Ceci justifie a posteriori le choix d'un domaine de frittage basse température ( $T < 950^{\circ}\text{C}$ ).

Les analyses de surface indiquent que les traitements thermiques (régénération et/ou frittage) semblent acceptables pour obtenir des céramiques dont les grains présentent une composition voisine de 1:2:3 mais des inhomogénéités de composition chimiques liées à des fusions partielles au sein de l'échantillon ont été mises en évidence.

Les taux d'oxygène déterminés par une analyse locale de la surface de la céramique (microsonde nucléaire) et par un dosage chimique global montrent de nettes différences. Des différences de taux d'oxygénation entre la surface et le coeur de la céramique sont ainsi suspectées.

*CHAPITRE III :*

*Synthèse de poudres*



## INTRODUCTION

Les conclusions énoncées au chapitre précédent montrent l'intérêt d'une étude des **procédés d'élaboration des poudres** de manière à obtenir des céramiques dont les caractéristiques (homogénéité chimique et répartition de la taille des grains) soient parfaitement maîtrisées. Nous avons donc décidé de développer notre propre synthèse de poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Les **problèmes de carbonatation** intervenant lors de la synthèse sont essentiellement **liés à l'élément baryum**. Il semblait donc nécessaire d'éviter la formation de  $\text{BaCO}_3$  en utilisant un précurseur sans carbone et en calcinant dans une atmosphère exempte de  $\text{CO}_2$ . Après avoir évalué les différents avantages et inconvénients des synthèses par réaction à l'état solide et des voies sol-gel, notre choix s'est porté sur une **voie mixte oxy-nitrate** dans laquelle **l'yttrium et le cuivre sont amenés sous forme d'oxyde et le baryum sous forme de nitrate**. L'étude des différents paramètres régissant la synthèse a été effectuée : atmosphère et température de calcination, vitesse de montée en température, durée des paliers... L'objectif de notre travail a donc été l'optimisation de ces différents paramètres de manière à obtenir  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à relativement basse température tout en maintenant des cinétiques de réaction acceptables et en minimisant la présence d'impuretés.

Enfin, les évolutions microstructurales des céramiques issues de la poudre dite "voie oxy-nitrate" et des céramiques issues de la poudre "régénérée" obtenue au chapitre précédent sont comparées.



### III-1- LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE

#### III-1-1- Les réactions à l'état solide

Les réactions à l'état solide sont les méthodes les plus communes pour fabriquer des poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Il s'agit de mélanger des poudres d'oxyde d'yttrium, de carbonate de baryum et d'oxyde de cuivre puis de les chauffer pendant plusieurs heures à des températures typiquement comprises entre 900 et 950°C. L'homogénéité de la poudre finale est obtenue par des calcinations successives entrecoupées de broyages. Toutefois, ce procédé favorise la croissance de la taille des grains et augmente la distribution de taille des particules. D'autre part, il a été montré que la formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  était contrôlée par la vitesse de décomposition de  $\text{BaCO}_3$  qui dans cette gamme de température est relativement lente [Ruckenstein 88].

Il est évident que pour ce type de réactions, la taille des particules des précurseurs et l'atmosphère de calcination ont leur importance [Sobolik 94]. Ainsi, la diminution de la taille des particules d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique permet d'abaisser les températures de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  d'environ 150°C. Un effet identique est noté lorsque la pression partielle d'oxygène utilisée dans l'enceinte réactionnelle est abaissée.

De nombreux auteurs constatent la présence de  $\text{BaCuO}_2$  en tant que composé intermédiaire [Jiang 88, Ruckenstein 88, Milonopoulou 93, Sobolik 94]. Par la suite, des réactions à l'état solide incomplètes peuvent induire des inhomogénéités chimiques telles que  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  au sein de la poudre. L'influence de ces phases sur la microstructure des céramiques finales a longuement été discutée dans le chapitre précédent.

De façon à supprimer les effets indésirables dus à ces réactions à l'état solide, une méthode de synthèse basse température était souhaitable. Les voies sol-gel semblaient donc être une méthode de choix.

### III-1-2- Les voies sol-gel

#### III-1-2-1- Les différentes méthodes de synthèse

L'augmentation de l'homogénéité chimique, un meilleur contrôle de la distribution de taille des particules et un abaissement des températures de synthèse sont quelques uns des avantages liés aux voies sol-gel.

Les précurseurs sont souvent préparés à partir de solutions des sels de nitrates [Chu 87, Sanjinès 88, Aoki 92], d'acétates [Shieh 92] ou de carbonates [Nishio 93] complexés par l'acide citrique.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a aussi été synthétisé par décomposition d'hydroxydes copécipités [Barboux 92] ou d'oxalates copécipités [Yamamoto 88, Kumar 93-1, 93-2]. Des procédés aérosol sont également cités dans la littérature [Wang 92, Takao 92]. Dans tous les cas, des tailles de grains faibles (parfois nanométriques) et un abaissement de la température de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  peuvent être notées. Des températures de formation de l'ordre de  $700^\circ\text{C}$  ont été trouvées pour une calcination sous atmosphère inerte [Barboux 92, Shieh 92].

Deux inconvénients sont à citer dans ce type de synthèse :

- La recherche d'une plus grande réactivité à basse température entraîne parfois la formation d'une phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  présentant un désordre partiel dans les sites de l'yttrium et du baryum [Barboux 92, Wang 92].
- Toutes ces voies sol-gel sont initiées par des composés organiques qui lorsqu'ils se décomposent produisent du  $\text{CO}_2$ . Ainsi, la présence de  $\text{BaCO}_3$  est toujours notée même lors de calcination effectuée sous une atmosphère exempte de  $\text{CO}_2$ . En fait, même si les températures de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sont abaissées, les chemins réactionnels restent identiques et la présence de phases secondaires telles que  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et parfois  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  a été notée.

#### III-1-2-2- Essais de synthèse d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par voie sol-gel

Nous avons essayé de synthétiser des poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par voie sol-gel. Il s'agissait d'une voie citrate modifiée dans laquelle était préparé, dans un premier temps, un gel ne contenant que les éléments yttrium et baryum sous forme de citrates. Après calcination, ce précurseur était mis en suspension dans une solution aqueuse où l'hydroxyde de cuivre était

précipité, de manière à favoriser une répartition homogène du cuivre sur les grains du précurseur. Le mode opératoire est schématisé figure III-1.

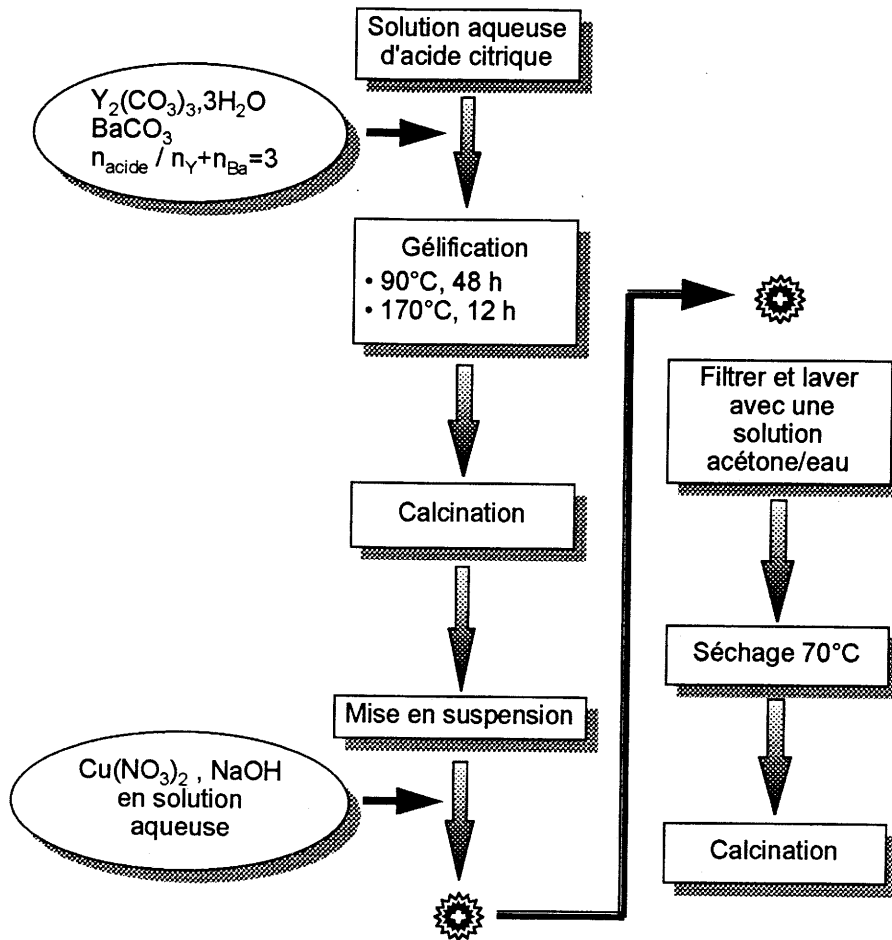


Figure III-1 : Mode opératoire de la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  par voie sol-gel.

Cette méthodologie avait été envisagée en considérant le principe HSAB proposé par Pearson [Pearson 68]. La carbonatation de BaO peut s'expliquer dans la mesure où l'ion  $\text{O}^{2-}$  est une base forte comparée à  $(\text{CO}_3)^{2-}$  dans l'échelle HSAB.  $\text{Ba}^{2+}$  étant un acide faible, il s'associera de manière préférentielle à  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Pour minimiser les effets de carbonatation, il faut tenter de réduire la basicité de l'ion  $\text{O}^{2-}$ . Un tel but peut être atteint par effet inductif en associant au baryum un contre cation plus polarisant que le baryum. Ainsi, la formation de ternaire  $\text{M}_n\text{Ba}_p\text{O}_q$  à base d'yttrium doit conduire à des composés nettement moins sensibles à la carbonatation.

La mise en oeuvre d'un précurseur (Y, Ba) n'a pas permis d'éviter la formation de  $\text{BaCO}_3$ . Mais, un abaissement de la température de décomposition de ce composé et une réactivité importante du mélange (Y, Ba, Cu) sont à noter. Un traitement thermique à  $950^\circ\text{C}$

pendant seulement 2 heures sous flux d'O<sub>2</sub> conduit au mélange YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> + ε Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Figure III-2).

Le fait de ne pas pouvoir éviter la formation de BaCO<sub>3</sub> au profit d'un composé ternaire nous a fait abandonner ce type de synthèse.

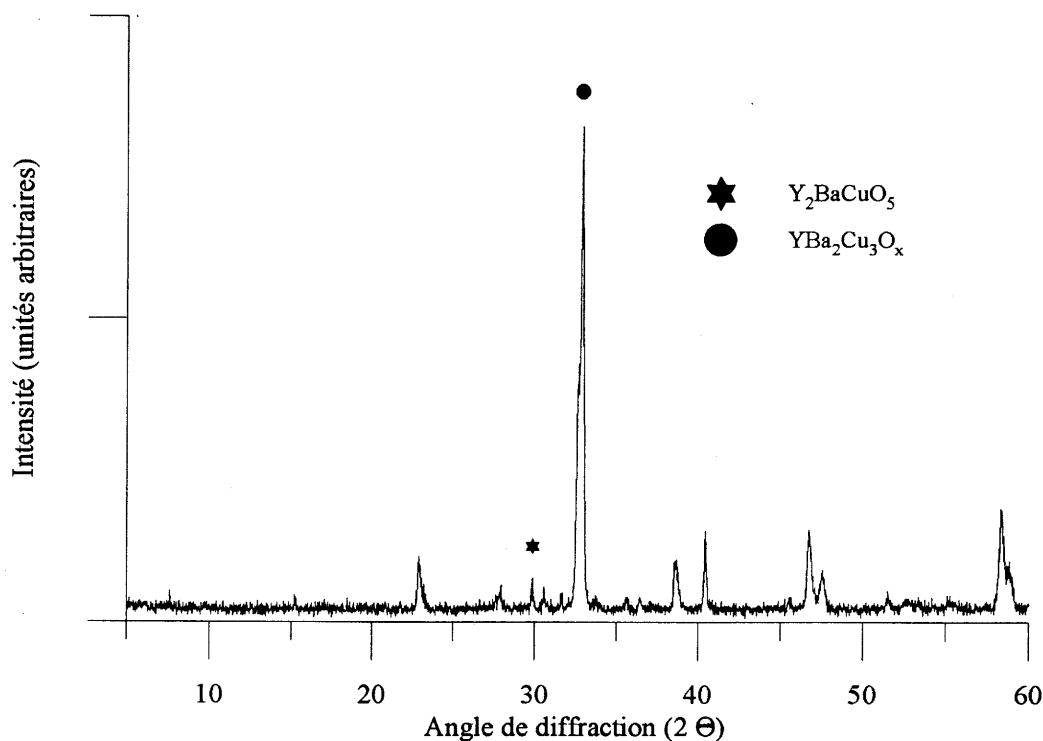
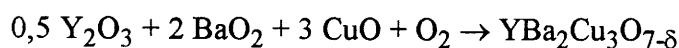


Figure III-2 : Spectre de diffraction des rayons X du précurseur (Y, Ba, Cu) calciné à 950°C pendant 2 h sous O<sub>2</sub>.

### III-1-3- Les méthodes SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis)

Ces méthodes présentent l'intérêt d'une production à grande échelle, l'équipement utilisé étant peu coûteux et les vitesses de réaction rapides.

Une synthèse de type SHS peut être initiée via la réaction [Lin 94] :



Les réactants forment la phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> quadratique qui absorbe ensuite de l'oxygène au cours du refroidissement pour se transformer en la phase supraconductrice

orthorhombique. Aucun traitement ultérieur de calcination n'est donc nécessaire. Dans la pratique, il apparaît que le débit d'O<sub>2</sub> et la taille de l'échantillon initial ont une forte influence sur la pureté de la phase finale, les impuretés les plus fréquemment rencontrées étant là encore BaCuO<sub>2</sub>, CuO et Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>.

### III-1-4- Effet du broyage mécanique sur YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>

Il est bien connu qu'un broyage peut induire des impuretés dues aux billes utilisées. Ainsi, quelques centaines de ppm de fer ou de zirconium sont capables de réduire la température critique T<sub>c</sub> de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. [Tarascon 88, Xu 90].

Le broyage a été utilisé pour produire des poudres de taille de particules nanométriques [Simoneau 94-1, 94-2]. La poudre utilisée était une poudre Rhône-Poulenc. Des pastilles frittées entre 910 et 950°C sous O<sub>2</sub> ont d'abord été broyées manuellement puis introduites dans un broyeur mécanique. Des caractérisations magnétiques et microstructurales ont été réalisées en fonction du temps de broyage.

L'arrangement à courte distance du sous réseau d'oxygène et des sites du baryum et de l'yttrium est détruit. Des transitions d'une phase orthorhombique à une phase quadratique et finalement à une phase cubique métastable sont observées. Un taux d'oxygène initial élevé favorise la formation de cette phase cubique. Par la suite, celle-ci se décompose en un mélange d'Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> et d'une phase amorphe déficiente en yttrium. Après 20 minutes de broyage, celui-ci produit des défauts irréversibles et la poudre devient non supraconductrice. Un traitement à haute température produit une phase de structure quadratique avec  $c = 3 \times a$ , non supraconductrice.

### III-1-5- Choix d'une méthode de synthèse

Il nous semblait intéressant de développer une voie de synthèse ne mettant pas en jeu de groupements carbonatés susceptibles d'être source de pollution au cours de calcinations ultérieures. L'élément le plus sensible au dioxyde de carbone dans le système Y-Ba-Cu-O étant le cation baryum, nous avons choisi de l'introduire sous forme de nitrate. L'yttrium et le cuivre sont, quant à eux, amenés sous forme d'oxydes. La température de fusion de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est donnée égale à 592°C. Ainsi, la présence d'une phase liquide à basse température nous semblait être un avantage dans la mesure où elle permettrait d'obtenir une meilleure réactivité par mouillage des grains d'oxydes d'yttrium et de cuivre. De plus, un parfait contrôle de la stoechiométrie cationique peut être obtenu par simple pesée de poudres.

Cette voie de synthèse que nous désignerons par le terme "VOIE OXY-NITRATE" est donc d'une grande facilité de mise en oeuvre comparativement à une méthode sol-gel.

### III-2- SYNTHESE D'UNE POUDRE D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : VOIE OXY-NITRATE

#### III-2-1- Procédure expérimentale

Il s'agit de mélanger des poudres d'oxyde d'yttrium, de nitrate de baryum (Prolabo : 99,5 %) et d'oxyde de cuivre (Prolabo : 99 %) dans les proportions respectivement 1:2:3. Pour favoriser la réactivité à l'état solide, nous avons préparé une poudre fine d'oxyde d'yttrium par décomposition du nitrate d'yttrium (Prolabo : 99,9 %) à 750°C pendant 2 h. Les poudres sont ensuite mélangées et broyées au mortier puis pressées en forme de pastilles sous une pression uniaxiale de 100 MPa avant chaque cycle de calcination. Après chaque cycle de calcination, les pastilles sont broyées manuellement dans l'éthanol absolu et séchées sous vide. La température maximale de calcination a été fixée à 900°C de manière à conserver une poudre fine susceptible de fritter correctement à 920°C. La procédure expérimentale est schématisée figure III-3.

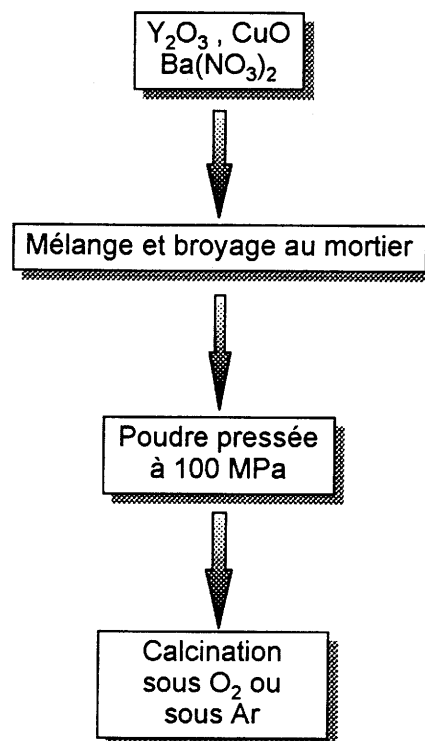


Figure III-3 : Mode opératoire de la synthèse voie oxy-nitrate.

Les différents paramètres régissant la synthèse, tels que atmosphère, température, durée des paliers, vitesses de montée en température, ont été étudiés.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X comme premier critère de pureté de nos poudres de synthèse.

Les rapports  $I_x/\Sigma I_n$  ont été calculés comme mesure de la quantité respective des phases,  $I_x$  étant l'intensité de la raie 100 de la phase  $x$ ,  $\Sigma I_n$  représentant la somme des intensités des raies 100 de toutes les phases présentes. Il est évident que le recouvrement de pics et l'élargissement de la largeur de certaines raies liés à de faibles tailles de cristallites (cas de  $Y_2O_3$ ) peut causer de larges erreurs. En particulier, il est difficile d'exprimer les quantités relatives de  $BaCuO_2$  et de  $Y_2O_3$  dans la mesure où les raies d'intensité 100 de ces deux phases se situent respectivement à  $d = 3,048 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 29,30^\circ$ ) et  $d = 3,06 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 29,18^\circ$ ). La raie d'intensité 78 de  $BaCuO_2$  à  $d = 3,136 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 28,46^\circ$ ) sera prise comme critère de présence de cette phase et l'intensité de la raie 100 recalculée à partir de cette mesure. La valeur de l'intensité de la raie 100 d' $Y_2O_3$  sera déduite par soustraction.

**Ces rapports  $I_x/\Sigma I_n$  ne sont donc pas pris comme une mesure précise et absolue de la proportion molaire ou massique de phases secondaires.** Ils donnent par contre une bonne indication de l'évolution de la quantité relative de ces phases au cours du procédé d'élaboration.

### III-2-2- Cycles thermiques sous flux d'oxygène ( $P_{O_2} = 0,1 \text{ MPa}$ )

#### III-2-2-1- Expérimentations non isothermes

Dans ce type d'expériences, la vitesse de montée en température était de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et le débit d' $O_2$  de  $120 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour un traitement de 1 heure à  $800^\circ\text{C}$ , les pics de diffraction principaux sont relatifs à  $Y_2O_3$  et à un composé ternaire Ba-Cu-O, vraisemblablement du type  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  ou  $BaCuO_{2+x}$  [Thompson 89, Mashida 91].  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  est présent en faible proportion. Il n'a pas été mis en évidence à plus basse température. Les pics de diffraction caractéristiques de CuO n'apparaissent plus et l'absence de  $BaCO_3$  peut aussi être notée (Figure III-4a). A plus haute température ( $900^\circ\text{C}$ ) et pour un traitement de 2 heures, les pics majoritaires sont relatifs à  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Figure III-4b).

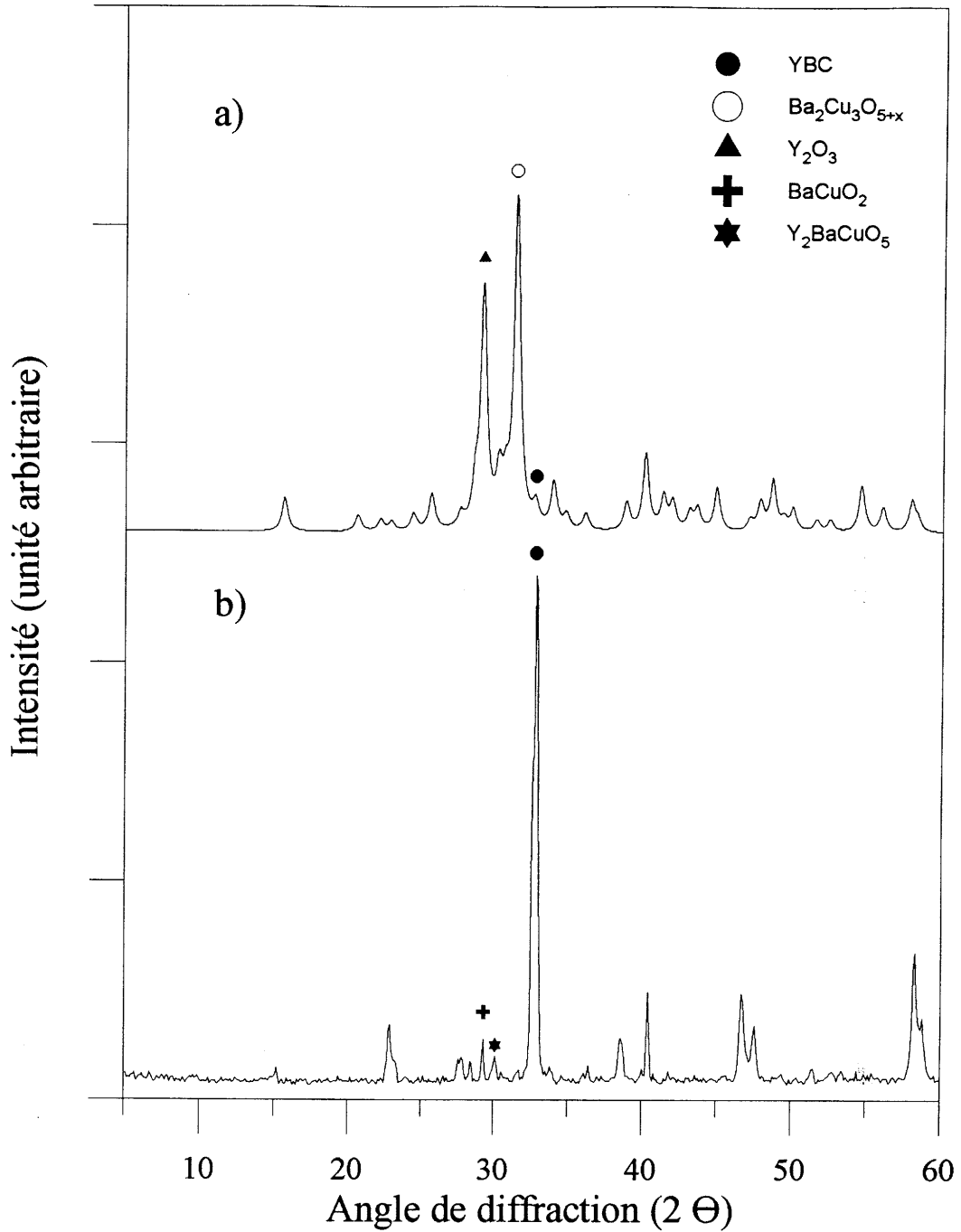


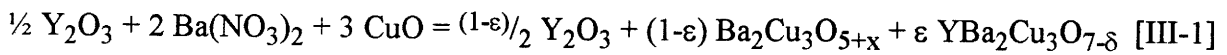
Figure III-4 : Spectres de diffraction des rayons X pour un traitement sous flux d'  $O_2$  à :  
(a)  $800^\circ\text{C}$ -1 h, (b)  $900^\circ\text{C}$ -2h.

Au cours de la première étape de cette synthèse, le nitrate de baryum liquide et/ou ses produits de décomposition réagissent rapidement avec l'oxyde de cuivre pour donner un oxyde de baryum et de cuivre. La stoechiométrie de ce type de phases reste controversée. Le domaine d'existence de  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  serait compris entre  $680$  et  $800^\circ\text{C}$  à l'air lorsque le mélange de départ est constitué de  $BaO_2$  et de  $CuO$  [Thompson 89]. Mashida et al. réfutent son existence au profit d'une phase  $BaCuO_{2,5}$  dont la formation serait favorisée par la présence d'un oxydant

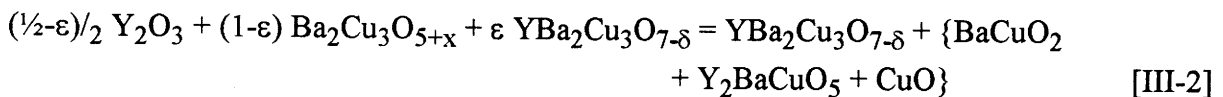


fort, par exemple  $\text{NO}_2$  [Mashida 91]. Dans les deux cas, les auteurs ont noté que ces phases ne se formaient pas en présence de  $\text{CO}_2$ . La liste des raies de diffraction de  $\text{BaCuO}_{2,5}$  ne correspondant pas tout à fait à celle de notre produit, nous avons choisi l'hypothèse  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  [JCPDS-ICDD 40-762]. Sa présence a été notée jusqu'à  $880^\circ\text{C}$  à l'air dans un procédé aérosol mettant en jeu des nitrates [Wang 92]. Elle n'existerait sous  $\text{O}_2$  que jusqu'à  $680^\circ\text{C}$  et se décomposerait à plus haute température en présence d'yttrium pour former la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dans le cas de l'évolution thermique d'hydroxydes coprécipités [Barboux 92]. Ces derniers utilisent une voie de synthèse liquide ce qui pourrait expliquer les différences de températures observées.

Nous pouvons alors schématiser la première étape (jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ ) de la voie oxynitrate sous  $\text{O}_2$  par la réaction [III-1]:



Si globalement la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se poursuit entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  par la réaction [III-2] :



deux chemins réactionnels sont envisageables et thermodynamiquement possibles :

- $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  réagit directement avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour former  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  se décompose en  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  puis réagit avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour former  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

L'évolution globale du système est en fait complexe puisque coexistent simultanément la réaction [III-2], la décomposition de  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  et la formation de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à partir de  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La cinétique de cette dernière réaction est la plus lente et c'est la compétition entre la réaction [III-2] et la décomposition de  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  (apparition de  $\text{BaCuO}_2$  sur les spectres de DRX) qui gouverne la composition du mélange réactionnel et la formation de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en dessous de  $900^\circ\text{C}$ .

La formation de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  n'est en fait pas totale au bout de 2 h à  $900^\circ\text{C}$ . Il faut en particulier relever la présence de la phase verte,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Celle ci est essentiellement citée dans la littérature comme un produit issu de la décomposition de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (paragraphe II-1-2) mais ici, dans les conditions expérimentales de température et de pression ( $T > 800^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ ),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  peut être considéré comme thermodynamiquement stable

(Figure II-4). La formation de  $Y_2BaCuO_5$  peut alors être envisagée à partir de la réaction suivante :



Les données thermodynamiques concernant cette réaction divergent quelque peu. Sur la base de détermination d'enthalpie à 298 K, Zhou juge cette réaction peu vraisemblable [Zhou 92]. Toutefois, les bilans énergétiques sont proches de zéro et de faibles variations dans les valeurs avancées conduisent à des résultats opposés, ce qui donne suivant les auteurs :

$$- 11 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H_{[III-3]} (298 \text{ K}) < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'autres travaux, bien que légèrement antérieurs, prennent en compte les variations entropiques ce qui permet d'estimer les valeurs des variations d'énergie de Gibbs en particulier dans le domaine de température où nous effectuons ces synthèses [Degterov 91, Voronin 91]. Entre 1100 et 1200 K, nous obtenons :

$$\Delta G^{\circ}_{R[III-3]} = - 21600 + 0,9 T \quad (\text{J.mol}^{-1}, T \text{ en K})$$

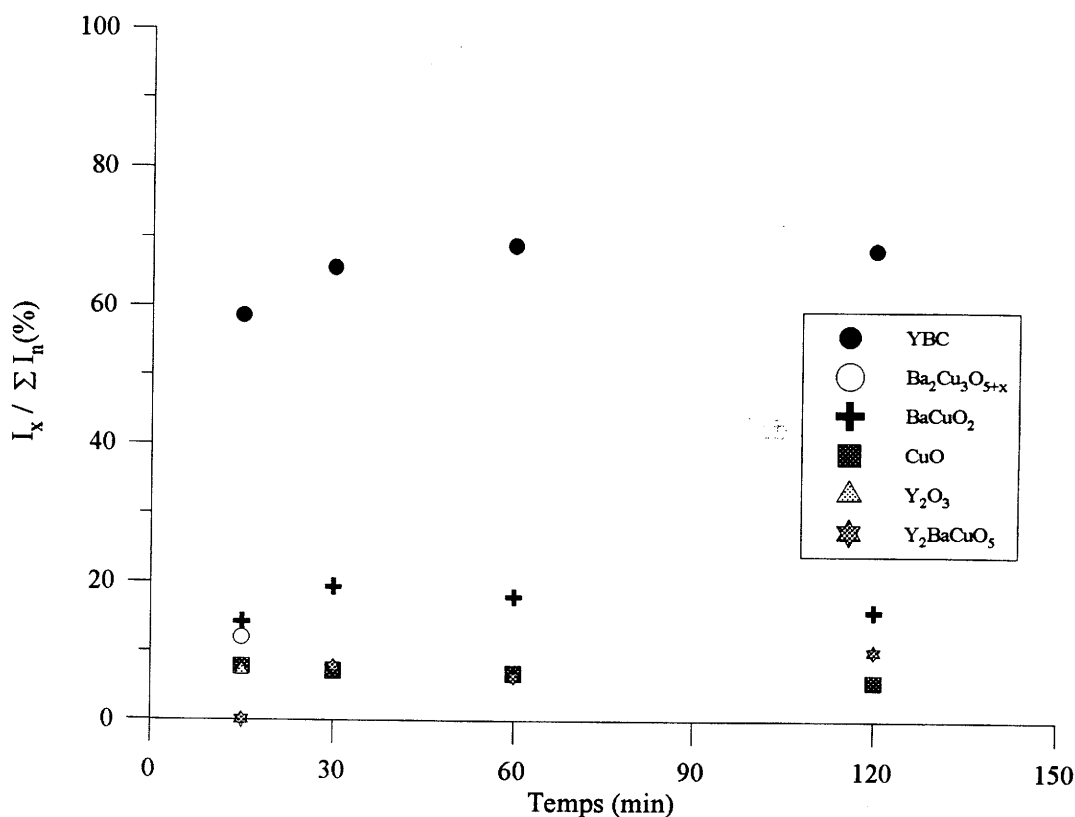
soit à 900°C :  $\Delta G^{\circ}_{R[III-3]} = - 20,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Nous pouvons encore citer, bien que ces résultats soient discutés, la valeur proposée par Azad :  $\Delta G^{\circ}_{R[III-3]} = - 36,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 1023 K [Azad 90].

Finalement, le processus réactionnel que nous proposons, basé sur nos observations expérimentales, souligne le rôle de  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  et montre que la synthèse d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  bien que ne partant pas des oxydes simples s'accompagne quand même de la formation de phase verte, en accord avec les valeurs thermodynamiques proposées par Degterov et Voronin.

### III-2-2-2- Expérimentations isothermes

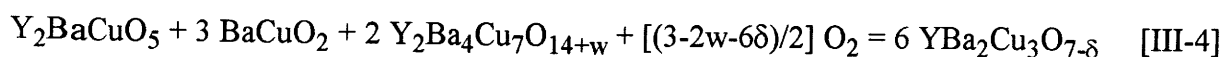
Une série d'expériences a été conduite après introduction rapide à 900°C du mélange réactionnel initial dans l'objectif de suivre la cinétique de formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Des refroidissements rapides (ou "trempes") ont été réalisés après différents temps de calcination à cette température. L'évolution des rapports des intensités des différentes phases en présence est présentée figure III-5.



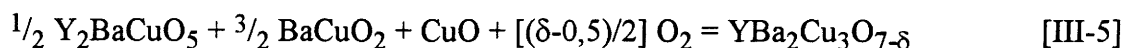
**Figure III-5 : Evolution des rapports des intensités des différentes phases en présence en fonction de la durée du traitement à 900°C.**

Au bout de 15 minutes, les pics de diffraction relatifs à  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sont majoritaires. Par la suite, l'intensité relative évolue peu et atteint une valeur asymptotique voisine de 70 % pour des temps supérieurs à 30 minutes. Dans le même temps, tout le nitrate de baryum a réagi pour former des composés de type Ba-Cu-O et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Comme cela a été analysé précédemment,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  réagit avec CuO pour former  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  qui du fait de son instabilité à cette température soit conduit à  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , soit se décompose en  $\text{BaCuO}_2$  et CuO (présence de  $\text{BaCuO}_2$  puis augmentation de ce taux de  $\text{BaCuO}_2$  pour  $t = 30$  min). L'apparition de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  montre que sa formation à partir de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{BaCuO}_2$  prend effectivement place à côté de celle d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

La question de la stabilité de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  par rapport à  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de sa persistance dans le milieu réactionnel se pose alors. Selon Degterov et Voronin (Figure II-4, paragraphe II-1-2-4), la réaction :



présente un  $\Delta G_R$  négatif entre 800 et 1000°C pour  $P_{O_2} = 0,1$  MPa. Une autre réaction peut alors être mise en jeu :



Pour  $\delta = 0,5$  et  $T = 1023$  K, une valeur de  $\Delta G^0_R = -9$  kJ.mol<sup>-1</sup> est annoncée [Azad 90]. Pour notre part, nous avons repris les données de Degterov et Voronin qui nous semblent plus fiables pour estimer entre 1100 et 1200 K la variation d'énergie de Gibbs de la réaction [III-5]. En tenant compte de la non-stoechiométrie de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  et en supposant que c'est  $BaCuO_2$  qui est stable dans ce domaine de température, nous obtenons :

$$\Delta G^0_{R[III-5]}(1100 \text{ K}, P_{O_2} = 0,1 \text{ MPa}) = -5,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{R[III-5]}(1200 \text{ K}, P_{O_2} = 0,1 \text{ MPa}) = -6,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ces calculs suggèrent que la phase verte en présence de  $BaCuO_2$  et  $CuO$  doit réagir pour former  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Ce résultat doit être nuancé par le fait que les valeurs obtenues sont de l'ordre de grandeur des incertitudes associées aux valeurs d'énergie de Gibbs de départ et qu'elles restent inférieures aux valeurs liées à l'agitation thermique ( $RT \sim 8$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Nous n'avons abordé ici que l'aspect thermodynamique de ces réactions. Et comme l'ensemble des auteurs ayant étudié ce sujet, nous rappellerons l'importance du facteur cinétique, en particulier dans le cas de l'élimination de la phase verte qui est reconnue comme très lente. Les vitesses de formation et de disparition de la phase verte dans ce système sont vraisemblablement très voisines. Ce qui explique l'absence de diminution de sa proportion relative (Figure III-5).

De manière à promouvoir l'homogénéité de ces mélanges, un broyage manuel a été effectué à l'issue du premier traitement thermique (au bout des x minutes de la figure III-5) puis l'échantillon a été reporté 2 h à 900°C sous flux d'oxygène. L'effet du broyage est bénéfique puisque nous pouvons noter, quel que soit le premier temps de calcination, une augmentation de l'intensité relative des raies de diffraction de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  et une diminution des intensités relatives des raies des autres constituants (Figure III-6). Il faut encore relever dans tous les cas la présence de la phase verte.

Ce type de broyage correspond en fait à un mélange et à une redispersion des grains des différentes phases. Le processus de formation de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  limité précédemment après 30 - 60 minutes (tailles des grains devenues importantes par rapport aux distances de diffusion) peut recommencer lorsque les stoechiométries adéquates en Y, Ba et Cu sont re-réunies localement. Toutefois, cette redistribution granulaire et le temps de traitement supplémentaire de 2 heures conduisent encore à la présence de phase verte.

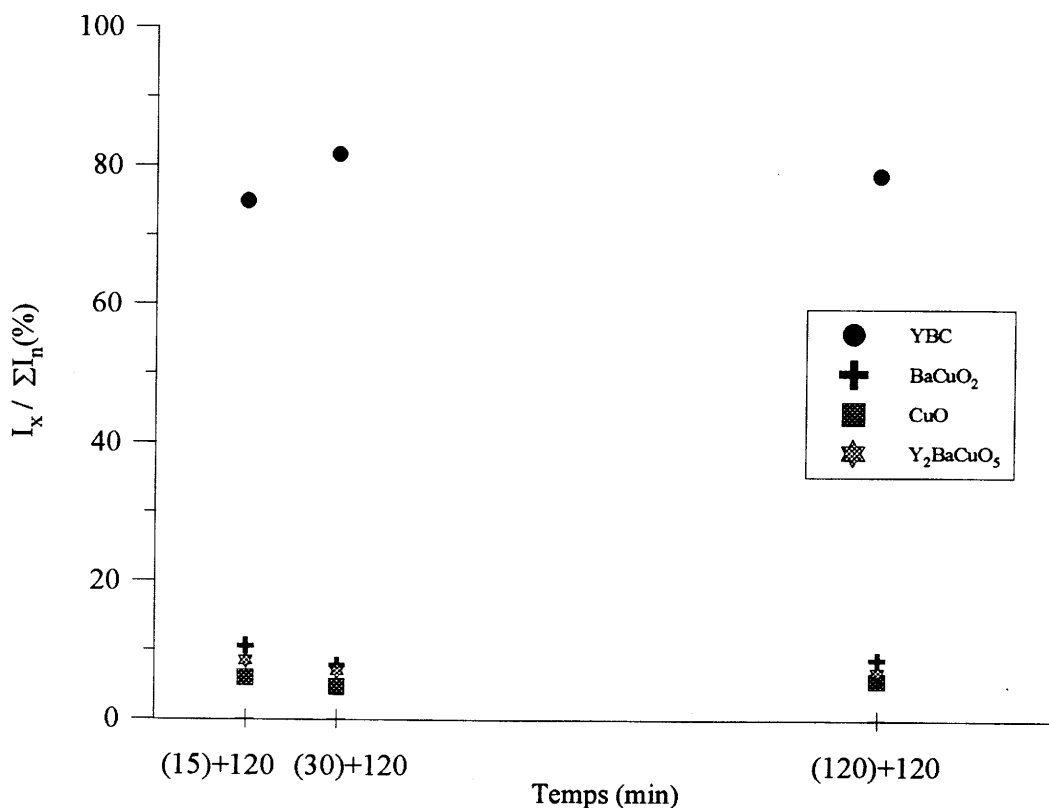


Figure III-6 : Evolution des rapports des intensités des différentes phases après broyage et calcination de 2 h à 900°C.

### III-2-2-3- Effet d'un palier intermédiaire à 600°C

Le point de fusion de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  est donné dans la littérature pour 592°C. Nous avons vérifié expérimentalement que  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  porté pendant 2 heures à 600°C sous flux d' $\text{O}_2$  devient totalement liquide. Après recristallisation à température ambiante, le produit analysé par diffraction des rayons X correspond encore au nitrate de baryum.

Il semblait intéressant d'exploiter l'apparition de cette phase liquide pour promouvoir l'homogénéité et la réactivité du mélange initial. Nous avons donc introduit dans le cycle de calcination un palier intermédiaire à une température proche de 592°C, soit 600°C.

La présence de ce palier n'est, en fait, pas favorable dans la mesure où nous avons observé au contraire de fortes inhomogénéités entre la surface libre de la pastille et celle reposant sur le support. Du fait de l'écoulement par gravité de la phase liquide lors du palier à 600°C, la teneur nominale en baryum n'est plus respectée le long de la hauteur de la pastille qui

montre après traitement à 900°C une face supérieure riche en  $Y_2BaCuO_5$  et une face inférieure riche en  $BaCuO_2$  (teneur en baryum plus importante).

Les processus réactionnels sont par ailleurs inchangés : formation tout d'abord de  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  puis  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  de manière notable à partir de 900°C. Au bout du compte, les intensités relatives des pics de diffraction des phases secondaires sont en augmentation au détriment de celles de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Tableau III-1). Le gradient de composition induit par le palier à 600°C ne peut pas être résorbé rapidement à 900°C comme l'ont montré les expériences précédentes (limitations cinétiques et de répartition granulaire des différentes phases).

**Tableau III-1** : Rapports des intensités des pics de DRX des différentes phases lors de calcinations à 900°C avec ou sans palier intermédiaire.

Cycle thermique	% $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	% $BaCuO_2$	% $Y_2BaCuO_5$	% $CuO$
600°C-2 h + 900°C-2 h	58	22	15	5
900°C-2 h	70	15	10	5

#### III-2-2-4- Bilan

L'utilisation de  $Ba(NO_3)_2$  comme précurseur permet d'obtenir  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en l'absence d'espèces qui peuvent contaminer le mélange réactionnel. Le processus de synthèse d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  met en jeu  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  puis  $BaCuO_2$ ,  $CuO$  et  $Y_2O_3$  et est thermodynamiquement favorable entre 800 et 900°C. Toutefois, une cinétique de réaction faible et l'existence de réactions parasites (elles aussi thermodynamiquement possibles) limitent la proportion d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  dans la poudre. L'introduction dans le cycle de calcination d'un palier au voisinage de la température de fusion de  $Ba(NO_3)_2$  se traduit par des différences de composition macroscopique entre les surfaces de l'échantillon qui ne sont pas favorables à la synthèse de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

### III-2-3- Cycles thermiques sous flux d'argon ( $P_{O_2} = 10^{-5}$ MPa)

D'après certains travaux proposés dans la littérature, il semblait qu'il fût possible d'abaisser la température de formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en réduisant la  $P_{O_2}$  utilisée pendant le cycle de calcination [Rha 88, Barboux 92, Gotor 93, Milonopoulou 93, Sobolik 94]. Il a été montré que le coefficient de diffusion du cuivre augmentait lorsque la  $P_{O_2}$  diminuait [Routbort 91]. Nous avons donc choisi d'étudier la formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  par notre voie oxy-nitrate sous flux d'argon.

#### III-2-3-1- Expérimentations non isothermes

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous flux d'argon avec une vitesse de montée en température égale à  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur une masse d'échantillon de 30 mg (Figure III-7).

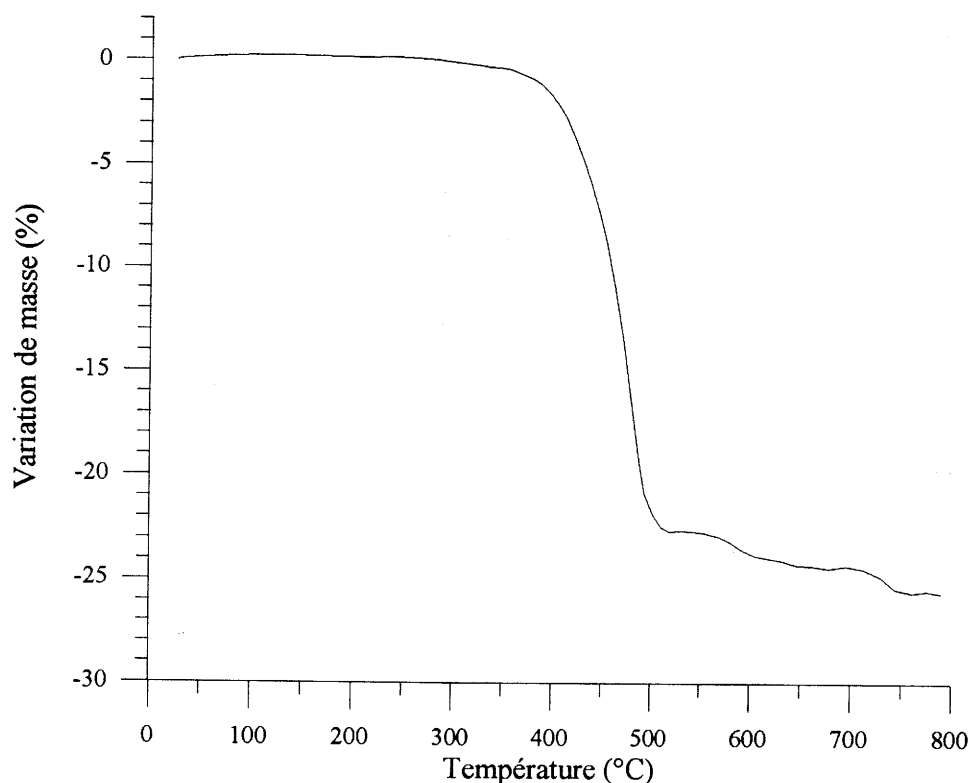


Figure III-7 : Analyse thermogravimétrique sous flux d'argon.

La perte de masse totale est de 25,5 %. La courbe d'ATG peut être séparée en trois parties correspondant à trois pertes de masse successives.

Une première perte de masse intervient à partir de 350°C et jusqu'à une température d'environ 530°C ( $\Delta m/m = - 22,6 \%$ ). La deuxième perte de masse débute immédiatement après et se termine vers 600°C ( $\Delta m/m = - 2 \%$ ). Par la suite, une troisième perte de masse intervient jusqu'à 750°C ( $\Delta m/m = - 0,9 \%$ ).

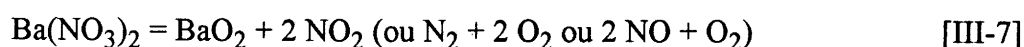
Théoriquement, si le processus de décomposition suit la réaction [III-6], une perte de masse unique de 24,7 % doit être relevée :



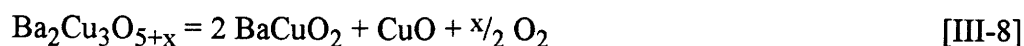
la figure III-7 montre clairement plusieurs étapes ce qui rend peu plausible ce chemin réactionnel. De manière à proposer un mécanisme plus réaliste, nous avons effectué des spectres de DRX à 600 et 750°C (Figure III-8). Le spectre de diffraction des rayons X après une calcination de 2 heures à 600°C présente les raies de diffraction de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  (Figure III-8a), produit déjà rencontré lors de calcination sous oxygène. La présence de  $\text{BaCO}_3$  n'est pas relevée. A 750°C, la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  coexiste avec un mélange de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  (Figure III-8b).

Il y a donc eu, dès 600°C, réaction totale du nitrate de baryum ou de ses produits de décomposition avec l'oxyde de cuivre pour former un composé Ba-Cu-O. Une étude réalisée sous argon montre qu'un mélange contenant du nitrate de baryum et des poudres d'yttrium et de cuivre métalliques conduit, à 600°C au mélange  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaCuO}_{2,5} + \text{CuO}$  [Sinha 94]. Si nous ne nous accordons pas sur la stoechiométrie du composé Ba-Cu-O, le principe de la formation d'une phase Ba-Cu non stoechiométrique en oxygène est vérifié.

La décomposition du nitrate de baryum pourrait alors s'effectuer à partir de 350°C suivant la réaction :



La perte de masse théorique liée à cette réaction est de 21 %.  $\text{BaO}_2$  réagit par la suite avec  $\text{CuO}$  pour former un composé du type  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ . Cette réaction s'accompagne d'un départ d' $\text{O}_2$ . Cette théorie permettrait d'expliquer les deux pertes de masse observée en ATG. La troisième perte de masse serait alors reliée à la réaction :





Ainsi, nous observons les mêmes intermédiaires de réaction,  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  puis  $\text{BaCuO}_2$ , sous argon et sous oxygène mais la température de formation de ces phases est nettement abaissée.

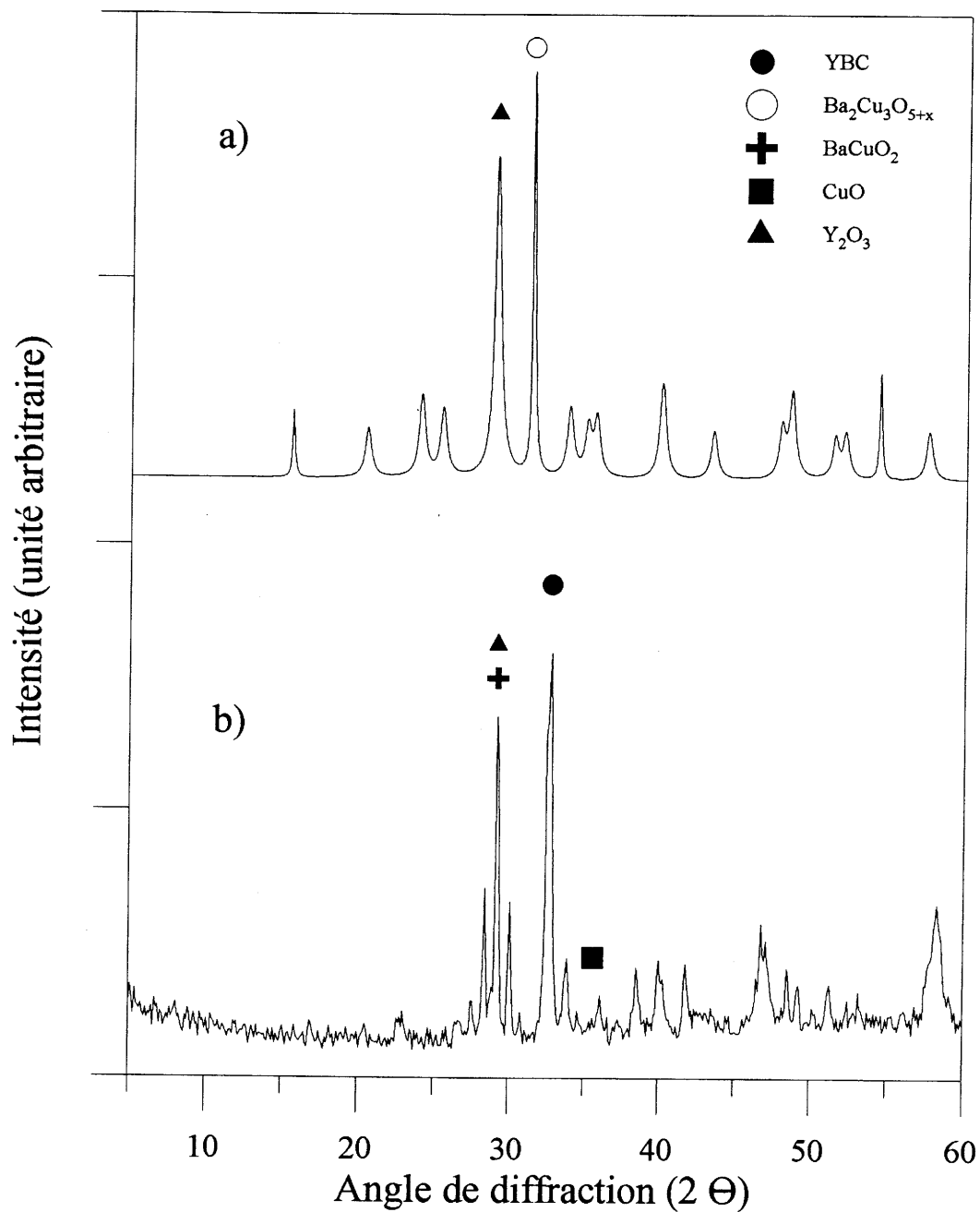
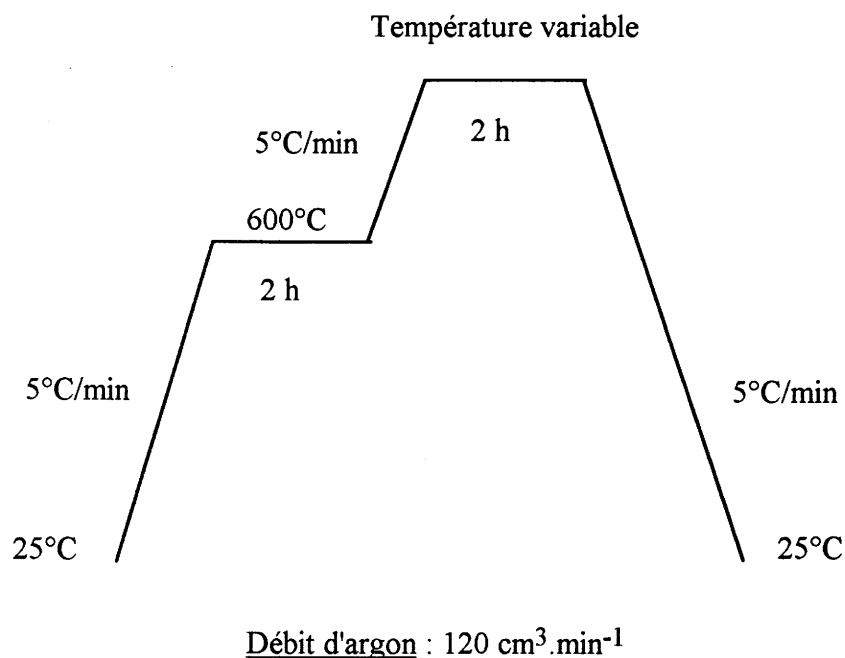


Figure III-8 : Spectre de diffraction des rayons X après une calcination sous flux d'Ar de 2 h à :  
a) 600°C, b) 750°C.

### III-2-3-2- Influence d'un palier intermédiaire

Comme dans le cas de calcination sous flux d'oxygène, nous avons introduit un palier intermédiaire à 600°C dans le cycle de calcination. Le cycle de calcination était le suivant (Figure III-9) :



**Figure III-9 : Cycle de calcination sous flux d'argon.**

Dans le cas d'une calcination sous oxygène, ce palier s'avérait néfaste (présence d'inhomogénéités de composition entre les deux faces de la pastille). Sous argon, l'introduction de ce palier ne conduit pas à l'apparition de ces inhomogénéités. La décomposition du nitrate de baryum s'effectue vraisemblablement sans phase liquide dans ce cas. Toutefois, ce palier ne modifie pas de manière significative la proportion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dans le mélange réactionnel.

La figure III-10 montre l'évolution des rapports des intensités des phases présentes obtenus par DRX en fonction de la température de calcination.

La phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se forme entre 600 et 700°C contre 800 - 900°C sous oxygène. La température de formation du composé est donc abaissée de 200°C. Elle coexiste à ces températures avec un mélange de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  et ses pics de diffraction ne deviennent majoritaires qu'à partir de 750°C. A 800°C,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  apparaît. Ce peut être le résultat de la réaction [III-3] théoriquement peu sensible à la  $\text{P}_{\text{O}_2}$  mais aussi le début de la décomposition de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . En effet, comme cela a été cité au paragraphe

II-1-2, la décomposition de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à l'état solide pourrait commencer dès  $800^\circ\text{C}$  pour des  $P_{\text{O}_2} \leq 2 \cdot 10^{-5}$  MPa,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  étant l'un des produits de cette décomposition [Kim 94]. La pression partielle d'oxygène dans l'argon utilisé peut être estimée inférieure à cette valeur ce qui expliquerait ce début de décomposition de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  alors que l'intensité relative de sa raie de diffraction la plus intense n'est que de 65 %. Il apparaît ainsi que, dans le cas de calcinations effectuées sous flux d'argon, la limite entre température optimale de formation ( $750^\circ\text{C}$ ) et température de début de décomposition est extrêmement faible.

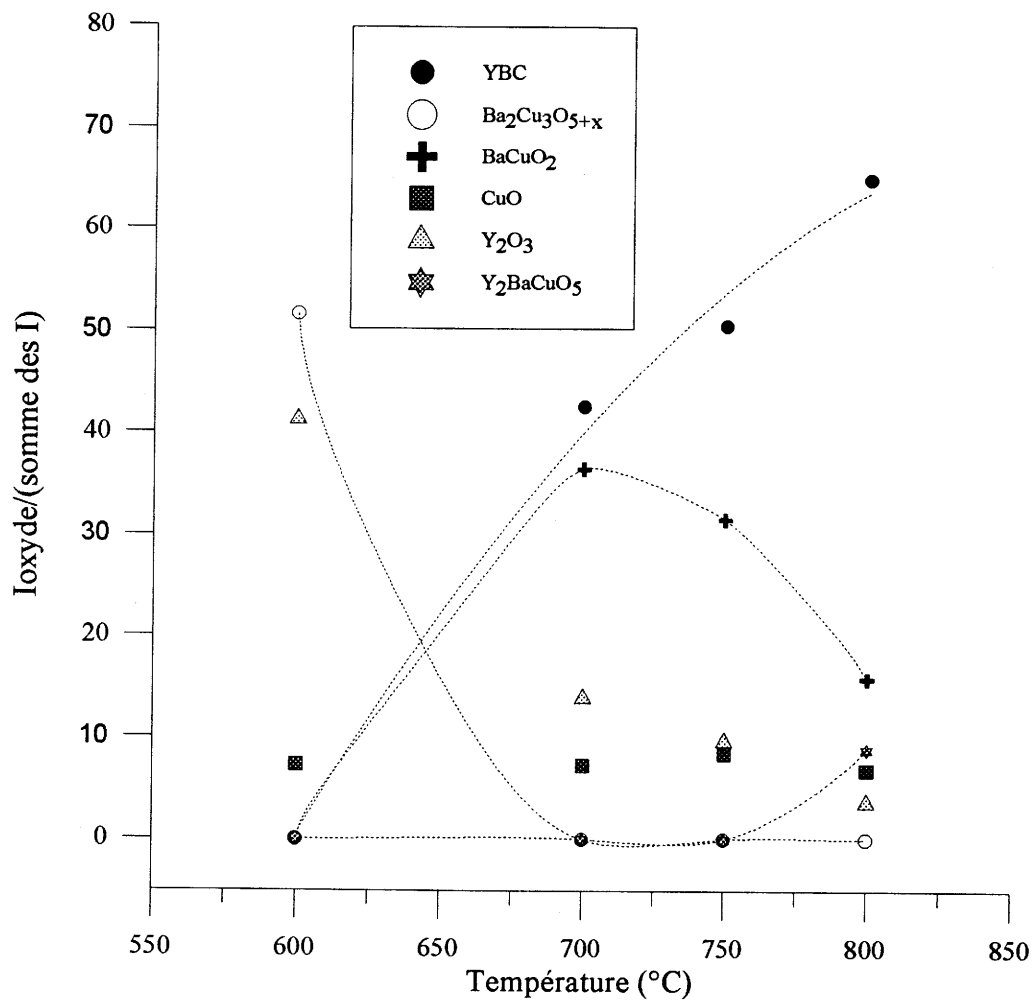


Figure III-10 : Evolution du pourcentage des intensités des différentes phases présentes en fonction de la température de calcination sous flux d'argon (Un palier intermédiaire de 2 h à  $600^\circ\text{C}$  a été effectué).

### III-2-3-3- Influence de la durée des paliers

De façon à augmenter la proportion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  présente à  $750^\circ\text{C}$ , nous avons fait varier la durée des paliers à  $600^\circ\text{C}$  et à  $750^\circ\text{C}$ . Les résultats, obtenus par DRX, sont présentés dans le tableau III-2 pour le palier à  $600^\circ\text{C}$  et dans le tableau III-3 pour le palier à  $750^\circ\text{C}$ .

**Tableau III-2 : Influence de la durée du palier à  $600^\circ\text{C}$  sur l'intensité relative des pics de DRX des phases présentes.**

Cycle thermique	% $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	% $\text{BaCuO}_2$	% $\text{CuO}$	% $\text{Y}_2\text{O}_3$
$600^\circ\text{C}-2\text{h} + 750^\circ\text{C}-10\text{h}$	51	31	8	10
$600^\circ\text{C}-10\text{h} + 750^\circ\text{C}-10\text{h}$	48	35	9	8

La durée du palier à  $600^\circ\text{C}$  n'a pas d'influence notable sur la proportion relative des différentes phases. Il semblerait même que dans le cas d'une durée de 10 heures la proportion de  $\text{BaCuO}_2$  soit légèrement plus élevée. Par la suite, nous avons donc conservé une durée de palier de 2 heures à cette température.

**Tableau III-3 : Influence de la durée de calcination à  $750^\circ\text{C}$  sur l'intensité relative des pics de DRX des phases présentes.**

Cycle thermique	% $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	% $\text{BaCuO}_2$	% $\text{CuO}$	% $\text{Y}_2\text{O}_3$
$600^\circ\text{C}-2\text{h} + 750^\circ\text{C}-2\text{h}$	51	29	8	12
$600^\circ\text{C}-2\text{h} + 750^\circ\text{C}-10\text{h}$	51	31	8	10

Là encore, la durée du palier n'a que peu d'influence sur la proportion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  présent dans le mélange. Cette proportion suit une valeur asymptotique autour de 50 %. Par la suite, nous avons conservé une durée de palier de 2 heures à  $750^\circ\text{C}$ .

#### III-2-3-4- Influence d'un broyage intermédiaire

Nous avons pu vérifier, lors de calcinations effectuées sous oxygène, qu'un broyage manuel après une calcination à  $900^\circ\text{C}$  suivie d'une nouvelle calcination à cette température diminuait de façon notable la proportion d'inhomogénéités chimiques. Nous avons donc introduit des broyages manuels entre chaque cycle de calcination à  $750^\circ\text{C}$ . Le premier cycle de calcination comprend un palier intermédiaire de 2 heures à  $600^\circ\text{C}$ , les cycles suivants utilisent une montée en  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ . Le tableau III-4 présente les résultats de cette étude.

**Tableau III-4 : Influence d'un broyage entre chaque cycle thermique sur l'intensité relative des pics de DRX des phases présentes.**

Cycle thermique	% $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	% $\text{BaCuO}_2$	% $\text{CuO}$	% $\text{Y}_2\text{O}_3$
$600^\circ\text{C}-2\text{h} + 750^\circ\text{C}-2\text{h}$ (1)	51	29	8	12
(1) + broyage puis $750^\circ\text{C}-2\text{h}$ (2)	51	27	7	15
(2) + broyage puis $750^\circ\text{C}-2\text{h}$	57	28	8	7

Plusieurs cycles de calcination entrecoupés de broyage ne diminuent pas de façon notable les quantités de phases secondaires. L'intensité relative du pic de diffraction d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  n'est au maximum que de 57 %. La cinétique de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à partir des oxydes  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  est très lente à cette température et limite l'effet de redistribution des grains des différentes phases.

### III-2-3-5- Bilan : réalisation d'un précurseur sous flux d'argon

La formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dépend à la fois de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle est nettement favorisée sous faible  $P_{\text{O}_2}$  puisque la phase apparaît entre 600 et 700°C sous argon (au lieu de 800°C sous oxygène pur).  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  est une phase très réactive, susceptible d'avoir une cinétique de réaction importante avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour synthétiser  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dès 600°C. Toutefois, cette réaction de synthèse est en compétition avec la réduction de  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  en  $\text{BaCuO}_2$ . Le peu d'effet des durées des paliers ou des cycles de calcination-broyage s'interprète alors sur la base d'une formation rapide de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de  $\text{BaCuO}_2$ . La formation ultérieure de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  repose alors sur la réaction entre  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$  qui nécessite des températures et des durées largement supérieures.

Par la suite, nous avons donc décidé de préparer un précurseur sous flux d'argon suivant le cycle de calcination présenté figure III-11.

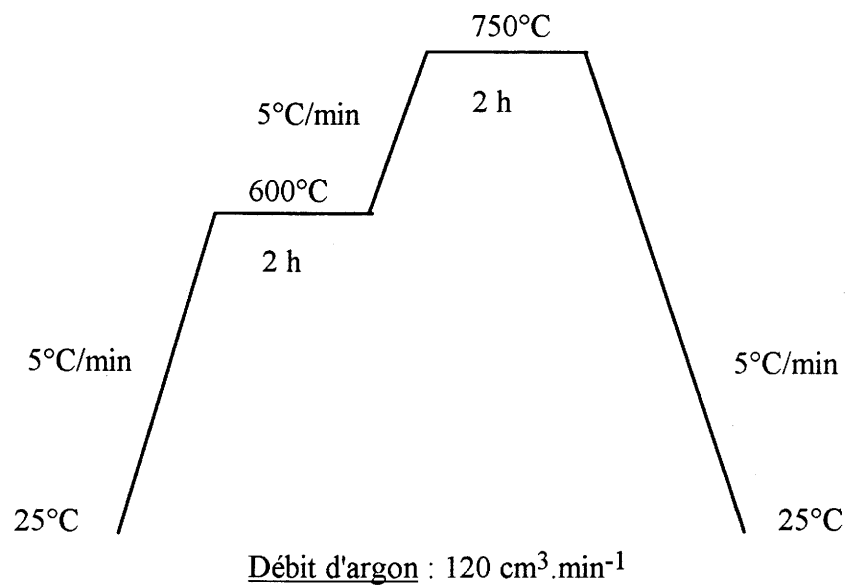


Figure III-11 : Cycle de calcination pour l'obtention du précurseur (Y, Ba, Cu).

Le mélange de poudres ( $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuO}$ ) est pressé sous forme de pastilles à 100 MPa. Après le cycle de calcination (Figure III-11), les pastilles sont broyées manuellement dans l'éthanol absolu et séchées sous vide. Les phases en présence sont alors  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ . Ce précurseur (Y, Ba, Cu) va servir de mélange de départ pour un cycle final de calcination sous flux d'oxygène.

### III-2-4- Calcinations du précurseur (Y, Ba, Cu) sous flux d'oxygène ( $P_{O_2} = 0,1 \text{ MPa}$ )

La poudre correspondant au précurseur (Y, Ba, Cu) obtenu suivant le cycle de calcination présenté figure III-11 est pressée sous forme de pastilles à 100 MPa. Nous avons vérifié dans les paragraphes consacrés à l'étude de la formation de la phase exclusivement sous flux d' $O_2$  qu'une température minimale de  $900^\circ\text{C}$  était nécessaire. De plus, à cette température, la croissance des grains est peu significative. Ainsi, la formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  a simplement été étudiée à  $900^\circ\text{C}$  sous un débit d'oxygène égal à  $120 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

#### III-2-4-1- Influence de la vitesse de montée en température

Le tableau III-5 présente l'influence de la vitesse de montée en température sur l'intensité relative des raies de DRX des phases en présence. Les durées de calcination à  $900^\circ\text{C}$  sont de 2 heures.

**Tableau III-5 : Influence de la vitesse de montée en température à  $900^\circ\text{C}$  sur l'intensité relative des pics de DRX des phases en présence.**

Vitesse de montée	% $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	% $BaCuO_2$	% $Y_2BaCuO_5$
$5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	84	10	6
Introduction directe	92	8	—

L'effet de la vitesse de montée en température est important. Le pourcentage d'inhomogénéités chimiques détectables par DRX est plus grand dans le cas d'une montée linéaire à  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  que dans le cas d'une montée rapide (introduction directe).

Le mélange réactionnel avant ce traitement contient déjà une quantité importante d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Une réaction partielle de décomposition de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  n'est donc pas à exclure lors de la montée en température en particulier entre  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  où  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  n'est thermodynamiquement pas stable et où la cinétique de réaction peut être suffisante. L'introduction directe limite donc la durée du passage par ce domaine de température. Le

broyage du précurseur (Y, Ba, Cu) permet de redistribuer les grains des différentes phases et favorise ainsi la proportion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

#### III-2-4-2- Influence d'un broyage intermédiaire

Nous avons recherché l'effet d'un broyage manuel entre deux cycles de calcination sur la proportion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Tableau III-6). L'introduction à cette température est directe et la durée de calcination est de 2 heures.

**Tableau III-6 : Influence d'un broyage manuel entre chaque cycle de calcination à 900°C sur l'intensité relative des pics de DRX des phases en présence.**

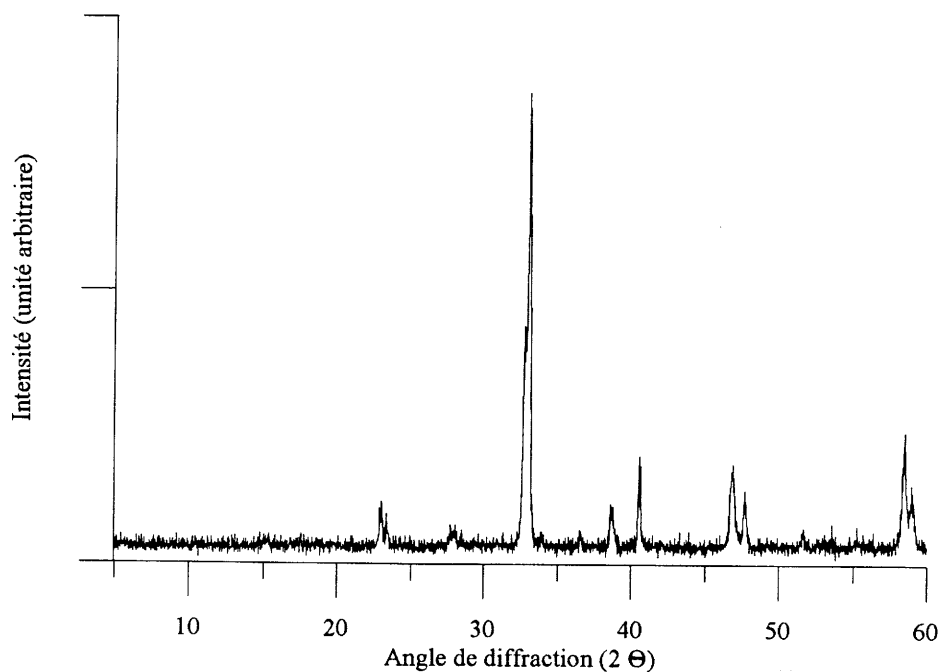
Cycle thermique	% $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	% $\text{BaCuO}_2$
900°C-2 h	92	8
900°C-2 h + broyage + 900°C-2 h	93	7

L'introduction d'un broyage manuel entre deux cycles de calcination à 900°C ne semble avoir que peu d'influence sur les intensités relatives des raies de DRX de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de  $\text{BaCuO}_2$ . L'homogénéisation par ce type de broyage d'un échantillon contenant des quantités résiduelles d'oxydes précurseurs ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ) est faible et ne facilite donc pas la réaction de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

#### III-2-4-3- Influence de la durée du palier

Un traitement de 24 heures à 900°C permet d'obtenir une phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  **pure au seuil de détection des rayons X** comme le montre le diffractogramme de rayons X, figure III-12.





**Figure III-12 : Spectre de diffraction des rayons X du précurseur (Y, Ba, Cu) calciné pendant 24 h sous flux d'O<sub>2</sub>.**

### **III-2-5- Bilan : mode opératoire de la synthèse voie oxy-nitrate**

En résumé, notre synthèse mixte nitrate-oxyde peut se schématiser de la façon suivante (Figure III-13).

## **III-3- ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE POUDRE D'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> SYNTHÉTISÉE PAR LA VOIE OXY-NITRATE**

### **III-3-1- Caractéristiques de la poudre**

Il s'agit de la poudre synthétisée selon le mode opératoire présenté figure III-13. Dans la suite de l'étude, nous désignerons cette poudre par le terme "POUDRE VOIE OXY-NITRATE".

Le spectre de DRX ne présente que les raies relatives à YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (Figure III-12).

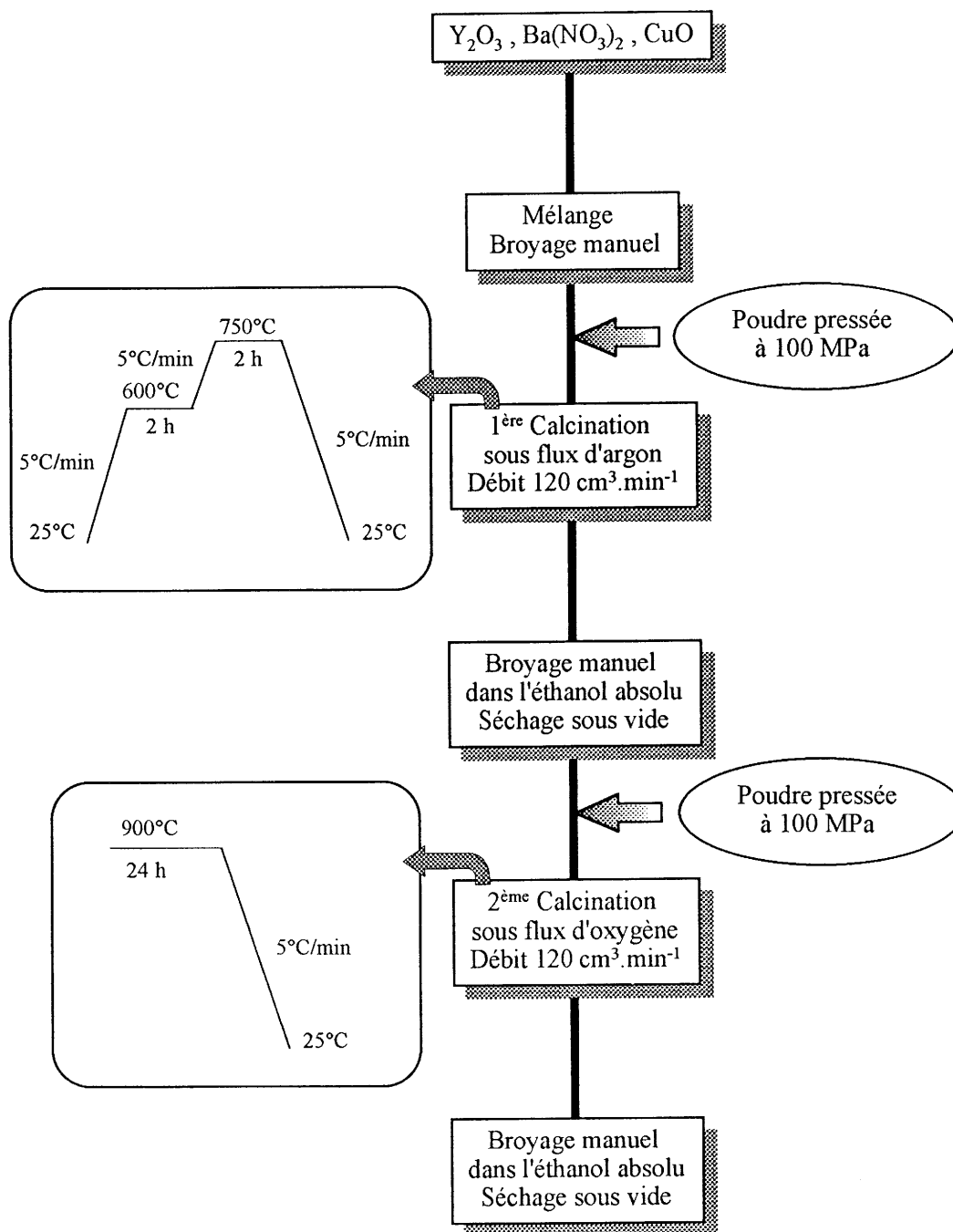


Figure III-13 : Mode opératoire de la synthèse voie oxy-nitrate

La quantité de  $\text{CO}_2$  contenue dans la poudre a été déterminée (ENSCI Limoges). Elle est de 0,25 % en masse de  $\text{CO}_2$  (soit 680 ppm de carbone, soit 0,04 mole de C par mole d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) et provient probablement d'une dégradation à l'air.

La surface spécifique déterminée par adsorption de l'azote à 77 K (méthode BET) est de  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Un cliché de microscopie électronique à balayage montre des grains de cette poudre (Figure III-14).

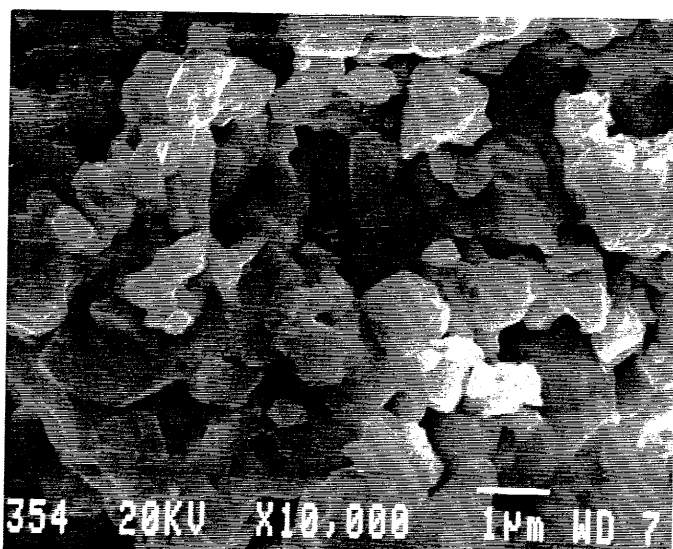


Figure III-14 : Cliché de microscopie électronique à balayage des grains de la poudre voie oxy-nitrate.

### III-3-2- Analyses thermiques de la poudre voie oxy-nitrate sous flux d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ )

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées simultanément. La masse d'échantillon était d'environ 100 mg. Les vitesses de montée et de descente en température était de  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . La température maximale de chauffe était de  $1040^\circ\text{C}$ .

La figure III-15a montre une perte de masse totale de - 2,9 % à  $1040^\circ\text{C}$ . Les variations de masse en fonction de la température peuvent être séparées en plusieurs parties.

- Une première perte ( $\Delta m/m \sim - 0,2 \%$ ) intervient pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ . Elle pourrait correspondre à l'élimination d'espèces adsorbées telles que de l'eau comme cela a été observé dans le cas de la poudre brute (paragraphe II-2-2-1). Ceci indiquerait donc un début de dégradation de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par action des agents atmosphériques.

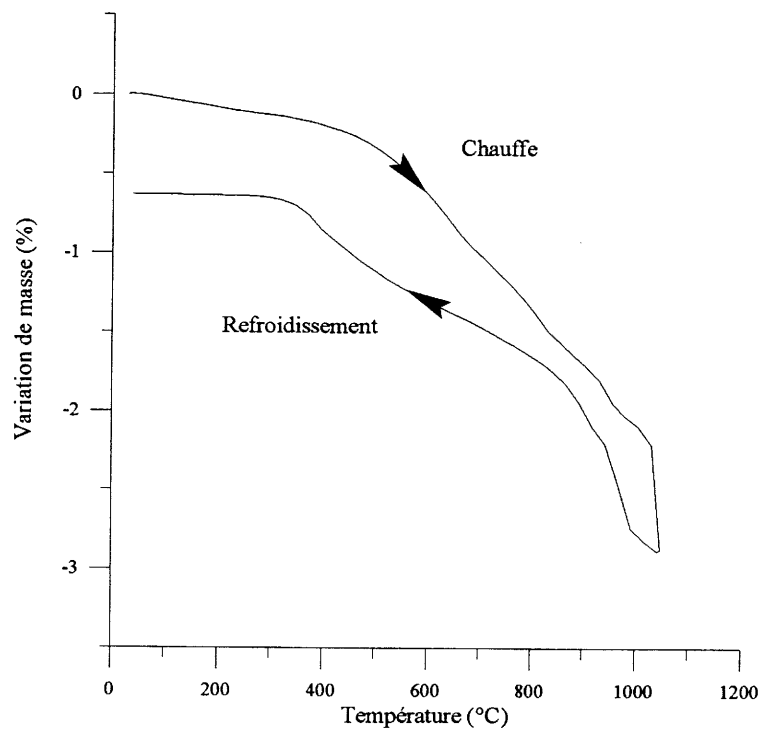
- A partir d'environ  $400^\circ\text{C}$ , les variations de masse deviennent plus importantes ( $\Delta m/m \sim - 1,7 \%$  jusqu'à  $930^\circ\text{C}$ ). Cette perte de masse est essentiellement liée à la perte d'oxygène inhérente à la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . D'après les diagrammes  $T - P_{\text{O}_2} - 7-\delta$  [Lindemer 89], une perte d'oxygène à partir de  $400^\circ\text{C}$  indiquerait que le taux d'oxygène de la poudre voie oxy-nitrate est proche de 7. En supposant que la perte observée ne corresponde qu'à de l'oxygène, nous obtenons une valeur de  $\delta$  de 0,70 ; soit une valeur de  $7-\delta$  dans la poudre au départ de 7,04 ce qui n'est pas vraisemblable ( $7-\delta = 6,34$  à  $930^\circ\text{C}$  sous  $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$  [Lindemer 89]). Ainsi, cette évolution n'est pas uniquement liée à une perte d'oxygène. Une légère modification de la courbe d'ATG peut d'ailleurs être relevée autour de  $750-850^\circ\text{C}$ . Ce phénomène pourrait être lié à l'élimination de carbonates (0,25 % en masse de  $\text{CO}_2$  au départ) ou de nitrates résiduels.

A partir de  $940^\circ\text{C}$ , deux événements endothermiques apparaissent sur la courbe d'ATD (Figure III-15b). Le premier pic situé entre  $940$  et  $950^\circ\text{C}$  a été attribué à des fusions partielles liées à des inhomogénéités chimiques telles que  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  au sein de l'échantillon. Cette fusion est concomitante avec une perte de masse vraisemblablement liée à un départ d'oxygène. Cela nous amène à constater que la poudre voie oxy-nitrate bien que pure au seuil de détection des rayons X présente des inhomogénéités chimiques suffisantes pour engendrer une phase liquide à  $940^\circ\text{C}$ .

Enfin, le deuxième événement endothermique à  $1015^\circ\text{C}$  correspond à la fusion péritectique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Il s'accompagne lui aussi d'une perte de masse attribuée à un départ d'oxygène (paragraphe II-2-4).

- Au cours du refroidissement, nous pouvons noter la présence de 2 pics exothermiques liés aux recristallisations des liquides péritectiques et eutectiques (Figure III-15b). Ces événements sont concomitants avec des prises de masse liées vraisemblablement à une reprise d'oxygène (Figure III-15a). Pour des températures inférieures à  $700^\circ\text{C}$ , la courbe d'ATG correspondant au refroidissement du produit s'écarte de plus en plus de la courbe correspondant à la montée en température. La cinétique de reprise d'oxygène est accélérée autour de  $400^\circ\text{C}$  et devient nulle pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ .

a)



b)

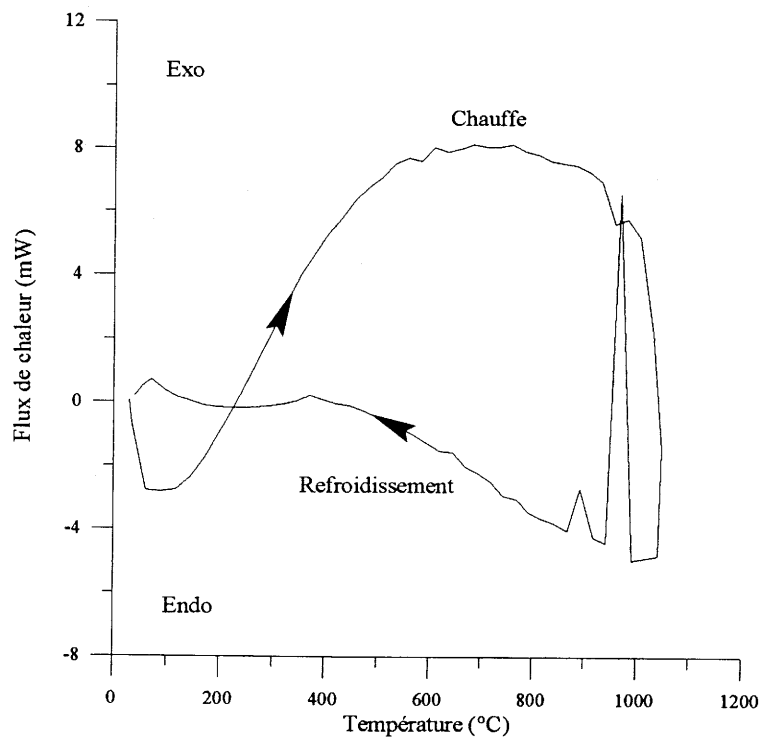


Figure III-15 : a) ATG de la poudre voie oxy-nitrate sous oxygène,  
b) ATD de la poudre voie oxy-nitrate sous oxygène.

La perte de masse totale et irréversible au cours de ce cycle de calcination est de - 0,6 %. Si nous considérons qu'une perte de masse de - 0,45 % ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow - 0,2 \%$  et  $\text{CO}_2 \rightarrow - 0,25 \%$ ) liée à des espèces autres que l'oxygène a pu intervenir lors de la montée en température, le taux d'oxygène à la fin du cycle thermique semble donc légèrement inférieur au taux de départ. Les échanges d'oxygène peuvent être limités par la présence de carbonates [Heintz 90]. Mais, ici, la quantité de carbonates dans la poudre au départ (0,25 % en masse de  $\text{CO}_2$ ) n'est pas suffisante pour expliquer cette différence. D'autre part, une partie de ces carbonates a probablement été décomposée lors de la montée en température (la température de début de décomposition des carbonates sous oxygène dans le cas de la poudre Rhône-Poulenc brute était de  $750^\circ\text{C}$ , paragraphe II-2-2-1). En fait, il faut prendre en compte la fusion non congruente de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à la fin du cycle thermique qui se traduit par une diminution de la quantité de phase supraconductrice susceptible de se réoxyder au cours du refroidissement et la modification microstructurale (poudre  $\rightarrow$  céramique) qui intervient lors du traitement thermique et qui limite les phénomènes d'oxydation.

Une seconde analyse thermique a été effectuée sur le produit précédemment traité et ceci avec les mêmes conditions d'analyse. La poudre ayant été montée une première fois à haute température, il s'agit donc dans ce cas d'un matériau fritté. La figure III-16 présente la courbe d'ATG.

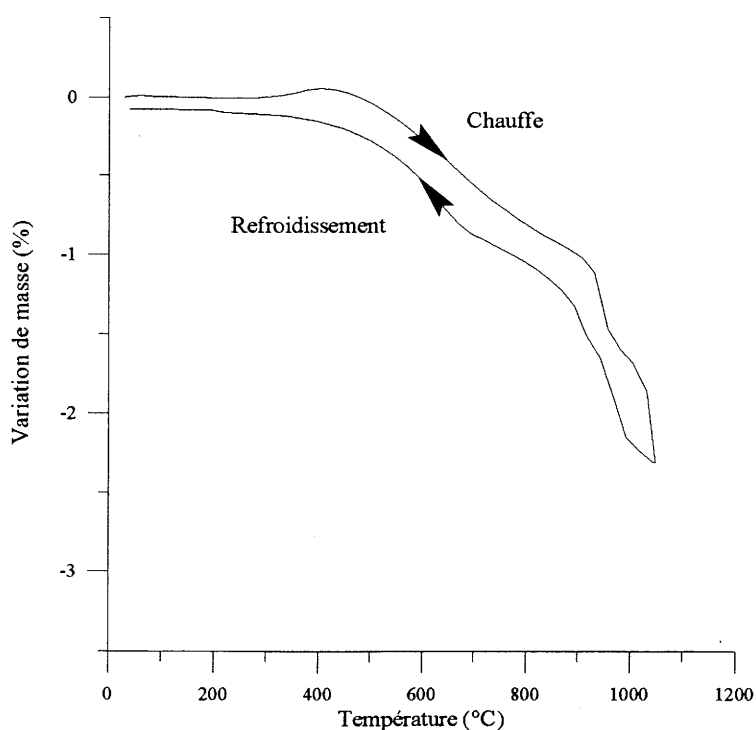


Figure III-16 : 2<sup>ème</sup> ATG sous oxygène.

La perte de masse à 1040°C est de - 2,3 % (- 2,9 % pour le premier cycle de calcination). Une légère prise de masse est observée pour des températures comprises entre 300 et 400°C. Elle peut être attribuée à un gain d'oxygène dans le matériau n'ayant pas atteint l'équilibre thermodynamique. Par la suite, une perte de masse intervient jusqu'à 930°C ( $\Delta m/m \sim - 1 \%$ , -1,7 % lors de la première ATG) et nous pouvons noter l'absence de l'infléchissement autour de 750-850°C. Ainsi, le premier traitement thermique à haute température a bien eu pour effet de décomposer des espèces carbonatées ou nitrées. La perte de masse, en une seule étape lors de ce deuxième traitement en température, correspond alors uniquement aux échanges d'oxygène de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Nous retrouvons à plus hautes températures les pertes de masses concomitantes avec les fusions.

Au refroidissement, en dessous de 900°C, la réoxydation a lieu en deux étapes bien séparées, correspondant aux structures quadratique et orthorhombique avec une température de transition autour de 660°C. La reprise d'oxygène dans la partie orthorhombique est plus rapide que lors du premier traitement thermique. La perte de masse irréversible est faible ( $\Delta m/m = - 0,08 \%$ ) pour ce 2<sup>ème</sup> cycle thermique. Elle tend à prouver, si nous tenons compte de la diminution de la quantité de phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , que les processus d'échanges d'oxygène sont réversibles et que la poudre synthétisée par la voie oxy-nitrate s'affranchit des problèmes de réoxydation engendrés par les carbonates.

#### **III-4- DENSIFICATION DE CERAMIQUES ISSUES DE POUDRES VOIE OXY-NITRATE ET DE POUDRES REGENEREES**

Il nous semblait intéressant de comparer le comportement au frittage de la poudre obtenue par la voie de synthèse oxy-nitrate et de la poudre régénérée obtenue après traitement thermique de la poudre Rhône-Poulenc SU 87 (paragraphe II-3). En effet aux premiers abords, ces deux poudres ne diffèrent que par leur taux de carbonates. Le tableau III-7 rappelle les caractéristiques des deux poudres.

Des pastilles mises en forme sous pression uniaxiale à 240 MPa ont été frittées pendant 2 heures sous flux d'O<sub>2</sub> (débit 120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Les densités de cru sont alors similaires et d'environ 60 %. L'effet de la température de frittage sur la compacité de ces céramiques est indiqué dans le tableau III-8.

**Tableau III-7 : Caractéristiques des poudres voie oxy-nitrate et régénérée.**

Caractéristiques	Poudre régénérée	Poudre voie oxy-nitrate
Composition (DRX)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
Taux de $\text{CO}_2$ (% en masse)	0,65	0,25
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	~ 1	~ 1

**Tableau III-8 : Evolution de la densité relative (%) en fonction de la température de frittage (2 h sous flux d' $\text{O}_2$ ).**

Température de frittage ( $^\circ\text{C}$ )	Poudre régénérée	Poudre voie oxy-nitrate
920	70	70
950	91	84

Pour une température de frittage de  $920^\circ\text{C}$  (inférieure à la température d'apparition du premier liquide), les deux types de céramiques présentent des densités relatives égales et faibles. La figure III-17a présente un cliché de microscopie électronique à balayage de la céramique voie oxy-nitrate. L'échantillon est très poreux, en accord avec la densité géométrique. Les grains sont de forme sphérique et de petite taille.

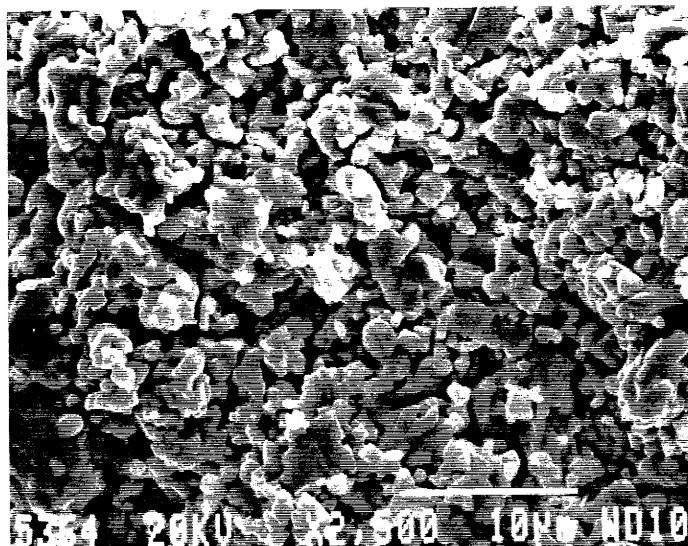
Pour une température de frittage de  $950^\circ\text{C}$ , nous avons déjà pu constater que l'augmentation importante de la densité relative de la céramique issue d'une poudre régénérée (91 %) était due à l'apparition d'une phase liquide dans ce domaine de température. Dans le cas de la céramique issue d'une poudre voie oxy-nitrate, la densité relative à cette température est nettement plus faible (84 %) bien qu'une phase liquide apparaisse (ATD figure III-15b). Un grossissement des grains sous forme de plaquettes peut être noté (Figures III-17b et III-17c).



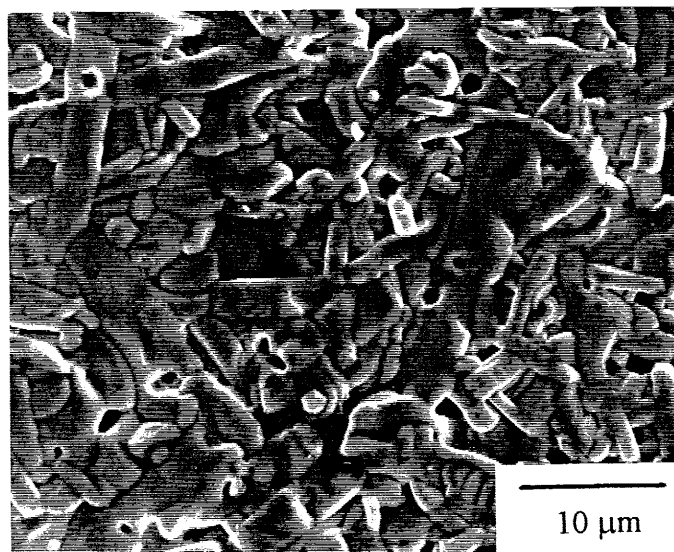
Les différences de taux de  $\text{CO}_2$  de ces deux poudres ne permettent pas d'expliquer ces différences de densité. En effet, il a été montré que plus le taux de carbonates résiduels dans la poudre était important, moins la céramique finale était dense [Bonnet 94]. La poudre voie oxy-nitrate contenant moins de  $\text{CO}_2$  que la poudre régénérée (0,25 % au lieu de 0,65 %), les céramiques finales devraient avoir des densités relatives supérieures. Nous avons soupçonné l'existence de nitrates résiduels au sein de la poudre jouant un rôle analogue à ceux des carbonates mais un dosage des nitrates donne une teneur inférieure à 100 ppm. Cette différence de densité ne peut pas reposer non plus sur un effet important de taille de grains puisque les surfaces spécifiques des deux poudres sont similaires.

Nous pensons, en fait, que ce phénomène est l'expression d'une meilleure "qualité" de la poudre voie oxy-nitrate. Cette synthèse permet d'obtenir une poudre contenant moins d'impuretés chimiques que la poudre régénérée (ou réparties de manière différente), ce qui conduit à limiter la quantité et l'influence des phases liquides lors du frittage. S'il s'avérait nécessaire d'augmenter les valeurs de densité finale, une analyse des traitements thermiques de frittage devrait être envisagée pour ne pas dépasser une température de  $950^\circ\text{C}$  et conserver ainsi des matériaux relativement "propres".

a)



b)



c)

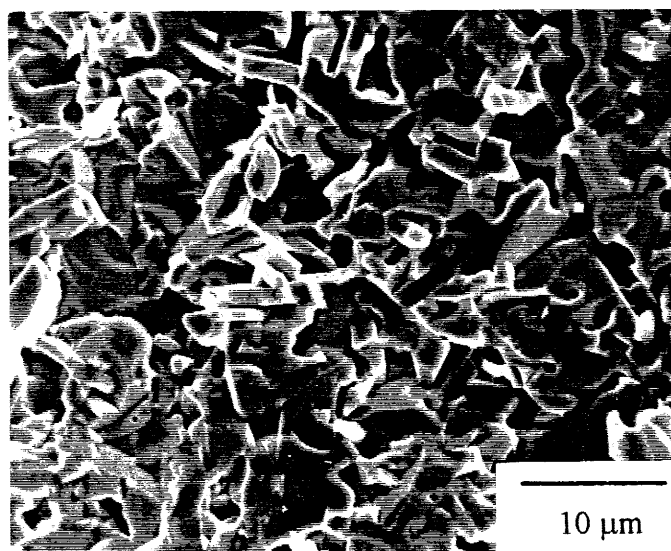


Figure III-17 : a) fritté 920°C - 2 h, b) fritté 950°C - 2 h - surface, c) fritté 950°C - 2 h - fracture.

## CONCLUSIONS

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse de poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  utilisant des précurseurs qui ne mettent pas en jeu de groupements susceptibles de s'éliminer sous forme de  $\text{CO}_2$ . En particulier, le cation baryum est introduit sous forme de nitrate, les cations yttrium et cuivre sous forme d'oxydes.

Deux atmosphères ont été étudiées : oxygène et argon, en utilisant un balayage de ces gaz dans les fours. Lors d'une calcination sous  $\text{O}_2$ , la première étape passe par la formation d'un composé Ba-Cu-O non stoechiométrique en oxygène,  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ . La formation de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ne débute qu'à  $800^\circ\text{C}$  et la phase coexiste à plus haute température ( $800 < T \leq 900^\circ\text{C}$ ) avec  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . La présence de ce dernier composé a toujours été notée quelle que soit la durée du cycle de calcination. Nous avons pu vérifier la validité de nos résultats expérimentaux par des calculs de variations d'énergies de Gibbs. Les réactions de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à partir de différents composés binaires ou ternaires sont thermodynamiquement favorables entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  mais sont limitées dans ce domaine de température par des facteurs cinétiques. Les calcinations sous Ar font aussi intervenir un composé intermédiaire de baryum et de cuivre,  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ . La température de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est nettement abaissée puisque des températures de l'ordre de  $650 - 700^\circ\text{C}$  ont été trouvées. Toutefois, la température de décomposition de la phase, sous cette atmosphère, est proche de  $800^\circ\text{C}$ . Après optimisation des différents paramètres du cycle de calcination, nous n'avons pu obtenir au maximum que 50 % de proportion relative d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à  $750^\circ\text{C}$ , les autres phases en présence étant  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ . Les observations expérimentales suggèrent que la cinétique de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est rapide à partir de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  mais  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$  se décompose rapidement et par la suite la réaction de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est limitée, sous ces conditions de pressions partielles d'oxygène, par la cinétique de la réaction  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaCuO}_2 + \text{CuO} = \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ . Finalement, un procédé expérimental a été mis au point incluant deux cycles de calcination, le premier sous flux d'argon de façon à favoriser la formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à basse température, le deuxième sous flux d'oxygène pour minimiser l'importance des facteurs cinétiques.

Des analyses thermiques de cette poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  désignée par le terme "voie oxy-nitrate" ont néanmoins mis en évidence la présence d'inhomogénéités chimiques susceptibles d'engendrer des phases liquides dans un domaine de température correspondant à la température de frittage. D'autre part, des cycles thermogravimétriques réalisés en fonction de la température ont montré qu'après l'élimination d'impuretés vers  $750^\circ\text{C}$  (nitrates résiduels ou carbonates de surface), la réoxydation du matériau apparaissait parfaitement réversible.

La densification de la poudre voie oxy-nitrate correspond à celle de la poudre régénérée à 920°C mais reste inférieure à 950°C. Le rôle des carbonates ne peut pas ici être mis en cause. Une moindre proportion d'impuretés favorisant l'apparition de phases liquides lors du frittage est à l'origine de ce comportement et montre ainsi l'intérêt en terme de céramiques "propres" de cette voie de synthèse.

*CHAPITRE IV :*

*Etude des jonctions faibles  
en relation avec l'oxygène*

## INTRODUCTION

Ce chapitre traite du comportement magnétique des céramiques issues des différents types de poudres considérées précédemment : la poudre Rhône-Poulenc régénérée (chapitre II), la poudre de synthèse voie oxy-nitrate (chapitre III). Ce type de céramiques à grains désorientés présente un **comportement magnétique de type granulaire largement dominé par les "jonctions faibles"**, qui sont à l'origine des faibles valeurs de transport de courant mesurées dans ces matériaux.

La nature de ces jonctions faibles n'est pas, à ce jour, bien déterminée. Entre la définition stricte et idéale d'une interface supraconducteur/isolant/supraconducteur et l'approche plus matériaux que nous percevons avec l'existence de gradients de composition chimique, la réponse globale de la céramique et la dépendance en champ qu'elle présente n'est pas facilement interprétable. Donc, au delà de l'influence de la désorientation des grains, nous nous sommes attachés à **étudier la réponse magnétique de ces liens faibles** en fonction de quelques uns des paramètres chimiques susceptibles de les modifier : présence ou non de carbonates dans la poudre et **rôle de l'oxygène**. En particulier pour ce dernier point, nous n'avons pas relevé dans la littérature d'étude exhaustive et systématique du comportement des jonctions faibles en fonction des conditions d'oxydations pour ce type de céramiques.

Tous les résultats présentés dans ce chapitre résultent de l'étude et de l'interprétation des mesures de susceptibilité alternative en champ magnétique faible qui ont été effectuées au Centre de Recherche Paul Pascal (Bordeaux).

Ce chapitre commence par quelques rappels succincts sur les caractéristiques magnétiques des supraconducteurs et plus spécialement des oxydes à température critique élevée, ainsi que sur les mesures de susceptibilité magnétique en champs faibles. Une première étude des jonctions faibles à la surface et au coeur de céramiques nous permet de montrer l'importance du paramètre oxygène. Nous poursuivons ce travail en présentant l'étude en fonction du taux d'oxygène du comportement magnétique des céramiques élaborées à partir des deux types de poudre.

## IV-1- CARACTERISTIQUES MAGNETIQUES DES SUPRACONDUCTEURS

### IV-1-1- Caractéristiques intrinsèques

En plus d'une résistance nulle en dessous de la température critique  $T_c$ , un matériau supraconducteur idéal présente un diamagnétisme parfait, ce qui se manifeste sous champ magnétique faible par l'expulsion des lignes de champ hors du matériau. Ce phénomène est appelé l'effet Meissner. La supraconductivité n'est pas seulement détruite par la température mais aussi par l'application de champs magnétiques ou de courants. Ainsi, un matériau supraconducteur peut être caractérisé par différentes données dites "critiques" puisque séparant l'état normal de l'état supraconducteur :  $T_c$  température critique ;  $J_c$  densité de courant critique et  $H_c$  champ critique.

Deux types de supraconducteurs peuvent être distingués suivant le comportement de l'aimantation  $M$  en fonction du champ appliqué  $H$  :

- *Supraconducteur de type I :*

Pour  $H < H_c$ , l'effet Meissner est total. Au dessus de  $H_c$ , le matériau est dans l'état normal.

- *Supraconducteur de type II :*

Ce comportement n'est plus décrit par un seul mais par deux champs magnétiques critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ .

Pour  $H < H_{c1}$ , le matériau est totalement supraconducteur (diamagnétisme parfait). Pour  $H > H_{c2}$ , le matériau est dans l'état normal. Pour  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , le supraconducteur est dans un état mixte où coexistent des régions supraconductrices et des régions normales appelées vortex autour desquelles circulent les courants supraconducteurs.

Un vortex est une zone non supraconductrice (pénétrée par des lignes de flux) idéalement en forme de filament cylindrique dirigé selon la direction du champ magnétique appliqué. Ces vortex sont mobiles. Il est donc nécessaire de les ancrer pour éviter la dissipation d'énergie liée à leur mouvement. Les centres d'ancrages sont constitués par des inhomogénéités ou défauts du matériau.

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  appartient à cette catégorie de supraconducteur.

## IV-1-2- Les jonctions faibles dans les céramiques supraconductrices

Les oxydes supraconducteurs à haute température critique sont de type granulaire. Morgenstern a proposé l'existence de trois niveaux distincts de granularité. Le premier correspond à un réseau désordonné de grains supraconducteurs frittés. Le deuxième distingue à l'intérieur des grains, des plans faiblement couplés en relation avec la structure bidimensionnelle de ces oxydes. Les plans sont eux-mêmes divisés en domaines qui constituent le niveau trois, délimités par de nombreux défauts cristallins (macles, lacunes d'oxygène...) [Morgenstern 90].

En règle générale, les défauts dont la taille est comparable à la longueur de cohérence<sup>1</sup>  $\xi$  ne constituent pas un obstacle à l'obtention de densités de courant critique ( $J_c$ ) élevées. En ce qui concerne les céramiques polycristallines, les propriétés supraconductrices sont affectées par des régions intergranulaires de "moins bonne qualité" appelées jonctions faibles ou liens faibles ce qui correspond au premier niveau de granularité.

Les céramiques supraconductrices à grains désorientés présentent deux composantes dans leur réponse magnétique. L'une est intrinsèque à la phase supraconductrice (composante intragranulaire), l'autre est caractéristique du couplage entre régions supraconductrices (composante intergranulaire). Chacune possède ses propres valeurs critiques  $T_c$ ,  $J_c$ ,  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  [Goldfarb 92].

La composante intergranulaire (ou jonction faible) présente généralement une forte dépendance de  $J_c$  en fonction du champ magnétique et de la température, ce qui est responsable des faibles valeurs de densité de courant critique dans ce type de matériau.

La nature de ces jonctions faibles n'est à ce jour pas bien déterminée. Certains angles de désorientation entre grains peuvent constituer des liens faibles [Dimos 88, Babcock 90]. Elles se comportent alors comme des jonctions Josephson. D'autres possibilités sont également envisageables : présence de contraintes locales, de phases secondaires, gradients de stoechiométrie en oxygène ou désordre en oxygène dans les chaînes  $\text{CuO}_x$ ...

## IV-1-3- Les jonctions faibles à travers les mesures magnétiques

### IV-1-3-1- Mise en évidence

Considérons un cylindre supraconducteur placé à  $T < T_c$  dans un champ magnétique  $H$  statique orienté suivant sa plus grande longueur, les effets de champ démagnétisant sont alors

---

<sup>1</sup> Distance maximale permettant la corrélation entre les paires de Cooper.  
 $\xi_{ab} = 1,64 \text{ nm}$  et  $\xi_c = 0,3 \text{ nm}$ .



négligeables. Le rayon  $r$  des grains est aussi supposé très supérieur à  $\lambda_L$ , longueur de pénétration de London<sup>2</sup> et à  $\lambda_J$ , longueur de pénétration de Josephson<sup>3</sup>.

La figure IV-1 schématise l'influence du champ sur les courants circulant dans le matériau.

a) Pour  $H < H_{c_1}^j$  (champ de première pénétration dans les régions intergranulaires), un courant circule à la surface de l'échantillon sur une profondeur  $\lambda_L$  et s'oppose à la variation de flux qui lui a donné naissance. Le matériau est dit totalement écranté et présente un diamagnétisme parfait. La susceptibilité  $\chi$  ( $\chi = M/H$ ) rapportée à l'unité de volume de supraconducteur est constante et égale à - 1 en unités SI, -  $1/4\pi$  en unités CGS.

b) Pour  $H_{c_1}^j \leq H < H_{c_2}^j$  (champ de deuxième pénétration dans les régions intergranulaires), une partie des jonctions faibles reliant les régions supraconductrices est passée à l'état normal. Le courant ne peut pas créer un champ égal et opposé à celui qui est appliqué et des lignes de flux magnétiques pénètrent alors les régions intergranulaires à l'état normal sur une profondeur égale à  $\lambda_J$ . Les variations de l'aimantation en fonction du champ présente un cycle d'hystérésis. Cet état permet de déterminer la densité de courant critique dite intergranulaire.

c) Pour  $H_{c_2}^j \leq H < H_{c_1}^g$  (champ de première pénétration dans les régions granulaires), les régions supraconductrices sont totalement découplées. Toutes les jonctions intergranulaires sont à l'état normal. Un courant circule à la surface des régions granulaires sur une profondeur  $\lambda_L$ . Les régions granulaires supraconductrices sont totalement écrantées et présentent un diamagnétisme parfait. Dans ce domaine, la variation de la susceptibilité par unité de masse de supraconducteur est constante.

d) Pour  $H_{c_1}^g \leq H < H_{c_2}^g$  (champ de deuxième pénétration dans les régions granulaires), des lignes de flux magnétiques pénètrent ces régions. La variation de l'aimantation en fonction du champ présente un cycle d'hystérésis. Cet état permet de déterminer la densité de courant critique intragranulaire.

e) Pour  $H \geq H_{c_2}^g$ , la supraconductivité est détruite.

<sup>2</sup> Profondeur sur laquelle pénètre le champ  $H$  depuis la surface de l'échantillon dans les grains.

$\lambda_{ab} = 95 \text{ nm}$  et  $\lambda_c = 780 \text{ nm}$

<sup>3</sup> Profondeur sur laquelle pénètre le champ  $H$  dans les jonctions intergranulaires.

Valeur qui pourrait aller jusqu'à  $10 \mu\text{m}$

Les valeurs de tous ces champs critiques dépendent de la température  $T$  à laquelle est effectuée l'étude.

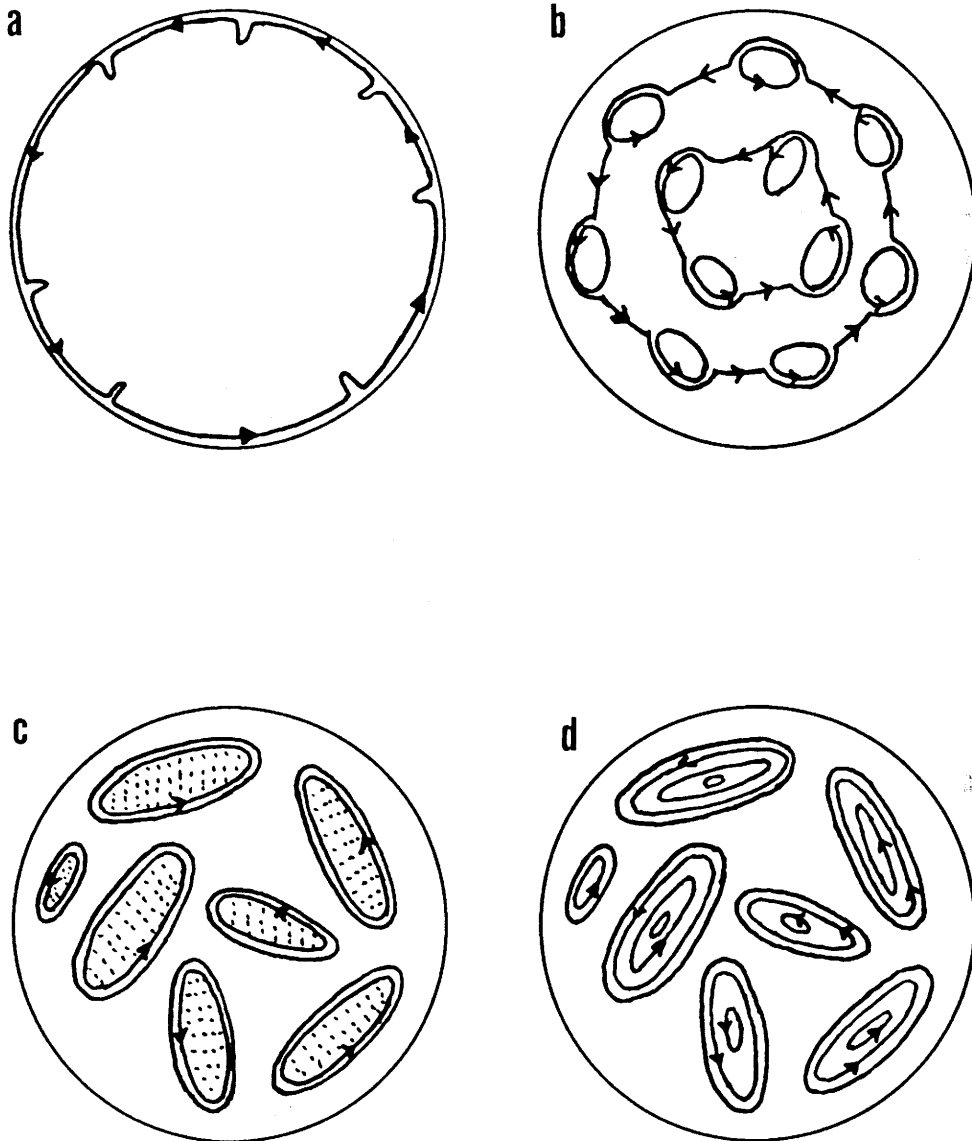


Figure IV-1 : Influence d'un champ statique  $H$  sur les courants circulant dans la céramique.

#### IV-1-3-2- Les mesures de susceptibilité alternative en champ magnétique faible

La mesure de la réponse diamagnétique d'un supraconducteur placé dans un champ magnétique alternatif d'intensité  $h$  permet de détecter les parties réelles ( $\chi'$ ) et imaginaires ( $\chi''$ ) de la susceptibilité alternative ( $\chi_{a.c}$ ).

- Dans la région où l'aimantation  $M$  est une fonction linéaire du champ appliqué,  $\chi'$  correspond à la susceptibilité volumique de l'échantillon mesurée en champ continu. Ainsi, pour des températures très inférieures à  $T_c$  et une intensité du champ alternatif inférieure au champ de première pénétration dans les régions intergranulaires ( $H_{c1j}$ ),  $\chi'$  est constant et vaut  $-1$  et  $\chi''$  est nul.

Pour des champs supérieurs à  $H_{c1j}$ , des lignes de champ commencent à pénétrer le matériau et des effets non linéaires apparaissent.  $\chi''$  devient positif et peut être ainsi relié aux pertes d'énergie.

Dans la suite de l'étude, les variations de  $\chi'$  et de  $\chi''$  en fonction du champ magnétique alternatif appliqué pour une température  $T$  fixée nous permettront d'estimer les valeurs de  $H_{c1j}$  (T).

- Les mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température sont souvent utilisées pour déterminer la température critique  $T_c$  d'un supraconducteur.

Pour des températures très inférieures à  $T_c$  et une valeur du champ magnétique  $h$  fixée, le matériau est un diamagnétique parfait et  $\chi'$  vaut  $-1$  par unité de volume. Lorsque la température augmente, la valeur de  $\chi'$  augmente rapidement jusqu'à s'annuler pour  $T = T_c$ . Cette température est indépendante de la fréquence et de l'intensité du champ alternatif. Le terme dissipatif  $\chi''$  présente un maximum à une température particulière qui dépend de la fréquence et de l'intensité du champ alternatif. La température du maximum augmente avec la fréquence et diminue lorsque l'intensité du champ augmente.

Deux pics sont parfois observés en  $\chi''$  qui correspondent à deux "vagues" en  $\chi'$ . Le pic qui se situe à la température la plus élevée et qui est faiblement dépendant en champ est attribué à la transition intragranulaire. Le pic à plus basse température est souvent fortement dépendant en champ et est attribué à la transition intergranulaire correspondant aux jonctions faibles.

#### IV-1-4- Protocole expérimental des mesures de susceptibilité alternative

Les mesures ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques dont les dimensions sont d'environ  $2 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$ . La plus grande longueur de l'échantillon a été placée parallèlement à la direction du champ magnétique. Les effets de champ démagnétisant sont ainsi quasiment négligeables. Le matériau est plongé sous champ nul à une température très inférieure à  $T_c$ . Un champ magnétique alternatif est alors appliqué.

Le champ alternatif dont la fréquence a été fixée à 995 Hz, est créé par un courant alternatif circulant dans un solénoïde (bobine primaire). L'appareil que nous avons utilisé permet d'appliquer un champ statique généré par une bobine supraconductrice. Cette bobine a été désaimantée et le champ rémanent est donc considéré comme nul. Nous avons donc une très grande fiabilité sur la valeur du champ alternatif.

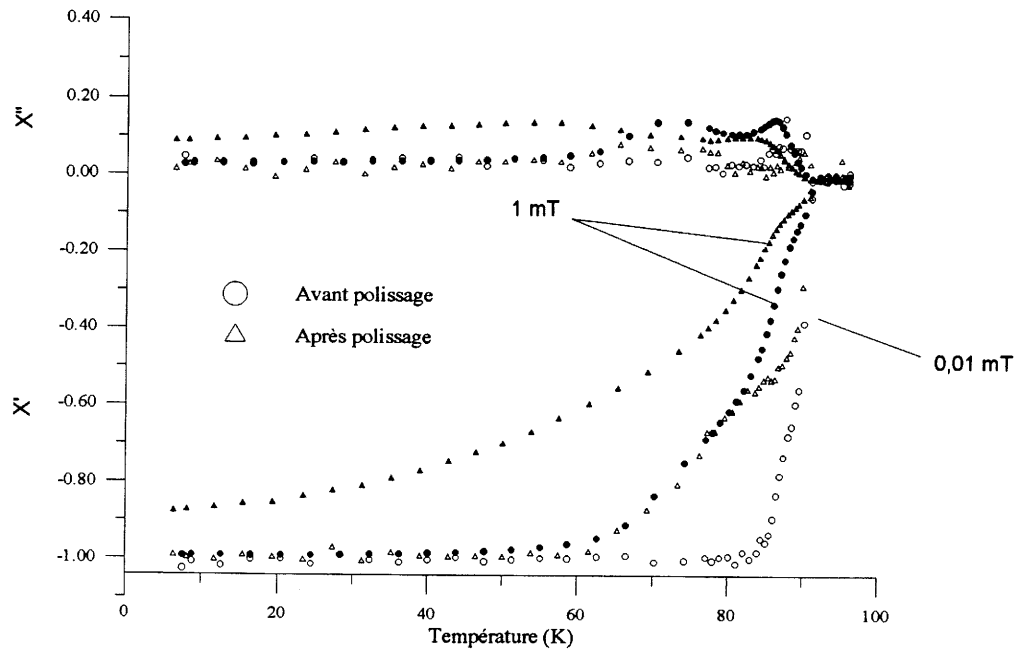
Pour l'étude des variations de  $\chi_{a.c}(T)$ , l'échantillon sera réchauffé jusqu'à une température supérieure à  $T_c$ . Pour l'étude des variations de  $\chi_{a.c}(h)$ , la mesure s'effectuera dans l'ordre des valeurs d'intensité du champ magnétique croissantes.

#### IV-2- ETUDE DES JONCTIONS FAIBLES DE LA SURFACE AU COEUR DE LA CERAMIQUE

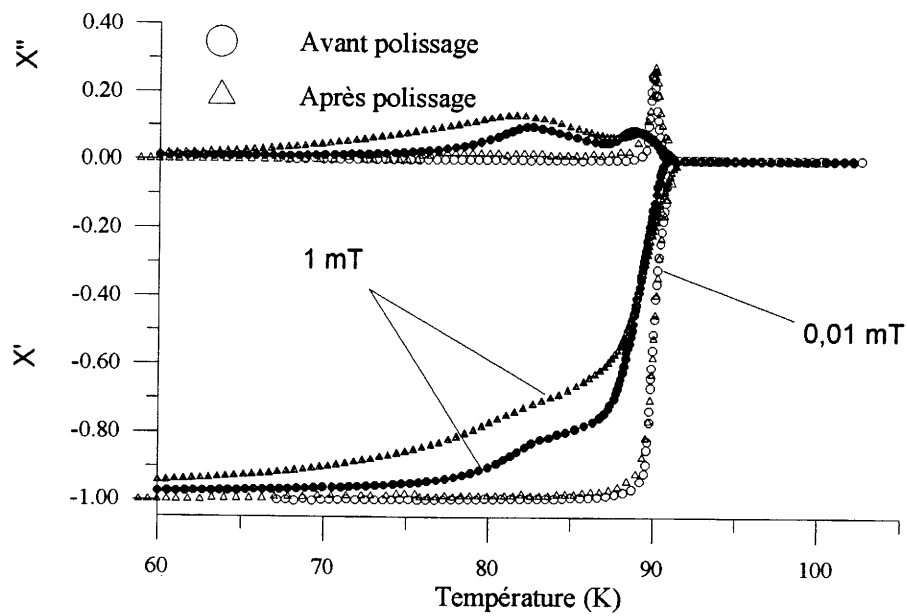
L'évolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température a été étudiée avant et après polissage de la surface de céramiques.

Deux types d'échantillons ont été analysés. Le premier est une céramique préparée à partir de la poudre régénérée (chapitre II), frittée à  $950^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous flux d' $\text{O}_2$  et présente une microstructure à gros grains (environ  $5 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ ). Le deuxième a été élaboré à l'ENSCI Limoges [Cazy 94] et présente une microstructure à petits grains ( $\approx 2\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Les évolutions de  $\chi'$  et de  $\chi''$  en fonction de la température sont présentées figures IV-2 et IV-3 avant et après polissage des échantillons.



**Figure IV-2 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique à petits grains (origine ENSCI Limoges) avant et après polissage de l'échantillon.**



**Figure IV-3 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique à gros grains avant et après polissage de l'échantillon.**

Dans les deux types de matériau, il existe deux pics en  $\chi''$  liés à deux transitions : une transition dite intragranulaire (jonction forte) proche de 90 K dont la position dépend peu de l'intensité du champ alternatif appliqué et une transition dite intergranulaire (jonction faible) à plus basse température et dont la position est plus fortement dépendante en champ.

Après polissage de la surface des échantillons, il apparaît que la transition "intragranulaire" est conservée. Sa proportion relative dans le signal de  $\chi'$  n'est que peu modifiée (environ 20 % et 50 % en masse respectivement pour les échantillons à gros grains et à petits grains). Par contre, une dégradation importante de la partie relative aux jonctions faibles est observée : dépendance en champ plus marquée et dans le cas de l'échantillon à petits grains diminution de la température de transition intergranulaire.

Ces évolutions de comportement, à microstructure identique (dans les deux cas, c'est le **même** échantillon qui a été analysé) nous ont conduits à prendre en considération le paramètre oxygène et plus précisément l'existence de gradients de composition en oxygène entre la surface et le coeur de la céramique. Cette hypothèse avait déjà été émise au chapitre II. Le point intéressant à relever ici, est que ces variations du taux d'oxygène (voisin de 7 à la surface et inférieur au coeur de la céramique) affectent essentiellement la partie intergranulaire de l'échantillon. La transition relative aux grains eux-mêmes n'est que peu modifiée.

Cette forte sensibilité des jonctions faibles, semble-t-il, liée au taux d'oxygène nous a alors incités à poursuivre cette étude de manière plus systématique.

#### **IV-3- ETUDE DES JONCTIONS FAIBLES EN FONCTION DE LA STOECHIOMETRIE EN OXYGENE**

Comme nous venons de le mentionner, ce travail a pour objectif d'analyser le comportement de type jonction faible dans des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  contenant des taux variables d'oxygène imposés par des traitements d'oxydation bien définis. Il est basé sur une étude systématique de l'évolution de la susceptibilité alternative en fonction du champ alternatif ou en fonction de la température de ces céramiques contenant différents taux d'oxygène.

##### **IV-3-1- Etude des céramiques issues de la poudre régénérée**

Cette partie concerne les céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  frittées après régénération de la poudre Rhône-Poulenc à 920°C sous flux d'oxygène. Le taux de carbone résiduel contenu dans la poudre est de 1800 ppm soit 0,65 % en masse de  $\text{CO}_2$ . Le cycle thermique de frittage qui a

aussi lieu sous flux d'oxygène est présenté sur la figure IV-4. Le taux final de carbone dans les échantillons frittés est de l'ordre de 1000 ppm. Un palier de 2 h suivi d'un refroidissement rapide ("trempe" jusqu'à température ambiante) est réalisé à différentes températures afin d'obtenir des teneurs en oxygène différentes dans les céramiques. La variable utilisée dans la suite de cette étude est T, température de ce palier.

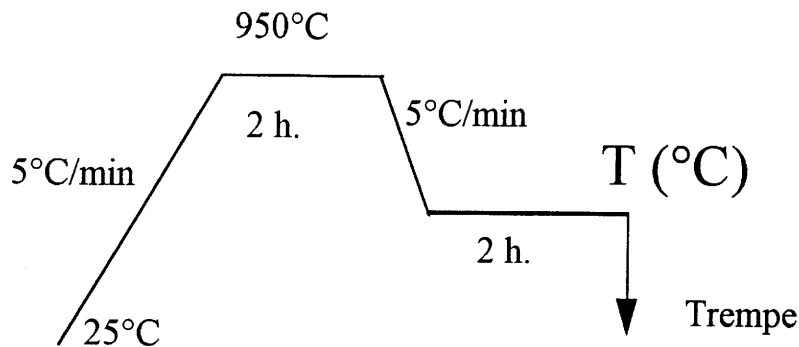


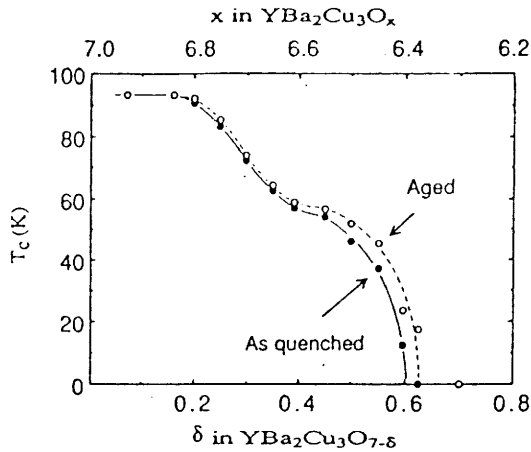
Figure IV-4 : Cycle thermique utilisé pour la préparation des céramiques.

#### IV-3-1-1- Protocole expérimental et détermination du taux d'oxygène

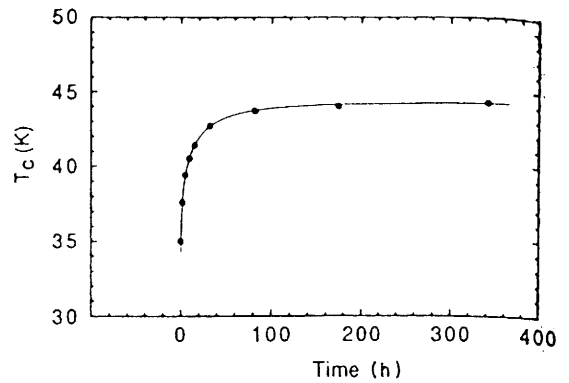
De nombreux problèmes connexes sont attachés à la teneur en oxygène et à l'établissement de l'équilibre dans la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ; la littérature concernant les relations oxygène-propriétés supraconductrices de cette phase est extrêmement importante. Toutefois, nous pouvons répertorier un certain nombre de publications qui mettent clairement en perspective les problèmes posés dans ce domaine. Deux variables sont à considérer : le taux d'oxygène global du matériau et le réarrangement atomique courte distance qui peut avoir lieu même à température ambiante [Jorgensen 90, Marezio 91, Shaked 93, Bieger 93, Sun 94, 95, Flippen 94].

Il a ainsi été montré d'une part qu'il est difficile de conserver à température ambiante l'état du matériau existant à haute température, en particulier l'ordre local en oxygène. D'autre part, pour une même teneur en oxygène, différents états d'ordonnement existent en fonction des conditions de préparation. Dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , la diffusion de l'oxygène et son arrangement dans la structure quelle que soit l'échelle (à courte ou longue distance) apparaissent d'une grande importance. Pratiquement, comme l'ont mis en évidence les travaux

plus anciens [Claus 90, Veal 90], une variation de  $T_c$  peut intervenir après conservation des échantillons à température ambiante (Figure IV-5).



**Figure IV-5 :** Valeurs de  $T_c$  d'échantillons mesurés (●) immédiatement après trempe et (○) après vieillissement [Veal 90].



**Figure IV-6 :** Evolution de  $T_c$  en fonction du temps à température ambiante pour un échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  [Veal 90].

$T_c$  ne dépend pas alors seulement du taux global en oxygène mais aussi de l'ordre à courte distance des atomes d'oxygène dans les chaînes  $\text{CuO}_x$  qui peut donner lieu à la formation ou à l'extension de fragments de chaînes  $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$  et de ce fait à une augmentation de  $T_c$ . Toutefois, ces observations doivent être nuancées par le fait que ces effets sont très sensibles pour des structures proches de la transition orthorhombique-quadratique (désordre important) et des valeurs de  $7-\delta$  inférieures à 6,6. Ensuite, l'équilibre structural (réarrangement courte distance des atomes d'oxygène) semble atteint au bout de quelques jours à  $25^\circ\text{C}$  puisque aucune variation supplémentaire de  $T_c$  n'est observée (Figure IV-6).

Compte tenu de ces remarques, notre protocole expérimental nous a permis de s'affranchir ou tout au moins de limiter l'influence des désordres locaux en oxygène susceptibles de modifier le comportement de type jonction faible de nos céramiques. Tous nos échantillons ont été préparés à partir d'un même lot et de manière reproductible. La microstructure est imposée par le cycle de frittage et est donc identique pour tous ces échantillons. Ils ont ensuite été conservés dans une atmosphère sèche et exempte de carbonates pendant un mois avant d'être mesurés en susceptibilité alternative. Là encore les mesures ont été effectuées au cours d'une même semaine.



Les stoechiométries en oxygène ont été déterminées expérimentalement par analyse nucléaire (collaboration P. Berger, Saclay). L'évolution de  $7-\delta$  en fonction de la température de trempe est présentée figure IV-7.

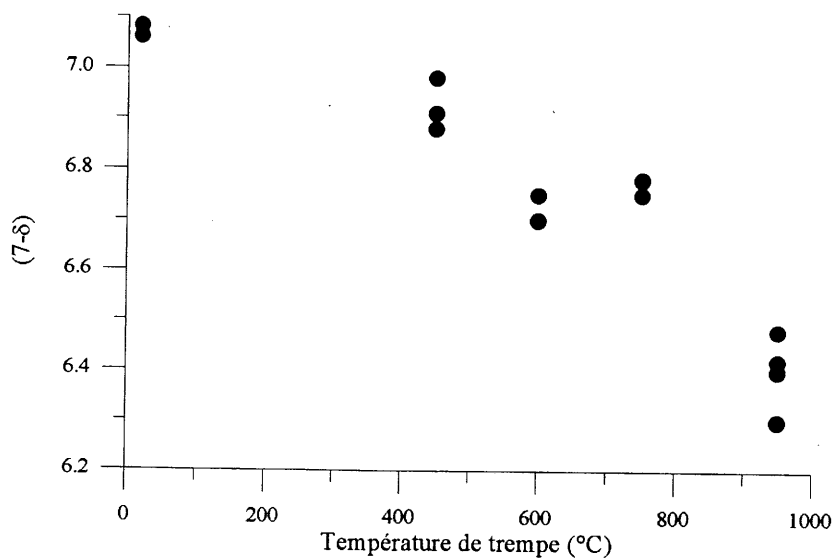


Figure IV-7 : Evolution de  $7-\delta$  en fonction de la température de trempe.

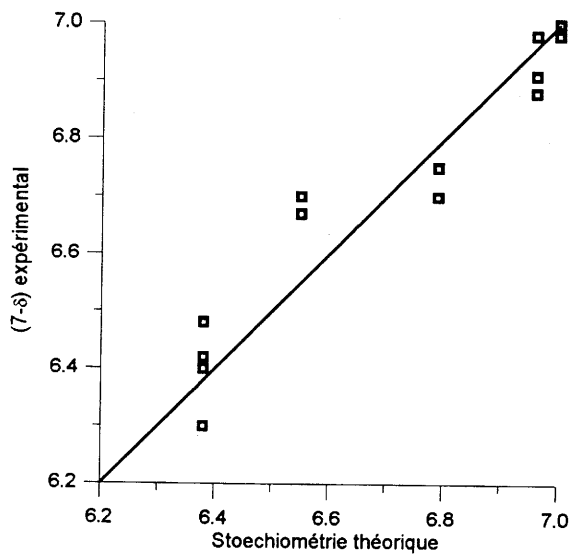


Figure IV-8 : Comparaison des valeurs théoriques de  $7-\delta$  et celles déterminées par microsonde nucléaire.

Notre protocole expérimental nous permet donc d'obtenir des céramiques présentant des taux globaux en oxygène très différents.

Une mesure simultanée du taux de carbone (valeur trouvée égale à environ 1000 ppm dans tous les échantillons) permet de corriger ces valeurs de taux d'oxygène en supposant que des groupements carbonates sont insérés dans le réseau de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Comme le montre la figure IV-8, une bonne corrélation est obtenue entre ces valeurs et les valeurs thermodynamiques attendues [Lindemer 89].

#### IV-3-1-2- Evolution de la susceptibilité alternative en fonction du champ à température fixe

Les figures IV-9 et IV-10 représentent respectivement les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité alternative mesurées en fonction de l'intensité du champ alternatif pour des céramiques trempées à différentes températures. Les mesures ont été effectuées à une température de 5 K.

Les céramiques trempées depuis l'état orthorhombique et dont la stoechiométrie en oxygène est supérieure à 6,7 présentent une susceptibilité ( $\chi'$ ) à bas champ ( $< 0,2$  mT) constante correspondant à un écrantage total du champ. Dans le même domaine, la partie imaginaire de la susceptibilité ( $\chi''$ ) est nulle. L'aimantation dans ces conditions est alors réversible et linéaire avec le champ jusqu'à  $H_{c1}^j$ , champ de première pénétration dans les régions intergranulaires.

Lorsque l'intensité du champ alternatif augmente et devient supérieure à  $H_{c1}^j$ , la valeur de  $\chi'$  augmente rapidement et  $\chi''$  devient non nul, ce qui correspond à la pénétration des lignes de flux dans les régions intergranulaires. Le tableau IV-1 récapitule les différentes valeurs de  $H_{c1}^j$  mesurée en fonction de la température de trempe des céramiques.

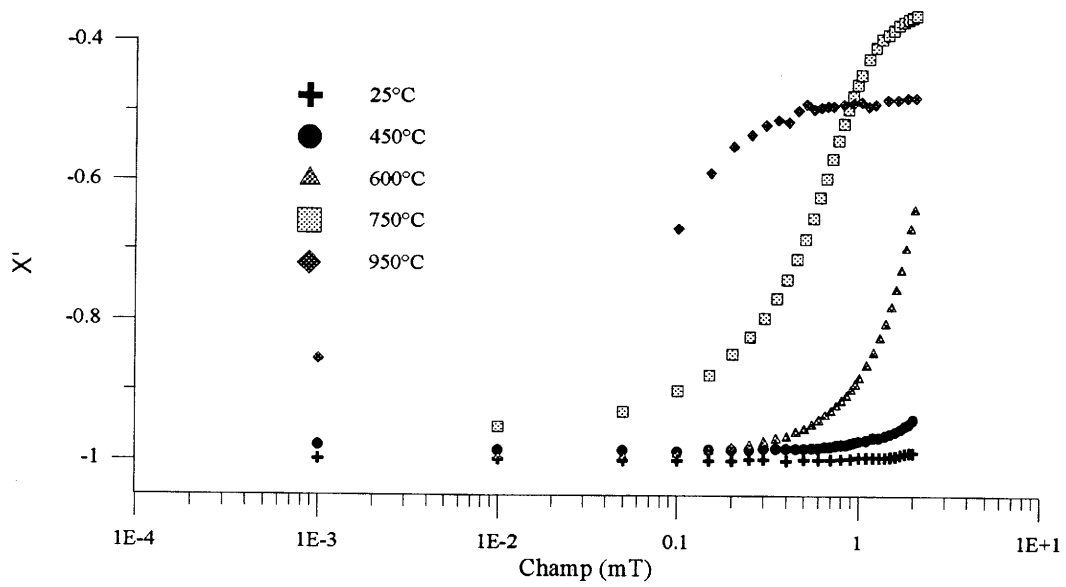


Figure IV-9 : Evolution de la partie réelle de la susceptibilité alternative en fonction du champ alternatif à 5 K.

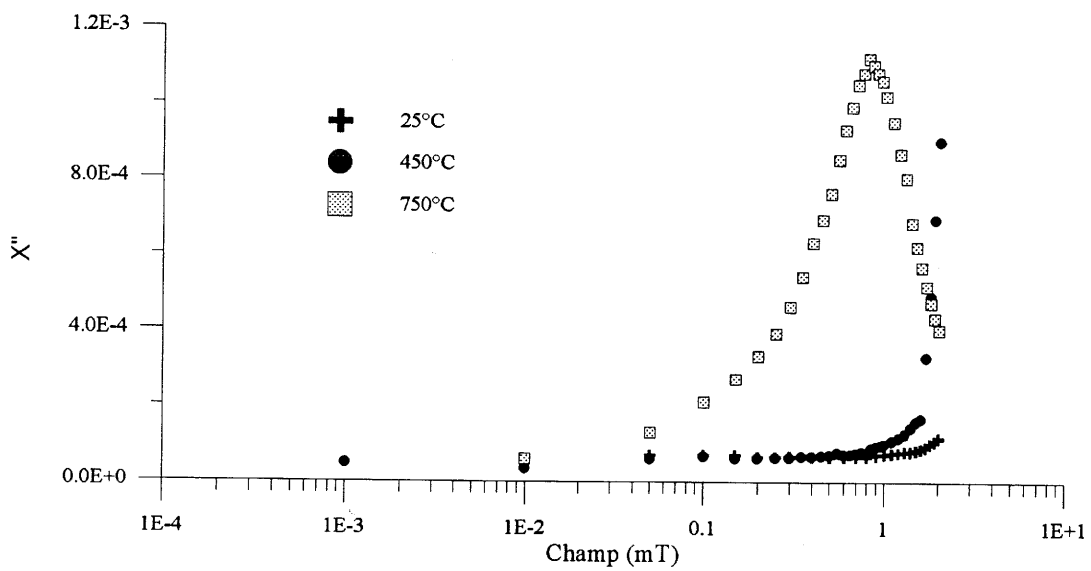


Figure IV-10 : Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative en fonction du champ alternatif à 5 K.

**Tableau IV-1 : Valeurs de  $H_{c1}^j$  à 5 K en fonction de la température de trempe des céramiques.**

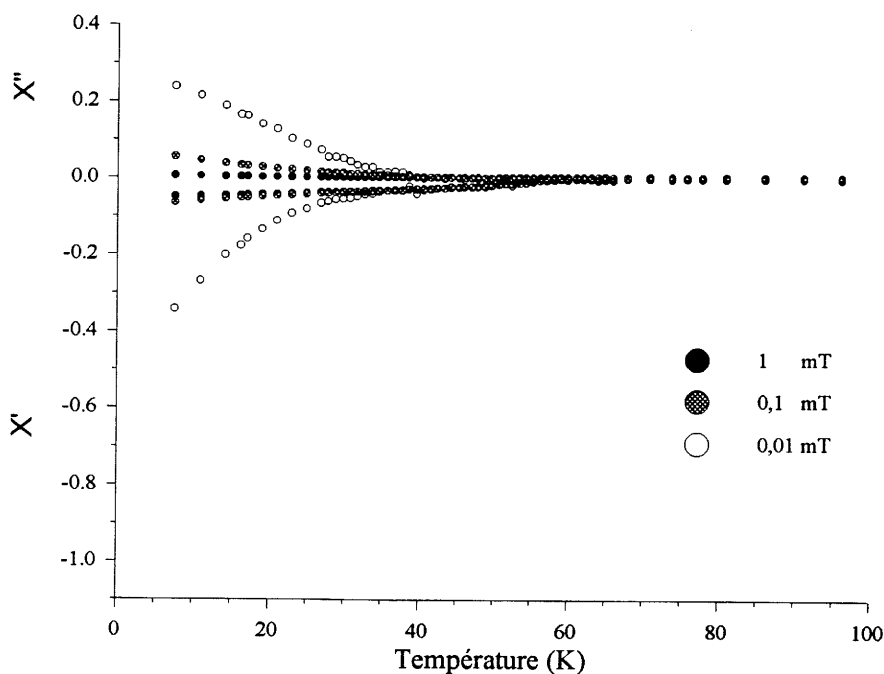
Température de trempe (°C)	$H_{c1}^j$ (mT)
950	inférieur à $10^{-3}$
750	$\sim 0,01$
600	0,1 - 0,5
450	$\sim 1$
25	$\sim 2$

Il apparaît que  $H_{c1}^j$  est fortement dépendant de la température de trempe des céramiques et par suite de la stoechiométrie en oxygène. Pour une céramique refroidie lentement dans le four (trempe à 25°C), la valeur de  $H_{c1}^j$  est doublée par rapport à la valeur d'une céramique trempée à 450°C bien que les taux d'oxygène de ces deux échantillons soient peu différents. Ainsi, il semble que le taux d'oxygène global du matériau ne soit pas le seul facteur susceptible d'influer sur le premier champ de pénétration dans les jonctions faibles et que l'ordre local des atomes d'oxygène dans les chaînes  $CuO_x$  au voisinage des joints de grains puisse jouer un rôle important.

#### IV-3-1-3- Evolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température à champ fixe

Le premier échantillon trempé depuis 950°C ne devrait théoriquement pas être supraconducteur. La courbe (Figure IV-11) montre deux points intéressants. Un très faible comportement diamagnétique existe dès 60 K, ce qui suggère que pour nos conditions expérimentales de refroidissement, la cinétique d'oxydation des grains de la céramique est suffisamment rapide pour qu'une partie de celle-ci présente un caractère supraconducteur. Quelques grains atteignent vraisemblablement une composition en oxygène voisine de 6,6 (autour du plateau de  $T_c$  à 60 K). D'autre part, bien qu'il n'y ait pas écrantage total de l'échantillon à 5 K, une transition pour le champ le plus faible est visible autour de 40 K. Des grains faiblement oxygénés ou oxygénés en surface pourraient présenter le phénomène

mentionné précédemment d'ordonnement des lacunes d'oxygène pendant le vieillissement de l'échantillon avant la mesure.



**Figure IV-11 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique trempée après un palier de 2 h à 950°C.**

Le second échantillon est trempé depuis 750°C, température à laquelle le matériau est généralement considéré comme ayant la structure quadratique sous  $P_{O_2} = 0,1$  MPa [Jorgensen 90, Shaked 93]. La courbe de susceptibilité alternative de la céramique trempée (Figure IV-12) présente une transition supraconductrice autour de 60 K. Cette valeur correspond à un taux d'oxygène voisin de 6,6 [Veal 90, Bieger 93], ce qui est en accord avec nos propres mesures. Cet échantillon montre aussi la présence d'une composante intragranulaire nette. Cela signifie qu'un traitement de 2 h à 750°C permet d'obtenir une partie du matériau avec des grains ayant atteint l'équilibre thermodynamique et de composition homogène en oxygène. Toutefois, la largeur de la transition supraconductrice laisse suggérer l'existence de gradients de composition en oxygène importants, tout comme la forte dépendance en champ de la partie jonction faible. La diffusion de l'oxygène dans la structure quadratique à cette température est donc posée. La dépendance de la valeur du coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en fonction de la valeur de  $7-\delta$  reste discutée ainsi que l'influence de la structure sur ce coefficient de diffusion [Seol 94, LaGraff 93, Routbort 94]. L'influence de la microstructure (taille de grains, porosité) est aussi à prendre en compte [Veal 90].

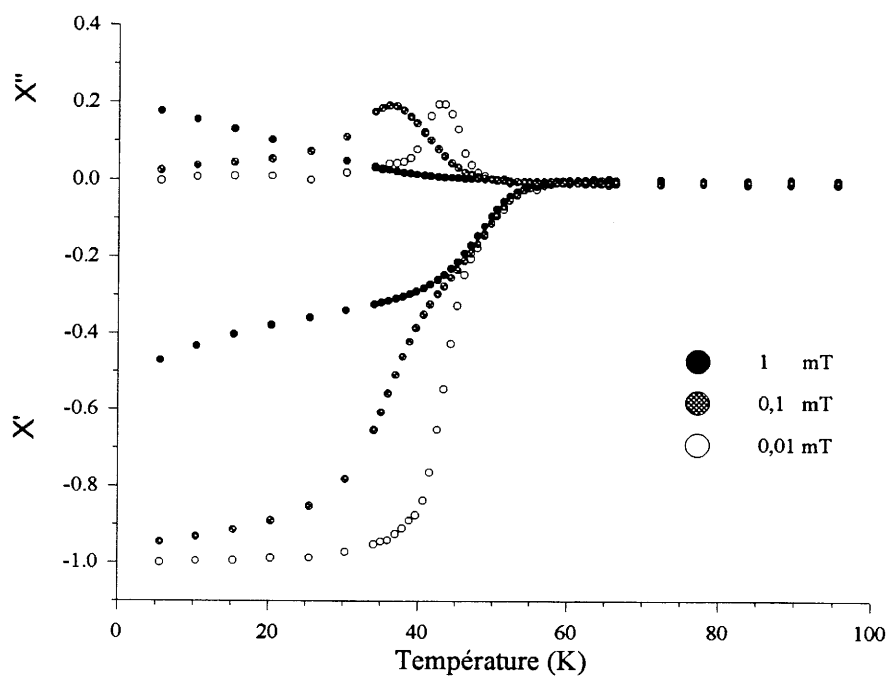


Figure IV-12 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis trempée après un palier de 2 h à 750°C.

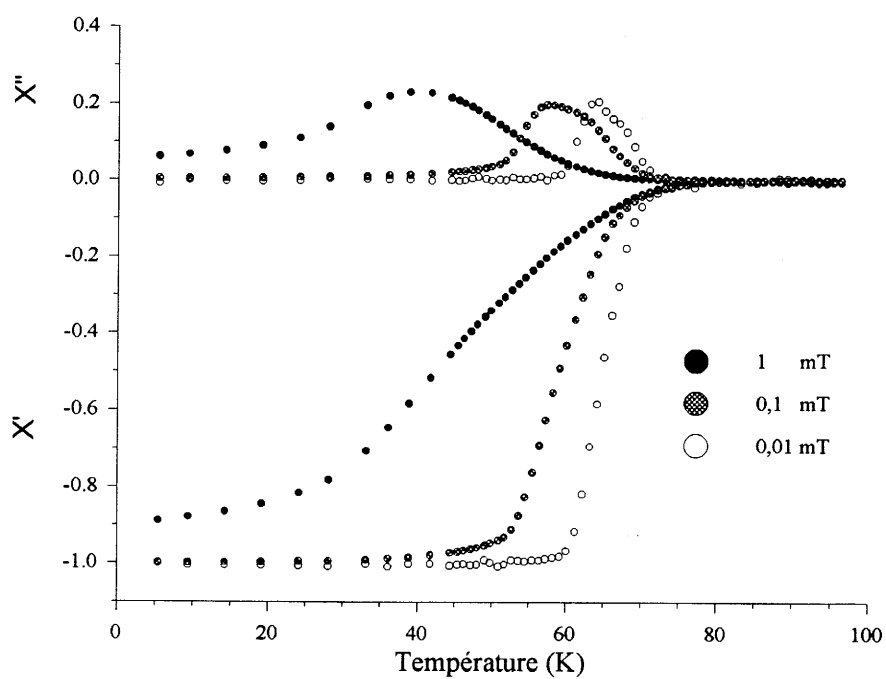
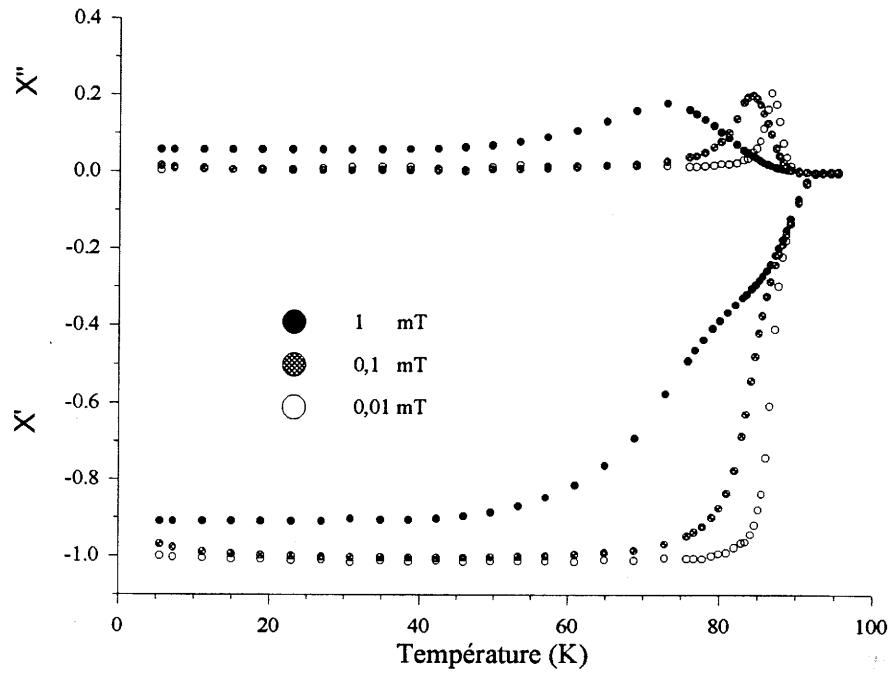


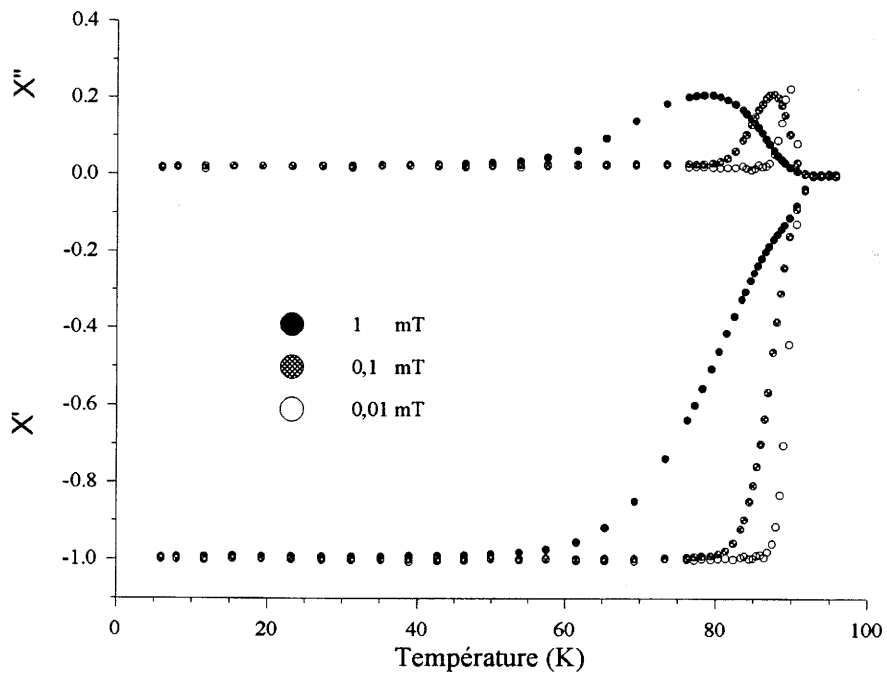
Figure IV-13 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis trempée après un palier de 2 h à 600°C.

La transition structurale quadratique-orthorhombique sous  $P_{O_2} = 0,1$  MPa est effective à  $670^\circ\text{C}$  [Shaked 93]. La figure IV-13 reflète le comportement magnétique d'un échantillon qui a donc subi son traitement d'oxydation théoriquement sous la forme orthorhombique ( $T = 600^\circ\text{C}$ ). La valeur de  $T_c$  observée sur cette courbe,  $\sim 75$  K, est en accord avec les conditions expérimentales et les mesures de taux d'oxygène,  $7-\delta \sim 6,75$ . Par rapport à la courbe précédente, le comportement intragranulaire n'apparaît plus, bien que la taille des grains soit identique. La transition quadratique-orthorhombique se traduit donc par un désordre structural important (existence de la phase orthorhombique II) qui conduit à une dépendance en champ marquée. Il ne faut pas négliger de plus l'aspect cinétique de diffusion de l'oxygène. Ainsi sur un échantillon polycristallin analogue mais recuit 16 h sous flux d'oxygène à  $600^\circ\text{C}$ , une mesure de susceptibilité alternative montre bien les deux composantes intra et intergranulaires [Bieger 93].

Les deux derniers échantillons correspondent l'un à une trempe après un palier de 10 h à  $450^\circ\text{C}$  (Figure IV-14), l'autre à un refroidissement dans le four jusqu'à température ambiante (Figure IV-15). S'il existe une différence théorique en terme de taux global d'oxygène entre ces deux températures, celle-ci est faible et n'apparaît pas significative pour nos céramiques ( $\Delta\delta_{th} \sim 0,04$ ). Dans les deux cas, la transition supraconductrice se produit bien à 92 K. Toutefois, le comportement magnétique en fonction du champ diffère. La partie de type intragranulaire est plus importante pour  $T = 450^\circ\text{C}$  que pour  $T = 25^\circ\text{C}$ . Par contre la sensibilité en champ est plus notable pour l'échantillon trempé. En ce qui concerne la contribution intragranulaire, tout d'abord, le passage de  $T = 600$  à  $450^\circ\text{C}$  se traduit à la fois par une augmentation de la température critique (augmentation du taux d'oxygène comme cela a été effectivement mesuré figure IV-8) et par un effet d'homogénéisation granulaire puisqu'un signal significatif associé à un courant intragranulaire apparaît. La cinétique de ce processus d'homogénéisation granulaire semble là encore relativement lente et d'autant plus faible que  $T$  diminue : la composante intragranulaire n'apparaît que faiblement pour l'échantillon refroidit dans le four ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) par rapport à l'échantillon recuit 10 h à  $450^\circ\text{C}$ . Inversement, il ne semble pas y avoir d'ordonnancement longue distance des lacunes d'oxygène au voisinage des joints de grains pour l'échantillon traité à  $450^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à la dépendance en champ plus marquée. En fait, le processus de mise en ordre des lacunes d'oxygène se poursuit au fur et à mesure que la température diminue [Bieger 93]. Ces résultats semblent bien en accord aussi avec ceux de Shaked qui montrent du point de vue structural que la diffusion de l'oxygène à longue distance est le facteur limitant pour obtenir l'équilibre thermodynamique. Il apparaît donc que c'est la cinétique de diffusion de l'oxygène au voisinage des joints de grains qui va influencer sur le comportement magnétique des jonctions faibles et par conséquent sur les capacités de transport de courant.



**Figure IV-14 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis trempée après un palier de 10 h à 450°C.**



**Figure IV-15 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis refroidi dans le four jusqu'à température ambiante.**



### IV-3-2- Etude des céramiques issues de la poudre voie oxy-nitrate

Cette étude concerne les céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  frittées à partir de la poudre que nous avons synthétisée par la voie oxy-nitrate (chapitre III). Le taux de carbone résiduel contenu dans la poudre est de 680 ppm soit 0,25 % en masse de  $\text{CO}_2$ . Le taux de nitrate résiduel est inférieur à 100 ppm. Le cycle thermique de frittage est identique à celui utilisé précédemment (Figure IV-4) et le même protocole expérimental a été suivi.

#### IV-3-2-1- Evolution de la susceptibilité alternative en fonction du champ à température fixe

L'évolution des parties réelles et imaginaires de la susceptibilité mesurée en fonction de l'intensité du champ alternatif à 5 K (Figure IV-16 et IV-17) sur les céramiques voie oxy-nitrate est sensiblement identique à celle observée sur les céramiques frittées à partir de la poudre régénérée.

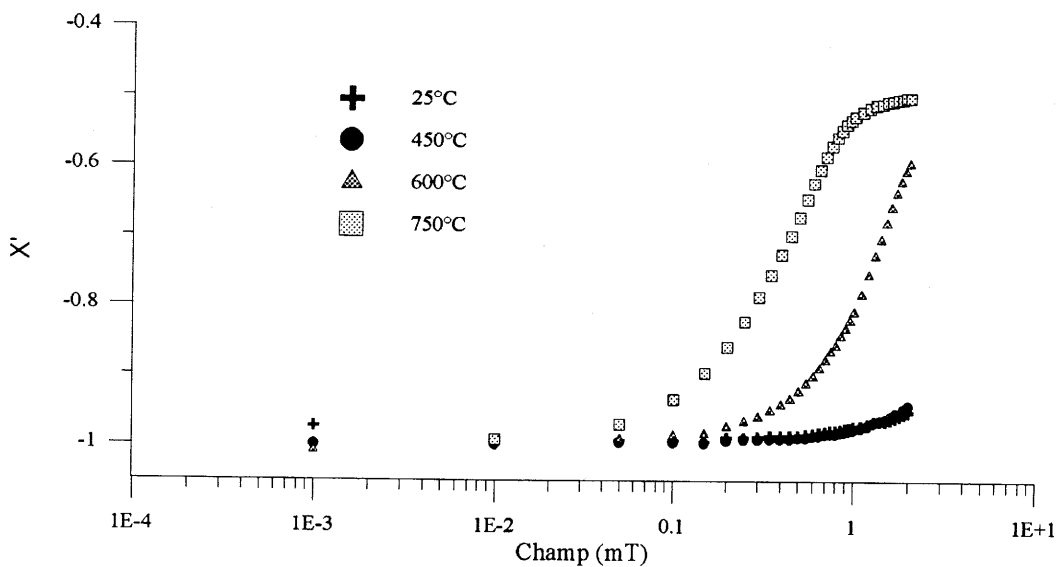
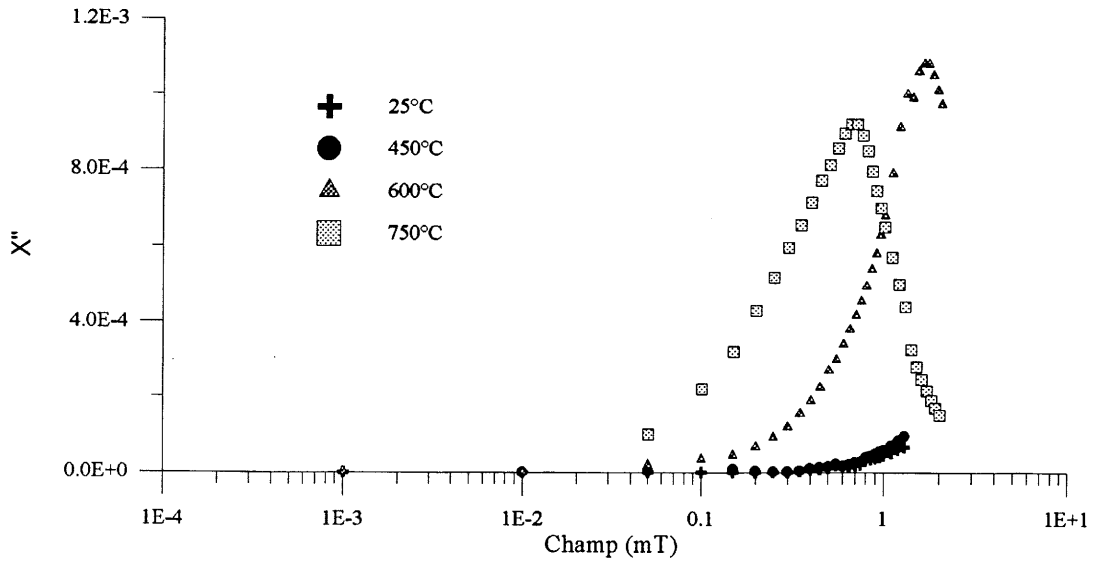


Figure IV-16 : Evolution de la partie réelle de la susceptibilité alternative en fonction du champ alternatif à 5 K.

De façon identique, nous pouvons déterminer le champ critique  $H_{c1}^j$  relatif au champ de première pénétration dans les régions intergranulaires (Tableau IV-2).



**Figure IV-17 : Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative en fonction du champ alternatif à 5 K.**

**Tableau IV-2 : Valeurs de  $H_{c1}^j$  à 5 K en fonction de la température de trempe des céramiques.**

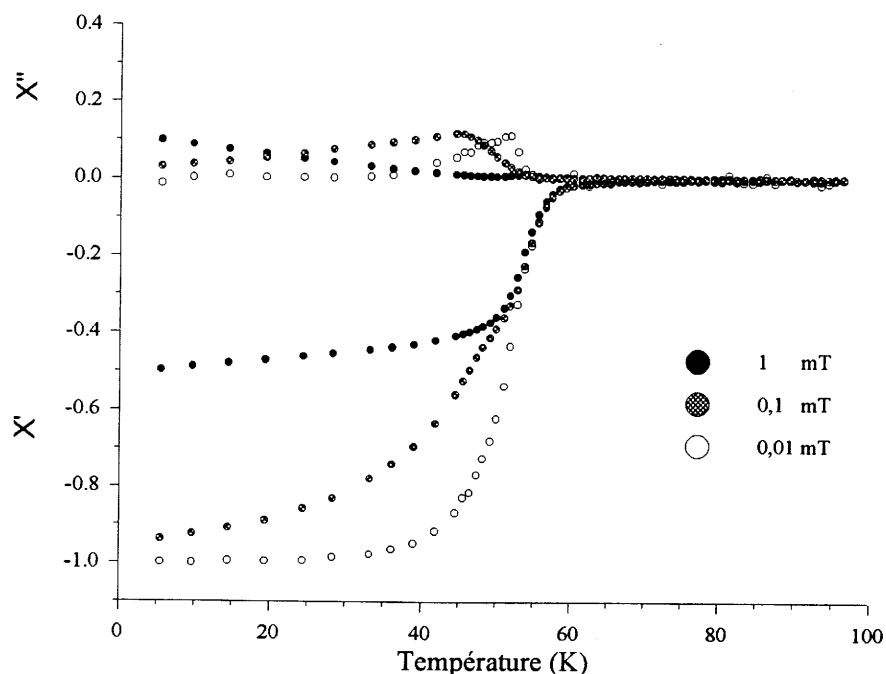
Température de trempe (°C)	$H_{c1}^j$ (mT)
750	~ 0,01
600	0,05 - 0,1
450	0,4 - 0,7
25	0,4 - 0,7

Ces valeurs sont inférieures à celles déterminées pour les céramiques frittées à partir de la poudre régénérée en particulier en ce qui concerne les céramiques trempées en dessous de 600°C. La comparaison entre les deux types de céramiques n'est pas simple puisqu'elle met en jeu plusieurs paramètres. Mais le fait que les jonctions intergranulaires des céramiques voie oxy-nitrate soient pénétrées à plus bas champ signifie clairement qu'une partie au moins de celles-ci sont de moindre qualité. Nous pensons voir là des différences vraisemblablement d'origine chimique. Les analyses thermiques et l'analyse du frittage ont montré l'existence de

phases liquides autour de 940°C qui, même si les quantités ne doivent pas être très importantes, vont jouer un rôle majeur aux joints de grains ou au voisinage de ceux-ci. De faibles variations de composition chimique et de répartition des impuretés sont susceptibles de modifier le "trajet" dans le diagramme ternaire  $Y_2O_3$ -BaO-CuO et donc la composition de ces phases liquides. Cette différence de nature essentiellement pourrait expliquer la présence d'impuretés non supraconductrices ou fortement dépendantes en champ au niveau des jonctions intergranulaires. Ce résultat montre que le processus de mise en oeuvre des céramiques voie oxy-nitrate n'est pas complètement optimisé.

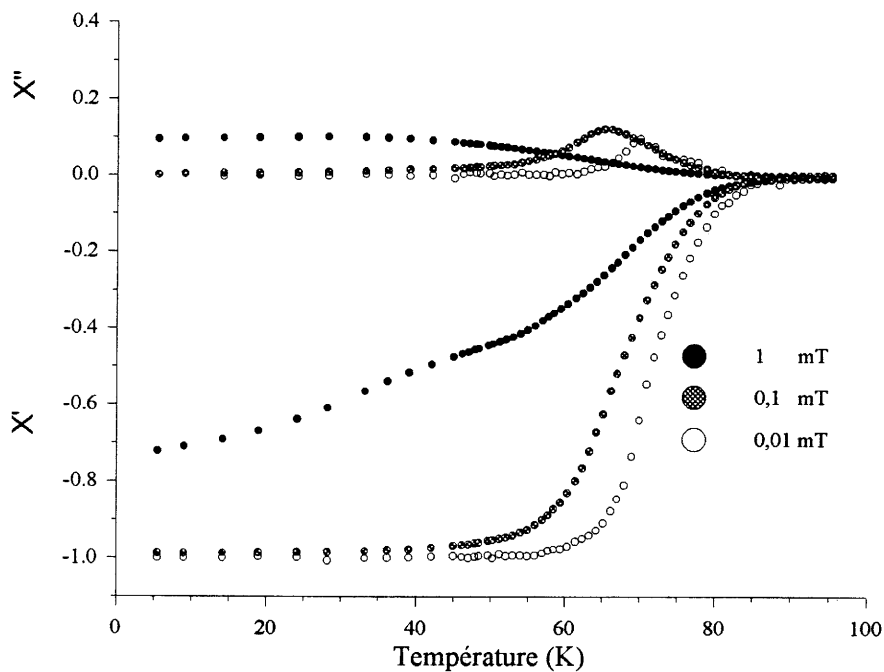
#### IV-3-2-2- Evolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température à champ fixe

La courbe de susceptibilité alternative de la céramique trempée à 750°C (Figure IV-18) présente une transition supraconductrice autour de 60 K comme dans le cas de la céramique frittée à partir de la poudre régénérée. Cet échantillon montre également une partie intragranulaire nette qui représente dans ce cas environ 40 % en masse. La proportion de grains ayant une composition en oxygène optimale est donc très forte et supérieure à ce qui a été observée pour l'autre type d'échantillon. Par contre, la largeur de la transition supraconductrice et la dépendance en champ de la partie jonction faible ne semble pas être modifiée par rapport aux céramiques contenant plus de carbonates.



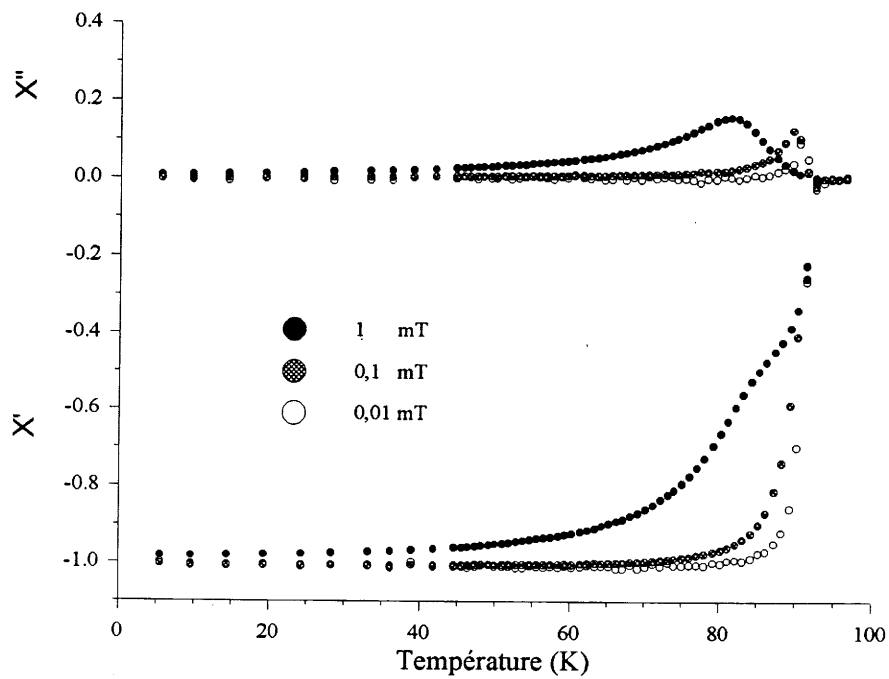
**Figure IV-18 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis trempée après un palier de 2 h à 750°C.**

La figure IV-19 reflète le comportement magnétique d'un échantillon ayant subi son traitement d'oxydation théoriquement sous la forme orthorhombique ( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ). La valeur de  $T_c$  observée sur cette courbe est d'environ 85 K (75 K dans le cas de la céramique poudre régénérée). Ceci correspondrait à un taux d'oxygène proche de 6,80 ce qui est en très bon accord avec les données thermodynamiques [Lindemer 89]. Cela signifie aussi que les grains de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  semblent de bonne "qualité". Par contre, la dépendance en champ et la proportion de jonctions faibles semblent plus importantes que dans le cas de la céramique frittée à partir de la poudre régénérée. Ceci indiquerait un plus grand désordre structural dans les régions intergranulaires.

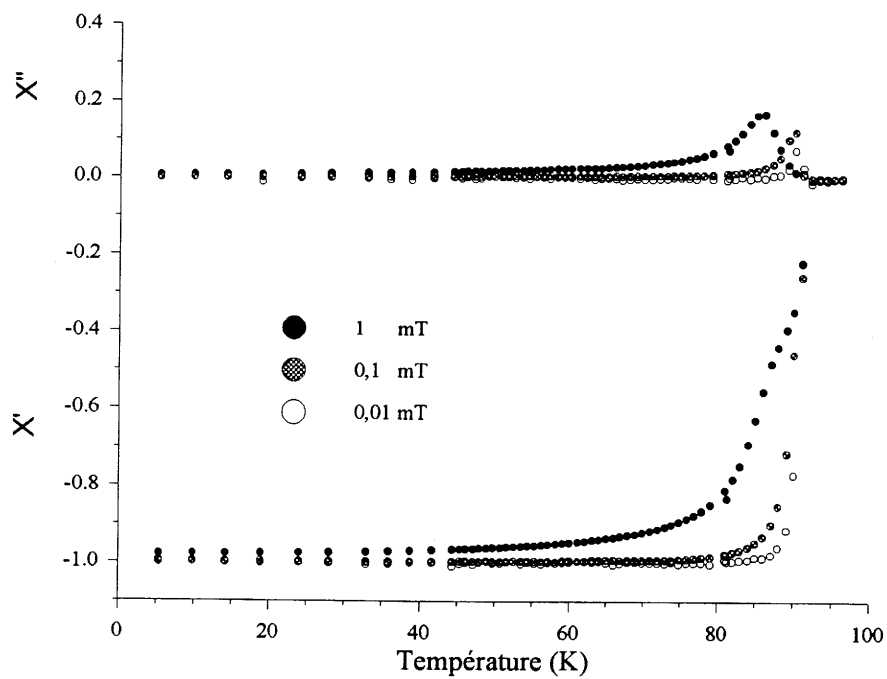


**Figure IV-19 : Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à  $950^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h puis trempée après un palier de 2 h à  $600^{\circ}\text{C}$ .**

Les deux derniers échantillons correspondent l'un à une trempe à  $450^{\circ}\text{C}$  après un palier de 10 h (Figure IV-20), l'autre à un refroidissement dans le four jusqu'à température ambiante (Figure IV-21). L'allure générale de ces courbes ressemble à celles obtenues précédemment sur les céramiques frittées à partir de la poudre régénérée. Toutefois, nous pouvons noter que la forte contribution intragranulaire est ici conservée quel que soit le mode de refroidissement depuis  $450^{\circ}\text{C}$  et que la dépendance en champ est faible et moins marquée que pour les échantillons issus de la poudre régénérée.



**Figure IV-20 :** Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis trempée après un palier de 10 h à 450°C.



**Figure IV-21 :** Evolution de la susceptibilité alternative d'une céramique frittée à 950°C pendant 2 h puis refroidi dans le four jusqu'à température ambiante.

Il semble donc, que les céramiques obtenues à partir de la poudre voie oxy-nitrate présentent une contribution intragranulaire de meilleure qualité que celle des céramiques obtenues à partir de la poudre régénérée. 30 à 40 % de l'échantillon possède un taux d'oxygène optimal sans qu'il soit utile d'effectuer un recuit basse température. Cet effet ne peut pas être attribué à la taille des grains, très proche dans les deux types d'échantillons. L'oxydation de ces grains n'apparaît pas entachée des limitations provoquées par la présence de carbonates. Cet effet serait même sensible jusque vers 77 K avec une assez bonne oxydation des jonctions intergranulaires qui se traduirait par une faible dépendance en champ. Par contre, l'écrantage total n'est pas observé en dessous de 40 K dès que le champ appliqué est supérieur à 0,1 mT. Une partie du matériau est donc constitué de jonctions faibles peu sensibles au taux d'oxygène ce qui correspondrait alors à l'hypothèse émise précédemment : présence de joints de grains ou de phases intergranulaires non supraconducteurs dus au frittage et liés à la composition de la poudre.

## CONCLUSIONS

Nous avons mis en évidence pour ces céramiques polycristallines désorientées, un accroissement de la part du comportement de type jonctions faibles après polissage des échantillons. En relation avec les mesures de taux d'oxygène local et global présentées au chapitre II, il semble possible de relier ce phénomène à la présence de gradients importants en oxygène qui subsistent au sein de ce type de matériau.

D'autre part, cette étude constitue une première approche du comportement en champ magnétique des jonctions faibles dans des céramiques contenant différents taux d'oxygène. En tenant compte de la réorganisation locale de l'oxygène dans les plans des chaînes  $\text{CuO}_x$  à température ambiante, les échantillons révèlent bien la dépendance attendue en fonction du taux d'oxygène global. Par contre il apparaît suivant la température du recuit une modification importante des quantités relatives de comportement de type intra ou intergranulaire. La transition quadratique-orthorhombique est certainement le stade critique à la fois au niveau structural et à l'échelle macroscopique en terme de diffusion de l'oxygène. Cela signifie d'une part que la présence au sein d'une céramique massive de zones ou de grains mal oxygénés se traduira par une sensibilité extrême au champ magnétique. D'autre part, l'aspect cinétique d'oxydation ne doit pas être négligé. Non seulement des paliers en température doivent être observés pour assurer un taux suffisant d'oxygène au sein du matériau (au moins un juste après la transition quadratique-orthorhombique) mais un refroidissement lent semble aussi nécessaire en dessous de  $450^\circ\text{C}$  pour favoriser les processus d'ordre des lacunes d'oxygène au voisinage des joints de grains et minimiser le comportement de type jonction faible.

La comparaison entre les céramiques obtenues à partir des poudres régénérée (R) et oxy-nitrate (ON) montre bien l'importance de la chimie sur la réponse magnétique de ce type de matériau en raison de ses répercussions tout au long des processus d'élaboration (synthèse de poudre, frittage). Les échantillons R présentent un comportement intéressant pour les plus fortes valeurs de  $7-\delta$  mais la plus forte dépendance en champ au delà de 1 mT pourrait être corrélée à la présence de carbonates résiduels (diminution du taux d' $\text{O}_2$ , limitation de la capacité d'ordonnement des atomes d'oxygène, ...). Les échantillons ON présentent eux une contribution granulaire de bonne qualité liée semble-t-il à une oxydation facile des grains. Le comportement magnétique au dessus de 77 K montre aussi peu de dépendance en champ. Mais cette voie de synthèse conduit à la présence d'impuretés au niveau des jonctions qui se traduisent par des valeurs de  $H_{c1j}$  plus faibles. Un retour supplémentaire au niveau de la synthèse de la poudre apparaît alors nécessaire pour améliorer le comportement magnétique de ces céramiques.

*CHAPITRE V :*

*L'Analyse Thermique à  
Vitesse de transformation  
Contrôlée*



## INTRODUCTION

Nous avons mis en évidence dans les chapitres précédents, la nécessité de **contrôler** et de **maîtriser la préparation des poudres** d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour obtenir des céramiques "propres" (exempte d'impuretés chimiques : carbonates, phases secondaires aux joints de grains) et homogènes (microstructure). Nous avons prouvé au chapitre III, l'intérêt d'utiliser le nitrate de baryum comme précurseur à la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et optimisé les différents paramètres d'élaboration de la poudre par DRX, ATD et ATG.

Les mesures magnétiques nous ont toutefois montré qu'il fallait aller encore plus loin dans la "qualité" de la poudre. Dans ce but, pour parfaitement contrôler notre synthèse, et grâce au Dr S. Bordère, nous nous sommes intéressés à "**l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC)**". Cette technique développée au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS à Marseille est une technique particulièrement performante dans le domaine des décompositions. Elle consiste à **imposer** et à **maintenir la pression totale au dessus de l'échantillon à une valeur constante** et à **asservir le chauffage du four** à cette valeur. Elle n'avait jamais été appliquée à l'étude d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Les analyses présentées ici ont été amorcées lors d'un stage au CTM et se sont continuées grâce à la collaboration du Dr P. Llewellyn et du Pr F. Rouquerol.

L'**objectif** est d'appliquer l'ATVC à l'étude de la décomposition du mélange ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuO}$ ) de façon à **maîtriser la décomposition du nitrate de baryum** dans ce mélange réactionnel et à **assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques de la poudre**. Les résultats présentés dans ce chapitre ont soulevé de nombreux autres problèmes scientifiques : schéma réactionnel de décomposition de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , séquence de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous de très faibles pressions résiduelles de gaz. Ce chapitre ouvre la porte en fait à de nouvelles études plus approfondies de ces phénomènes.

## V-1- L'ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE TRANSFORMATION CONTROLÉE (ATVC)

### V-1-1- Principe général de la méthode

Les méthodes d'analyses thermiques qui permettent d'étudier la décomposition d'un solide donnant naissance à un ou plusieurs gaz selon la réaction  $A_s = B_s + C_g + D_g + \dots$  sont basées sur la mesure d'un paramètre lié à l'avancement de la réaction en fonction d'un programme prédéterminé de température (généralement isotherme ou montée linéaire de température). Une propriété "X" est ainsi enregistrée. Celle ci peut être l'enthalpie (DSC), la masse (thermogravimétrie), l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse engendrée par la réaction de décomposition...

Dans le cas de thermolyses complexes qui conduisent simultanément à l'élimination de différents gaz, la mesure de la perte de masse ne peut rendre compte clairement d'éventuelles étapes de décomposition différentes. Ces analyses thermiques conventionnelles présentent d'autres inconvénients. Même à des vitesses de montée en température aussi faibles que  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , les gradients de température et de pression au sein de l'échantillon peuvent être suffisants pour entraîner des inhomogénéités de composition chimique capables d'agir sur la supraconductivité.

Dans le but d'abaisser à volonté ces gradients de température et de pression, source de non reproductibilité, J. Rouquerol a mis au point une méthode permettant de contrôler la vitesse de décomposition et de se placer, dans certains cas, dans des conditions de quasi-équilibre [Rouquerol 89]. Pour cela, au lieu d'imposer à l'échantillon de suivre un programme de température, nous imposons et contrôlons une propriété "X" liée à l'avancement de la réaction, la puissance de chauffage étant asservie à cette propriété. Cette propriété "X" peut être notamment l'enthalpie de réaction, le signal dérivé de thermogravimétrie, un signal de thermodilatométrie ou le flux gazeux engendré par la décomposition. Dans l'une des formes les plus simples et les plus sensibles, ce flux gazeux peut être mesuré directement par une chute de pression à travers un diaphragme par lequel le gaz est pompé.

La méthode générale est appelée "analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC)".

L'ATVC offre de nombreux avantages sur le plan préparatif. Par exemple, il a été possible d'obtenir des oxydes d'aluminium, de béryllium, de scandium ou de magnésium de porosité contrôlée à partir des oxydes parents et, plus récemment, un oxyde d'uranium  $\text{UO}_3$  plus ou moins divisé selon les conditions de décomposition du nitrate d'uranyle hexahydraté  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [Bordère 93]. L'étude de l'oxydation de  $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  et de la réduction de

$U_3O_8$  en  $UO_2$  a aussi été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence trois étapes lors de l'oxydation (dont deux sont accompagnées d'un changement structural) et deux étapes avec changement structural lors de la réduction [Gilardi 93]. L'ATVC permet aussi d'accéder à des paramètres cinétiques tels que les énergies d'activation et les mécanismes réactionnels [Bordère 90, Ortega 90, Ortega 94].

L'appareillage que nous avons utilisé dans cette étude est basé sur le contrôle du flux gazeux. En effet, non seulement ce contrôle peut se faire avec une sensibilité exceptionnelle (aux pressions inférieures à 1 mbar, soit  $10^{-7}$  MPa), mais le montage choisi permet à partir d'un même capteur de pression de contrôler à la fois la pression résiduelle au dessus de l'échantillon et le flux gazeux produit par la thermolyse.

### V-1-2- Description de l'appareil d'ATVC utilisé

Un schéma descriptif simplifié de l'appareil d'ATVC est présenté figure V-1 [Rouquerol 92].

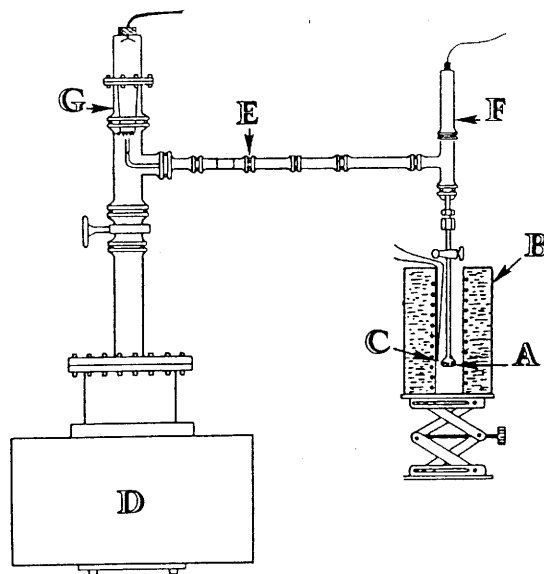


Figure V-1 : Schéma d'un appareil d'ATVC à analyseur quadrupolaire.

L'échantillon à étudier (A) est placé dans une ampoule de verre ou de quartz à l'intérieur d'un four (B) (domaine de température compris entre - 30 et 1000°C). La température à proximité de l'échantillon est mesurée par le thermocouple (C). L'ampoule est reliée à un groupe de pompage (D) par l'intermédiaire d'un diaphragme E.

Si la pression totale  $P$  (mesurée ici par une jauge Pirani  $F$ ) est maintenue constante en amont du diaphragme et si le pompage permet de maintenir en aval de ce diaphragme une pression résiduelle  $p$  également constante (habituellement appelée "vide"), il s'ensuit que le flux gazeux à travers ce diaphragme est aussi constant et strictement égal à la vitesse de production des gaz engendrés par la décomposition.

L'appareil que nous avons utilisé permet d'effectuer des thermolyses à des pressions contrôlées comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-2}$  MPa (soit entre  $10^{-6}$  et 0,1 bar). Cet appareil comprend un spectromètre de masse quadrupolaire ( $G$  sur la figure V-1) qui permet d'analyser la phase gazeuse afin d'identifier chaque étape de décomposition. En parallèle, pour certaines manipulations strictement préparatives, nous avons utilisé un montage identique mais non équipé du spectromètre de masse.

### V-1-3- Interprétation des thermogrammes d'ATVC

Sur le plan pratique, la vitesse de décomposition est contrôlée en asservissant le chauffage du four de façon à maintenir la pression totale constante. Ainsi, pour une pression totale  $P_0$  fixée et pour une thermolyse en deux étapes, la courbe d'analyse thermique aura schématiquement l'allure présentée figure V-2.

- *Domaine ( $t_0 - t_1$ )*

Il correspond au chauffage initial de l'échantillon jusqu'à une température  $T_1$  où la pression des gaz atteint sa valeur de consigne  $P_0$ .

- *Domaine ( $t_1 - t_2$ )*

Il correspond à une première étape de décomposition ( $A_s = B_s + G_g + \dots$ ) au cours de laquelle la pression des gaz est maintenue constante et égale à la valeur de consigne  $P_0$ . Au cours de cette étape, la température nécessaire pour maintenir  $P_0$  est enregistrée (dans cet exemple, qui correspond à certains cas réels, la température résultante est constante).

- *Domaine ( $t_2 - t_2'$ )*

A partir du temps  $t_2$  s'amorce une diminution brutale du signal de pression ( $P < P_0$ ) indiquant la fin de l'étape 1. La température augmente donc jusqu'à une température  $T_2$  pour laquelle la pression des gaz redevient égale à la valeur de consigne  $P_0$ .

- *Domaine ( $t_2' - t_3$ )*

Il correspond à une deuxième étape de décomposition ( $B_s = C_s + G_g + \dots$ ) et de nouveau, au cours de cette étape, la température nécessaire au maintien de la pression de consigne  $P_0$  est enregistrée (dans cet exemple, la température résultante est continûment croissante).

• *Domaine ( $t_3 - t_4$ )*

A partir du temps  $t_3$  s'amorce une diminution du signal de pression qui revient à sa valeur initiale. En contrepartie, la température augmente jusqu'à la température  $T_4$  d'arrêt de la manipulation.

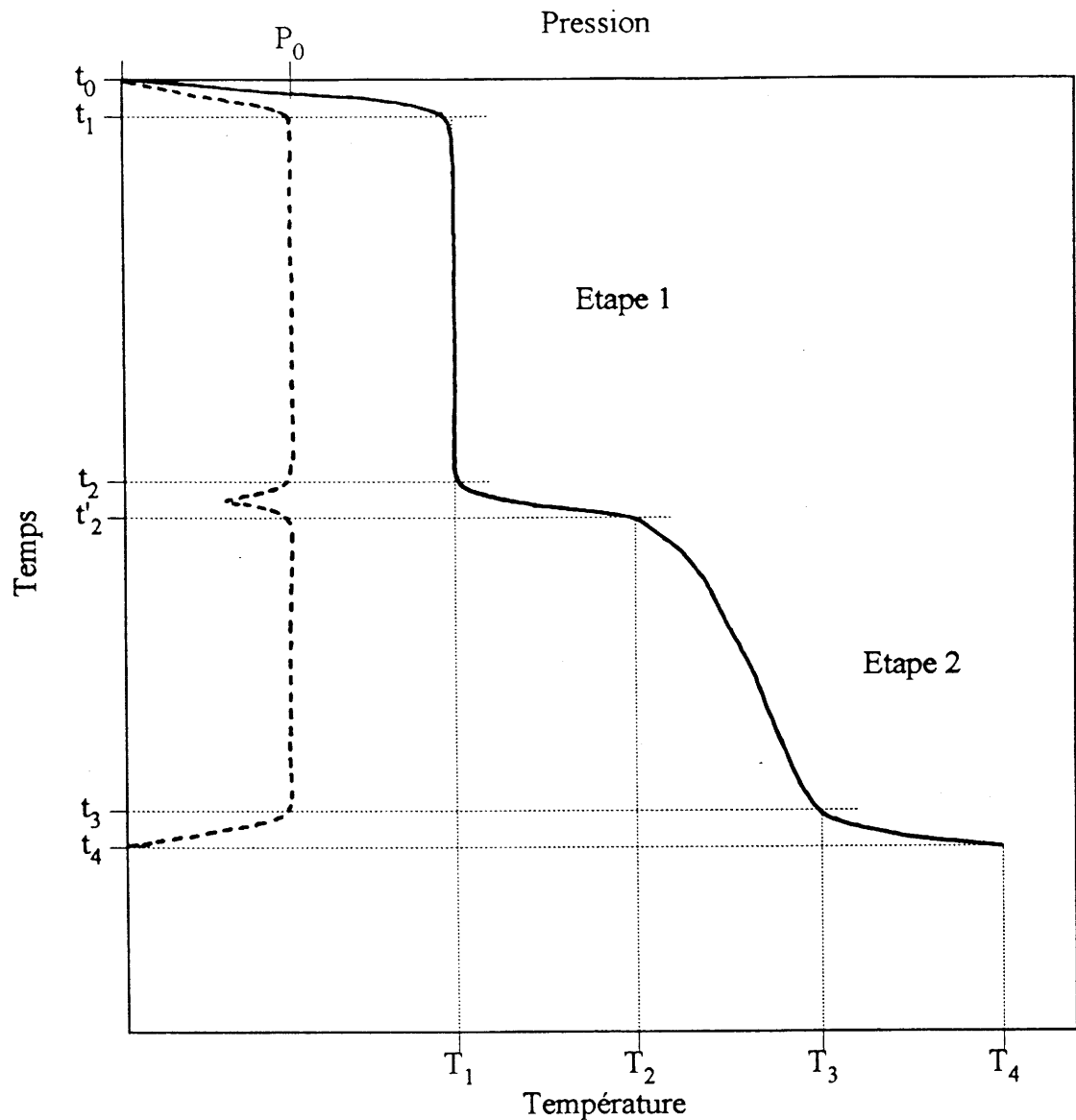


Figure V-2 : Allure générale d'une courbe d'ATVC.

L'allure du thermogramme enregistré au cours d'une étape de décomposition va dépendre des mécanismes réactionnels [Ortega 94]. Il peut être quasiment isotherme comme nous l'avons représenté pour l'étape 1 ou présenter une sensible augmentation de température du début à la fin de l'étape (étape 2).

## V-2- ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU MELANGE ( $Y_2O_3$ , $Ba(NO_3)_2$ , $CuO$ ) PAR ATVC

Au cours du chapitre III, nous avons montré l'intérêt d'une voie oxy-nitrate dans la synthèse de poudre d' $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ . Nous avons aussi optimisé les différents paramètres d'élaboration en utilisant des techniques classiques (DRX, ATD, ATG). Comme nous venons de le présenter, l'ATVC semble une technique de choix pour maîtriser la décomposition du nitrate de baryum et assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques de la poudre.

Nous avons décidé d'appliquer l'ATVC à l'étude de la décomposition du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ).

### V-2-1- Etude analytique

Nous rappelons tout d'abord les résultats obtenus par ATG conventionnelle du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) au paragraphe III-2-3-1. Cette analyse a été effectuée sur 30 mg d'échantillon, sous argon et pour une montée linéaire de température de  $1^\circ C \cdot min^{-1}$  (Figure V-3). Dans ces conditions, nous avons distingué 3 étapes (350, 530 et  $700^\circ C$ ). Compte tenu des pertes de masse enregistrées et des analyses par DRX des produits de décomposition, nous avons conclu que la première étape correspondait vraisemblablement à la dénitruration et les deux dernières à des pertes d'oxygène. Nous allons essayer de confirmer ce résultat par l'analyse de la phase gazeuse lors de la décomposition.

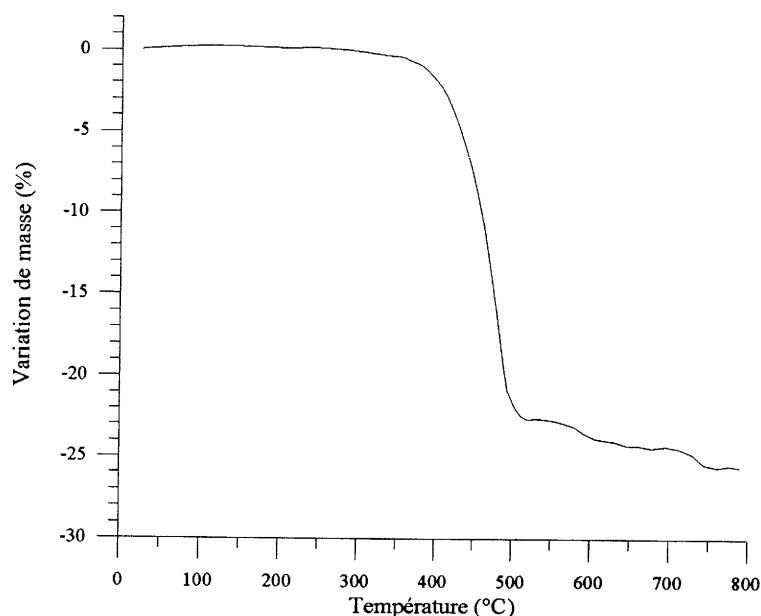


Figure V-3 : ATG du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) sous argon.

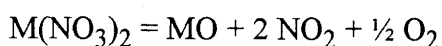
Nous présentons le thermogramme obtenu par ATVC sur une masse de 40 mg d'échantillon, sous une pression totale maintenue constamment égale à  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa et pour une vitesse de réaction de  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , soit une durée totale de thermolyse de 80 h (Figure V-4). Les températures de début et de fin d'analyse étaient dans ce cas de  $-30^\circ\text{C}$  et de  $550^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, le thermogramme présente une étape principale à partir de  $350^\circ\text{C}$  jusqu'à  $470^\circ\text{C}$  avec un infléchissement de la courbe au cours de cette étape vers  $380^\circ\text{C}$ . Trois autres infléchissements sont à noter à  $200$ ,  $300$  et  $500^\circ\text{C}$ .

La phase gazeuse produite lors de la thermolyse a été intégralement analysée, sans dérivation ni échantillonnage du gaz, par le spectromètre de masse quadrupolaire dans le domaine des masses moléculaires relatives comprises entre 1 et 50. Nous avons tracé dans une échelle logarithmique l'évolution des masses les plus significatives en fonction du temps (Figure V-5).

L'infléchissement de la courbe d'ATVC à  $200^\circ\text{C}$  correspond à une augmentation brutale des pics relatifs aux masses  $m = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $m = 16$  ( $\text{O}$ ) et  $m = 28$ . Dans la mesure où il n'y a pas de pic relatif à la fragmentation de l'azote ( $m = 14$ ), nous pensons pouvoir attribuer le pic relatif à la masse  $m = 28$  à  $\text{CO}$ . Ainsi, cette étape est liée à une décomposition d'hydroxydes et de carbonates vraisemblablement adsorbés à la surface des grains de la poudre. En particulier, il n'est pas à exclure que la poudre fine d'oxyde d'yttrium que nous avons préparé ait réadsorbé hydroxydes et carbonates. Par la suite, lorsque la température augmente, l'intensité relative de ces signaux diminue et devient inférieure à  $10^{-15}$  MPa (bruit de fond).

L'événement à  $300^\circ\text{C}$  se traduit par une augmentation brutale des signaux relatifs aux masses  $m = 14$  ( $\text{N}$ ) et  $m = 30$  ( $\text{NO}$ ) et une diminution du pic correspondant à la masse  $m = 16$ . Ainsi, cette étape indiquerait un début de dénitrification.

L'étape principale ( $350 - 470^\circ\text{C}$ ) qui apparaît divisée en deux parties correspond à une dénitrification, les pics majoritaires étant relatifs aux masses  $m = 14$  et  $m = 16$ . La faible proportion du signal  $m = 30$ , correspondant à  $\text{NO}$  (son intensité représente  $\sim 5\%$  de l'intensité de l'oxygène) ainsi que l'absence du pic relatif à  $\text{NO}_2$  ( $m = 46$ ) à la fois dans l'étape à  $300^\circ\text{C}$  et dans cette étape principale indiquerait d'une part, l'absence du gaz  $\text{NO}_2$  dans la réaction de décomposition et d'autre part, une faible proportion de gaz  $\text{NO}$  moléculaire. Or, lors d'un dégagement de  $\text{NO}_2$  et/ou de  $\text{NO}$ , le pic  $m = 30$  ( $\text{NO}$ ) doit être majoritaire. Dans ces conditions, les réactions de décomposition s'effectuant suivant les réactions :



et  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 = \text{MO} + 2 \text{NO} + \frac{3}{2} \text{O}_2$  sont peu probables.

Nous n'observons pas de modifications notables du spectre de masse au cours de ces deux étapes principales de dénitrification. La décomposition du nitrate de baryum semble donc s'effectuer en 2 voire 3 étapes (événement à  $300^\circ\text{C}$ ).

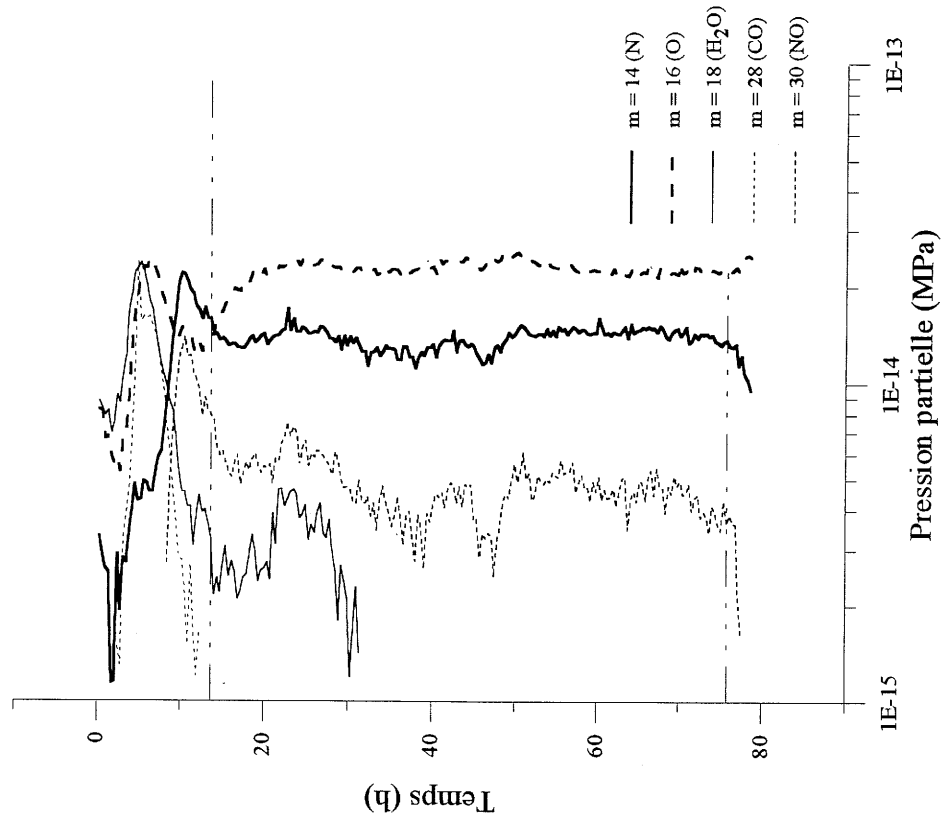


Figure V-4 : Courbe d'ATVC du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ )  
 sous  $P_{totale} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa.

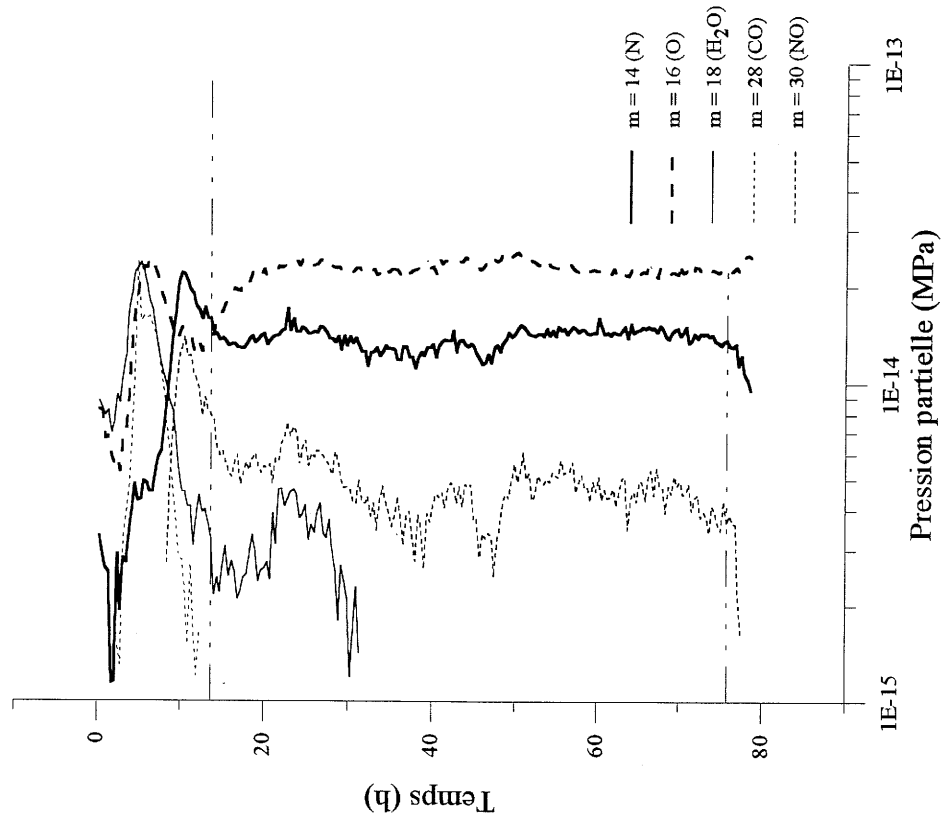


Figure V-5 : Analyse des gaz émis.



La dernière étape à 500°C est peu marquée sur le thermogramme et se caractérise uniquement par une perte d'oxygène.

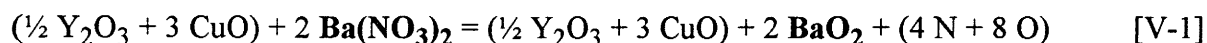
Après l'analyse de la phase gazeuse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du produit résultant de la thermolyse.

L'échantillon a été refroidi sous  $P_{\text{totale}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa jusqu'à la température ambiante. Toutefois, il a été par la suite au contact de l'air avant sa caractérisation par DRX. Le diffractogramme présente les raies de diffraction de  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  et de  $CuO$ . La présence de  $BaCO_3$  en fin de thermolyse est à exclure car le départ de  $CO_2$  de la surface des grains intervient pour des températures inférieures à 200°C et ce gaz est complètement éliminé de la phase gazeuse lorsque la dénitrification commence (350°C). Elle ne peut s'expliquer que par la réaction de  $BaO$  vis à vis du  $CO_2$  lors de la mise à l'air de l'échantillon. Il est donc vraisemblable que le résultat de la thermolyse du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) conduite à 550°C à un mélange constitué de  $Y_2O_3$ ,  $CuO$  et  $BaO$ .

D'autre part, le produit résultant de la thermolyse est pulvérulent et ne présente pas d'agrégats qui auraient pu être causés par le passage par une phase liquide.

Il semble, alors, que le chemin réactionnel puisse être schématisé de la façon suivante :

- Entre 350 °C et 470°C :



Il n'est pas possible de préciser la nature du dégagement nitreux mis en jeu lors de cette étape de décomposition. Il ne s'agit vraisemblablement pas de  $NO_2$  ou  $NO$ .

- A 500°C :



Si la température de 550°C est suffisante pour obtenir une dénitrification complète de  $Ba(NO_3)_2$ , il faudra monter à plus haute température pour obtenir le début de réaction de formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

A l'issue de cette étude, nous montrons qu'en abaissant la pression totale dans l'enceinte réactionnelle et en asservissant la température à l'évolution de cette pression, nous obtenons d'une part un dégagement de toutes les espèces volatiles adsorbées sur les précurseurs entre - 30 et 350 °C. D'autre part, nous obtenons une dénitrification en deux étapes, totalement terminée à 470°C, ce qui permet d'envisager la synthèse d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en l'absence de toute phase polluante (carbonate ou nitrate).

### V-2-2- Influence de la vitesse de réaction sur les courbes $T = f(t)$ obtenues en ATVC

Avec le principe de l'ATVC, il est possible de modifier la vitesse de réaction sans changer la pression de décomposition. Pour cela, une des possibilités consiste à modifier la masse initiale d'échantillon. Ainsi, pour une même pression de décomposition, si la masse d'échantillon est doublée, le temps de réaction sera également doublé ce qui correspondra à une vitesse de réaction deux fois moins grande.

Les deux thermogrammes présentés figure V-6 ont été réalisés à la pression de décomposition de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa mais pour deux vitesses de réaction différentes :  $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  (thermolyse a, soit une durée totale de 35 h) et  $0,3 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  (thermolyse b, soit une durée totale de 300 h). Ainsi, la vitesse de réaction de la thermolyse b est 10 fois plus lente que celle de la thermolyse a. Les thermolyses a et b ont été arrêtées à  $590^\circ\text{C}$ .

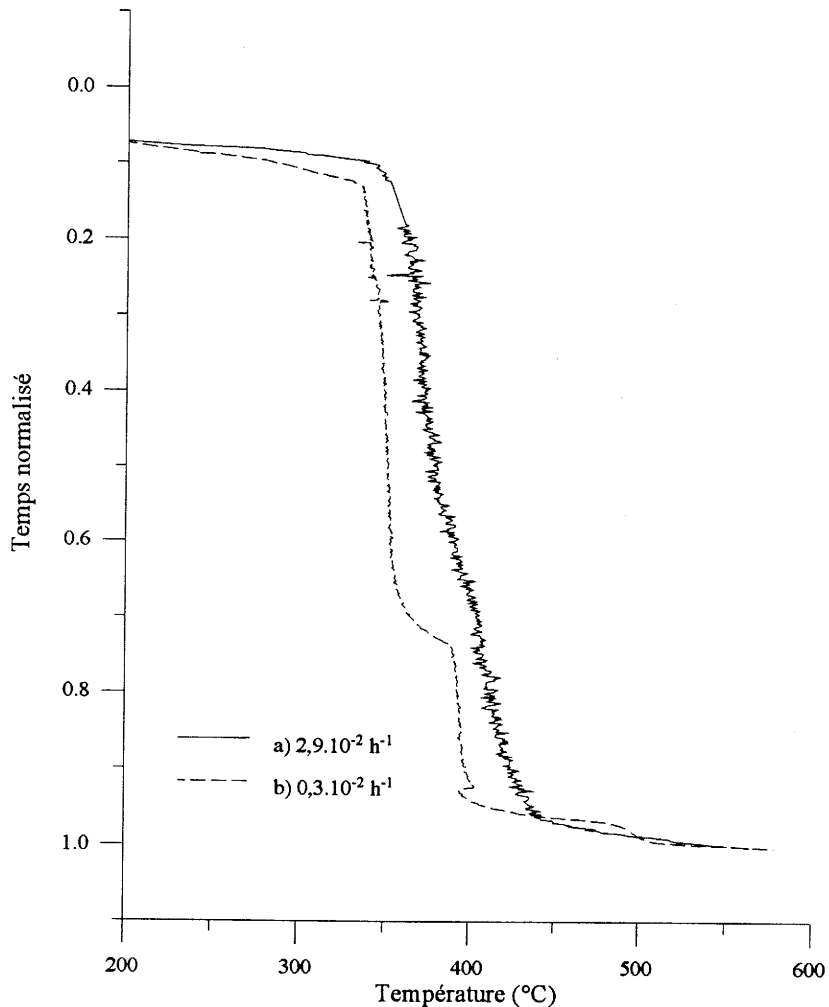


Figure V-6 : Courbes d'ATVC du mélange  $(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{CuO})$  réalisées à différentes vitesses de réaction.

L'allure générale de ces thermogrammes semble dépendre de la vitesse de réaction. En effet, plus la vitesse de réaction diminue, plus les différentes étapes sont séparées. Ceci est particulièrement vrai pour les deux étapes correspondant à la décomposition du nitrate de baryum (350 - 470°C) et pour l'étape à 500°C liée à une perte d'oxygène. S'il est difficile de distinguer deux étapes de dénitrification pour la thermolyse a, cela ne fait plus aucun doute en ce qui concerne la thermolyse b. Pour cette dernière, l'écart de température entre les deux étapes de dénitrification est de l'ordre de 50°C. Nous pouvons également noter que la deuxième étape se situe environ au trois-quarts du palier de dénitrification. L'explication de ce phénomène nécessiterait une étude structurale du produit obtenu à la fin de la première étape de dénitrification.

Nous avons analysé par DRX le produit résultant de la thermolyse b. Rappelons que cette expérience a été menée jusqu'à une température de 590°C et que l'échantillon a été refroidi sous  $P = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa jusqu'à la température ambiante. Le produit est pulvérulent. Le diffractogramme présente les raies de diffraction relatives à  $Y_2O_3$ ,  $BaCuO_2$  et  $CuO$ . Aucun pic attribuable à un oxyde de baryum ou au carbonate n'est détecté.

Ainsi, entre 550°C et 590°C, tout le baryum contenu dans l'échantillon a réagi avec  $CuO$  pour former  $BaCuO_2$ . Par ATVC, le chemin réactionnel ne passe donc plus par la formation d'un composé de type  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  comme c'était le cas lorsque seule la température était imposée au système (paragraphe III-2) et lorsque la pression totale était de 0,1 MPa ( $P_{O_2} = 0,1$  ou  $10^{-5}$  MPa). Nous montrons ainsi que la formation de  $Ba_2Cu_3O_{5+x}$  à partir de  $BaO_2$  et  $CuO$  n'est thermodynamiquement pas favorisée et que cet oxyde n'est pas stable sous de très faibles pressions d'oxygène ( $< 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa).

### V-2-3- Détermination de l'énergie d'activation de l'étape de dénitrification dans le mélange ( $Y_2O_3$ , $Ba(NO_3)_2$ , $CuO$ )

Pour une réaction de décomposition du type  $A_s = B_s + G_g$ , la vitesse d'avancement de la réaction peut s'écrire en supposant la loi d'Arrhénius vérifiée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (V-1)$$

où  $\alpha$  est le degré d'avancement de la réaction,

A, le facteur préexponentiel d'Arrhénius,

$E_a$ , l'énergie d'activation de la réaction.

La fonction f traduit le mécanisme selon lequel est décomposé le réactif A et peut prendre différentes formes.

La condition imposée par la méthode d'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée est que la vitesse de réaction est maintenue constante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = C \quad (C = \text{constante}) \quad (V-2)$$

Et ainsi, la loi de vitesse peut s'écrire :

$$C = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (V-3)$$

A partir des courbes  $T = f(t)$ , nous pouvons pour chaque étape de décomposition définir les temps  $t_0$  et  $t_F$  qui caractérisent respectivement le début et la fin de chaque étape. Dans ces conditions, le temps  $t_0$  peut être attribué au degré d'avancement  $\alpha = 0$  et le temps  $t_F$  au degré d'avancement  $\alpha = 1$ .  $\alpha$  peut donc s'exprimer sous la forme :

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t_F - t_0} \quad (V-4)$$

Et la vitesse de réaction s'écrit alors :

$$C = \frac{1}{t_F - t_0} \quad (V-5)$$

Nous pouvons ainsi, pour chaque étape de décomposition retracer les courbes  $T = f(t)$  dans les coordonnées  $(T, \alpha)$ .

L'énergie d'activation  $E_a$  peut être calculée en ATVC par la méthode dite des créneaux de vitesse [Ortega 90]. Il est possible de déterminer pour un même degré d'avancement  $\alpha$  et sans supposition sur la loi cinétique  $f(\alpha)$  caractérisant le mécanisme de réaction, les températures  $T_1$  et  $T_2$  correspondant respectivement à deux vitesses de réaction différentes  $C_1$  et  $C_2$ . Ainsi, pour la première vitesse de décomposition, la loi de vitesse va s'écrire (d'après l'équation V-3) :

$$C_1 = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) \quad (\text{V-6})$$

et pour la deuxième vitesse :

$$C_2 = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) \quad (\text{V-7})$$

L'énergie d'activation  $E_a$  peut ainsi être calculée en fonction uniquement de ces températures  $T_1$  et  $T_2$  :

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \exp\left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}\right) \quad (\text{V-8})$$

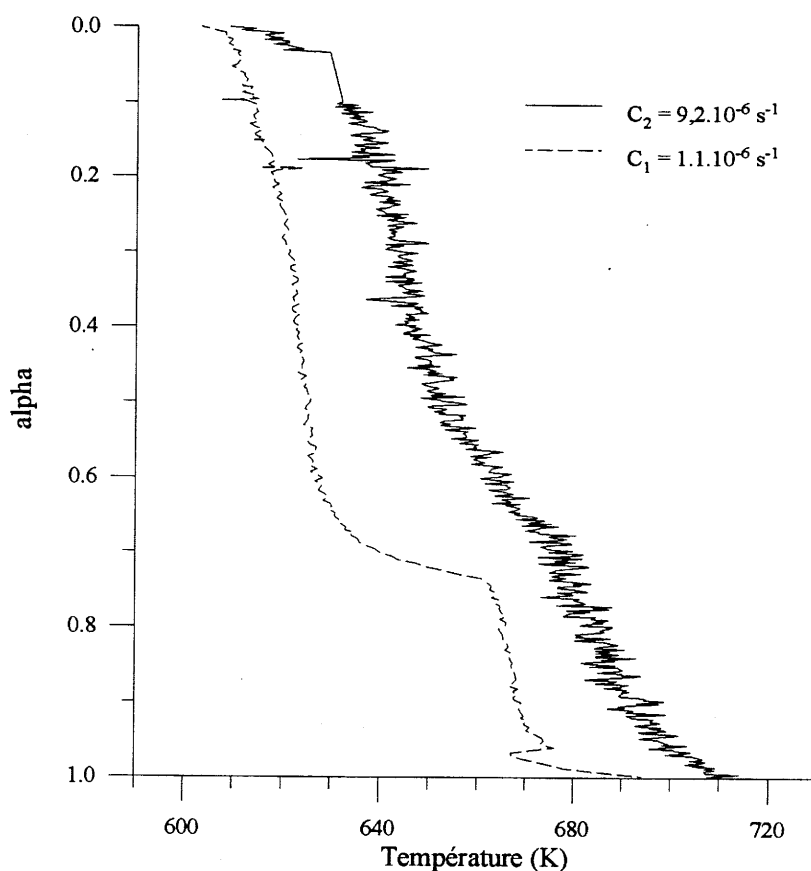
et par suite :

$$E_a = R \cdot \ln K \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{V-9})$$

Dans la mesure où nous avons effectué des ATVC du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) pour une même pression de décomposition de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa et pour différentes vitesses, il est possible d'accéder à l'énergie d'activation correspondant à l'étape de dénitrification. Cette détermination sera moins précise que dans le cas de la méthode des créneaux de vitesse car nous devons estimer le degré d'avancement pour chaque étape.

L'équation (V-4) nous permet de retracer les courbes  $T = f(t)$  relatives aux thermolyses a et b (paragraphe V-2-2) dans les coordonnées  $(\alpha, T)$  (Figure V-7). Le temps  $t_0$  correspondant à  $\alpha = 0$  a été pris au début du palier de dénitrification pour une température de  $330^\circ\text{C}$  (603 K) et le temps  $t_F$  correspondant à  $\alpha = 1$  à la fin de la deuxième étape de dénitrification pour une température de  $435^\circ\text{C}$  (708 K). Ainsi, l'équation (V-5) nous donne :

$$C_1 = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ et } C_2 = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad \text{et donc un rapport } K = 8,4.$$



**Figure V-7 : Evolution du degré d'avancement en fonction de la température au cours de l'étape de dénitrification.**

Ces courbes permettent pour une valeur de  $\alpha$  donnée de déterminer deux températures  $T_1$  et  $T_2$  relatives respectivement aux vitesses  $C_1$  et  $C_2$ . Par suite, l'équation (V-9) permet de calculer l'énergie d'activation. Les valeurs que nous avons calculées pour la première étape et la deuxième étape de dénitrification sont répertoriées respectivement dans les tableaux V-1 et V-2.

Bien que la valeur de l'énergie d'activation relative à la première étape de dénitrification diminue sur l'intervalle de  $\alpha$  considéré (0,12 - 0,48), nous pouvons donner une valeur significative de cette énergie :

$$E_{a(\text{étape 1})} = 310 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur de l'énergie d'activation de la deuxième étape de dénitrification diminue fortement sur un intervalle de  $\alpha$  restreint (0,8 - 0,9). Ceci limite la validité de la détermination de  $E_a$  mais il semble que, dans ce deuxième cas, elle soit nettement plus élevée :

$$E_{a(\text{étape 2})} \sim 410 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Tableau V-1 : Détermination de l'énergie d'activation de la première étape de dénitrification.**

$\alpha$	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
0,12	614	634,5	335
0,14	615,5	636	337
0,16	617,5	638	339
0,18	618	639	332
0,2	619	639	349
0,22	619	640	333
0,24	620	641	334
0,26	620,5	642	327
0,28	621	642,5	327
0,3	621,5	643,5	320
0,32	622	644	321
0,34	622,5	645	315
0,36	623	646	309
0,38	623	646,5	302
0,4	623	647	296
0,42	623,5	648,5	285
0,44	624	649,5	280
0,46	624,5	651	270
0,48	625	652	266

**Tableau V-2 : Détermination de l'énergie d'activation de la deuxième étape de dénitrification.**

$\alpha$	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
0,8	665,5	683	458
0,82	666,5	684	459
0,84	667	686	425
0,86	667,5	688	395
0,88	668	689,5	378
0,9	669	691,5	363

### V-2-4- Conclusions

Sous une pression totale contrôlée et maintenue constamment égale à  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa, la décomposition de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dans le mélange ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuO}$ ) intervient en deux étapes principales comprises entre 350 et 470°C. Dans ces conditions, il n'y a vraisemblablement pas fusion du composé mais décomposition à l'état solide. Par la suite, une troisième étape qui n'est relative qu'à un dégagement d'oxygène intervient à 500°C. La vitesse de réaction a une influence non négligeable sur ces étapes de décomposition : une vitesse de décomposition la plus faible possible permet de bien les séparer. Des valeurs d'énergie d'activation correspondant à la décomposition de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ont pu être déduites de cette étude.

D'après l'analyse des gaz émis, la décomposition du nitrate ne s'effectue vraisemblablement pas suivant les réactions  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaO} + 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  ou  $\text{BaO} + 2 \text{NO} + \frac{3}{2} \text{O}_2$ . Nous pouvons supposer qu'il y a formation d'un composé intermédiaire entre 350 et 470°C. A 470°C, le produit résultant de la thermolyse est vraisemblablement  $\text{BaO}_2$ . Il y a ensuite réduction de ce composé en  $\text{BaO}$  à 500°C. A partir de 590°C, des réactions à l'état solide permettent d'obtenir un mélange  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ . Il n'a été trouvé aucun produit carbonaté ou nitré dans ce mélange réactionnel.

Dans le temps imparti à cette étude, il ne nous a pas été possible d'aller jusqu'à la synthèse de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mais les résultats déjà obtenus semblent très prometteurs. Nous montrons ainsi que l'utilisation de l'ATVC permet d'effectuer une purification et une décomposition totale de tous les précurseurs (élimination de tous les gaz susceptibles de dégrader et de modifier la structure d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) avant d'envisager l'étape proprement dite de synthèse. Il serait donc nécessaire de poursuivre ces expériences à une température supérieure à 590°C et jusqu'à une température où la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  resterait thermodynamiquement stable dans ces conditions de pression. Il était donc nécessaire avant toute chose d'étudier le comportement d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en ATVC sous  $P_{\text{totale}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa, ce qui a été entrepris et est présenté dans le paragraphe qui suit.



### V-3- ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE TRANSFORMATION CONTROLEE D'UNE POUDRE D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SYNTHETISEE PAR LA VOIE OXY- NITRATE

#### V-3-1- Présentation générale de l'évolution thermique d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ voie oxy-nitrate

L'analyse thermogravimétrique traditionnelle réalisée sur une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  synthétisée par la voie oxy-nitrate (paragraphe III-3-2) nous avait montré que cette décomposition était complexe. Nous avons effectué cette analyse sur 100 mg d'échantillon, sous oxygène et pour une montée linéaire de température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La courbe d'ATG est rappelée figure V-8.

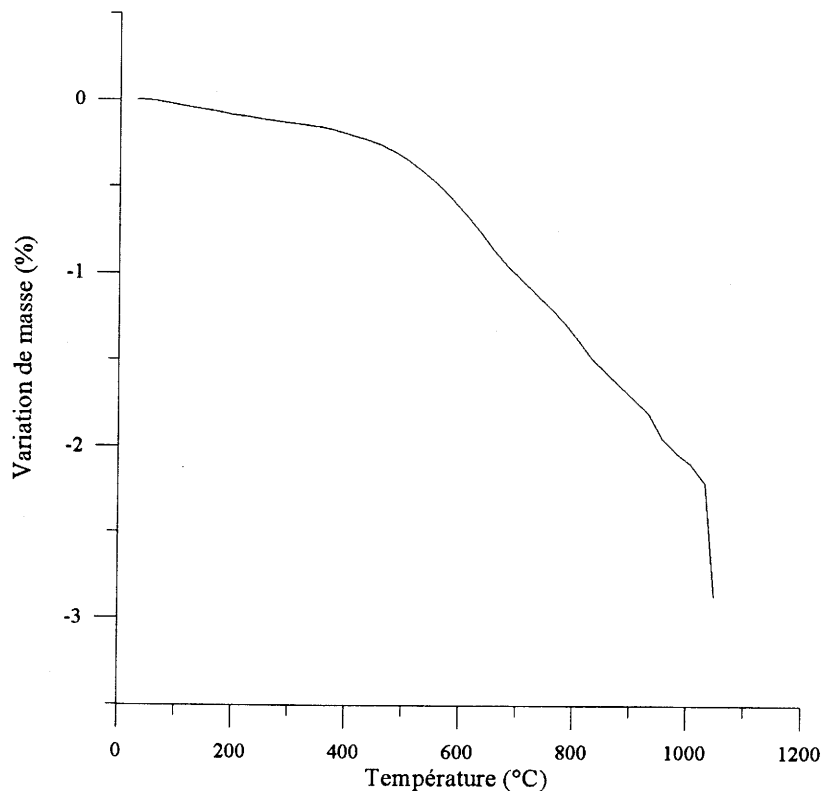


Figure V-8 : ATG de la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  voie oxy-nitrate  
sous oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ ).

Les pertes de masse observées entre 300 et 900°C ne peuvent pas être uniquement imputées à la perte d'oxygène de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  lors de la montée en température. Cet échantillon contenait à la fois des carbonates (680 ppm) et des nitrates (< 100 ppm) dont l'élimination peut intervenir de manière simultanée.

Nous présentons à la figure V-9 le thermogramme obtenu par ATVC pour une masse d'échantillon comparable à celle utilisée pour l'ATG. L'analyse a été effectuée à une vitesse de  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  ce qui correspond à une durée de thermolyse de 92 h. La pression totale de consigne choisie est de  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ MPa}$ . Nous rappelons à ce propos que cette étude permettra de caractériser le comportement thermique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous de très faibles pressions et de compléter ainsi les données bibliographiques concernant la température de décomposition de la phase dans ces conditions.

Un infléchissement de la courbe d'ATVC peut être noté autour de  $180^\circ\text{C}$ . Ensuite, une autre étape commence à  $350^\circ\text{C}$  et se poursuit jusqu'à environ  $760^\circ\text{C}$  où un nouvel infléchissement prend place. Finalement, deux autres étapes, quasi-isothermes, apparaissent respectivement pour des températures de  $800$  et de  $940^\circ\text{C}$ .

### **V-3-2- Analyse de la phase gazeuse produite lors de l'ATVC d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ voie oxy-nitrate**

La figure V-10 présente l'évolution des masses les plus significatives en fonction du temps.

Nous pouvons noter que l'infléchissement de la courbe d'ATVC à  $180^\circ\text{C}$  correspond à une perte d'eau (le pic majoritaire est relatif à la masse  $m = 18$ ). Cette présence d'eau adsorbée dans la poudre de départ montre la facilité avec laquelle ces poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  interagissent avec l'atmosphère, ce qui conduit à leur dégradation ultérieure (paragraphe II-1-4). Par la suite, l'évolution de ce pic diminue pour se stabiliser autour d'une valeur de  $10^{-14} \text{ MPa}$ . Cette réminiscence du pic 18 n'est pas nécessairement à attribuer à un départ continu d'eau tout au long de la thermolyse. Cette persistance de la détection de l'eau est toujours observée après des étapes de déshydratation et provient de l'analyse de l'eau qui désorbe des parois de l'appareil.

Pour des températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ , le gaz éliminé de manière prépondérante est l'oxygène (augmentation du pic  $m = 16$  qui devient majoritaire). Bien que d'intensité beaucoup plus faible, les spectres relatifs à  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  présentent un pic significatif entre  $570$  et  $610^\circ\text{C}$  (seul le signal relatif à  $\text{CO}_2$  est présenté sur la figure V-10).

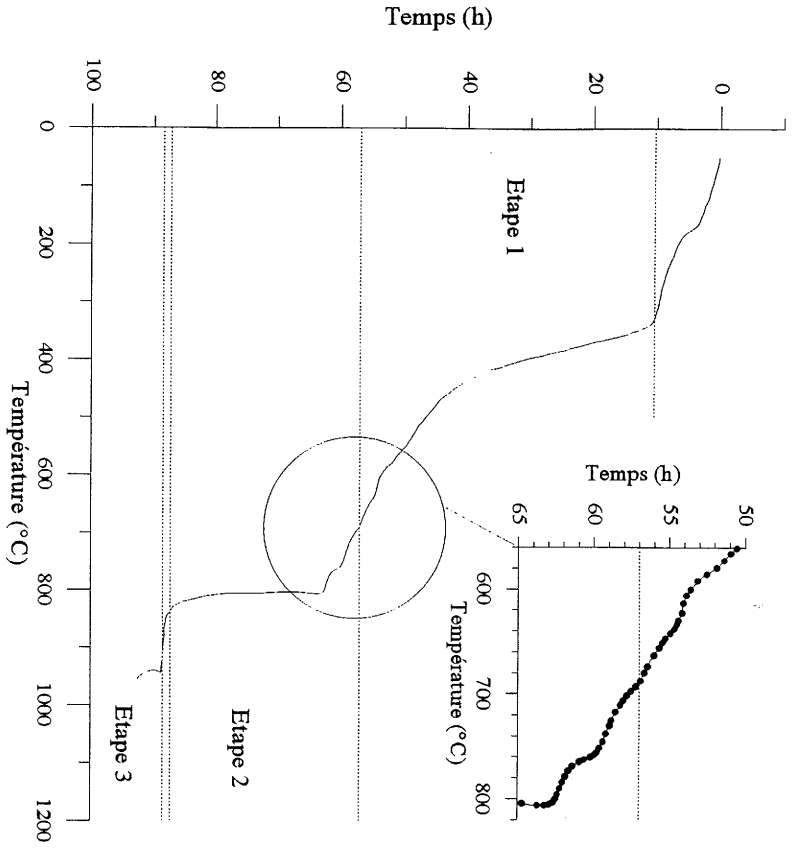


Figure V-9 : Courbe d'ATVC de la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  voie oxy-nitrate sous  $P_{\text{totale}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa.

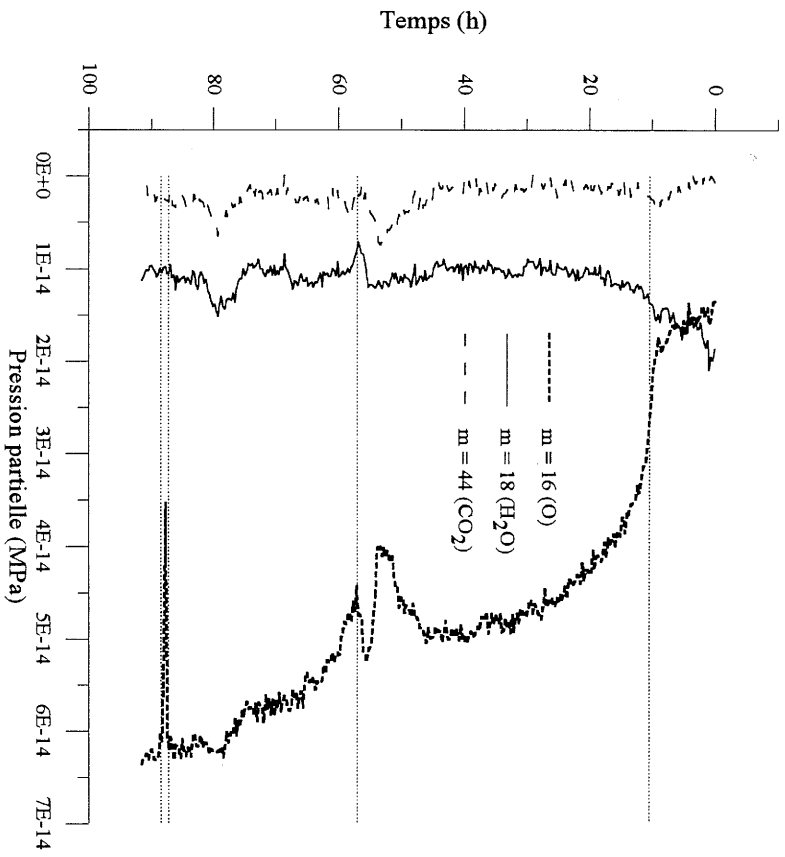


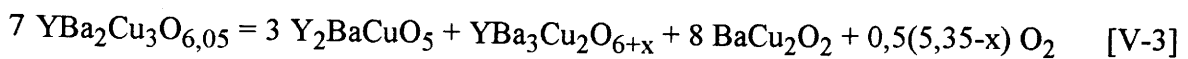
Figure V-10 : Analyse des gaz émis.

### V-3-3- Discussion du comportement thermique de la poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ voie oxy-nitrate sous $P = 4,5 \cdot 10^{-7}$ MPa.

Nous allons considérer ici l'évolution de la poudre après le départ des espèces hydratées. Nous avons distingué trois étapes principales.

- La première étape, commençant à  $350^\circ\text{C}$ , correspond à l'évolution du taux d'oxygène en fonction de la température de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Dans la mesure où l'oxygène est le gaz très majoritairement produit par la thermolyse dans ce domaine de température, nous avons considéré que la pression partielle d'oxygène était pratiquement égale à la pression totale soit  $P_{\text{O}_2} \approx 4 \cdot 10^{-7}$  MPa. Dans ces conditions et d'après les diagrammes  $T - P_{\text{O}_2} - 7-\delta$ , la stoechiométrie en oxygène  $7-\delta$  tend vers 6 pour une température voisine de  $700^\circ\text{C}$  [Lindemer 89, Kim 94]. La courbe d'ATVC montre effectivement une inflexion à  $690^\circ\text{C}$ , accompagnée d'une diminution de la  $P_{\text{O}_2}$  (Fig. V-5), ce qui corroborerait ces travaux. Au cours de cette étape, un autre événement est à relever autour de  $590^\circ\text{C}$ . L'analyse du spectre de masse montre autour de ce point, un dégagement de CO et  $\text{CO}_2$ . Cela correspondrait donc à l'élimination des espèces carbonatées présentes initialement dans cette poudre. Cette élimination à une température inférieure à celle de la décomposition de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  suggère que ces impuretés proviennent plutôt d'une contamination à la surface des grains que d'espèces insérées dans le réseau cristallin (phases supraconductrices contenant des carbonates). D'autre part, l'allure de la courbe d'ATVC [ $T = f(t)$ ] relative à une étape de décomposition et retracée dans les coordonnées  $(\alpha, T)$  ( $\alpha$  étant le degré d'avancement de la réaction) est le reflet du mécanisme réactionnel. L'allure de la courbe relative à l'étape de réduction de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  s'apparente plutôt à celle que l'on obtiendrait pour un mécanisme de diffusion. Ainsi, l'étape limitante lors de la réduction serait la diffusion de l'oxygène à travers la phase.

- Au delà de  $690^\circ\text{C}$ , l'évolution de la courbe d'ATVC donne des informations expérimentales très intéressantes pour comprendre le comportement de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dans ces conditions limites car peu de travaux ont été réalisés sous ces valeurs de pression. Une première étude entreprise jusqu'à  $6,3 \cdot 10^{-5}$  MPa propose une décomposition avec perte d'oxygène selon la réaction [V-3] et pour des températures exprimées par l'équation (V-10) [Lindemer 91] :

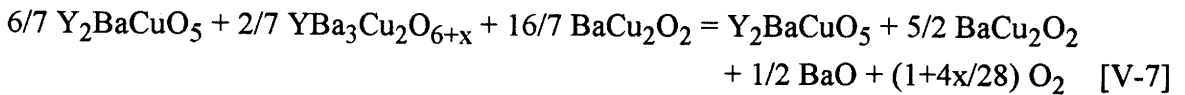
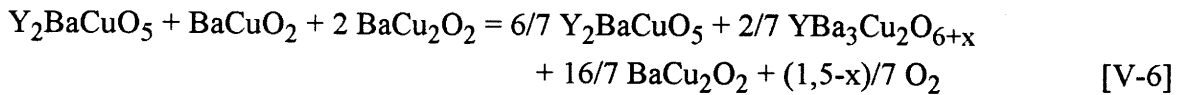
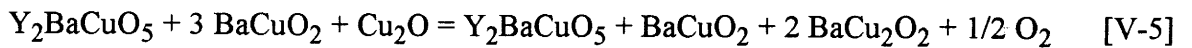
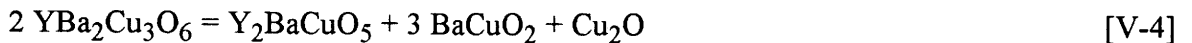


$$T_{[\text{V-3}]} = -15890 / [\log(P_{\text{O}_2}) - 9,244] \quad (P_{\text{O}_2} \text{ en MPa, } T \text{ en K}) \quad (\text{V-10})$$

Le calcul par extrapolation de la valeur de la température de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous  $P = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa donnerait  $746^\circ\text{C}$ . Cette valeur semble peu compatible avec l'obtention

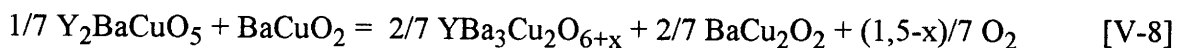
de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  dès  $690^\circ\text{C}$ , ce qui impliquerait alors l'existence d'un domaine de température dans lequel cette stoechiométrie serait maintenue sans décomposition.

D'autres auteurs avancent une autre interprétation concernant la séquence de décomposition de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Kim 94]. Les expériences ont été conduites sous une pression totale de 0,1 MPa et les pressions partielles d'oxygène obtenues par des mélanges de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$  (domaine d'études expérimentales compris entre  $10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-6}$  MPa). A  $P_{\text{O}_2}$  fixée, la décomposition de la phase commence par la réaction [V-4] qui n'implique pas de variation de masse (taux d'oxygène constant). Lorsque la température augmente, la décomposition se poursuit par des réactions [V-5], [V-6] et [V-7] qui, elles, se traduisent par des pertes d'oxygène :



Il faut remarquer que le bilan des équations [V-5] et [V-6] correspond en fait à la réaction [V-3] proposée par Lindemer, avec un bon accord quant à la valeur de la température pour laquelle l'équilibre chimique est obtenu.

La première étape analysée sur la courbe d'ATVC entre  $350$  et  $690^\circ\text{C}$  nous a montré que  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  atteignait une stoechiométrie proche de 6 autour de  $690^\circ\text{C}$ . L'absence d'un palier isotherme immédiatement après ce point et qui correspondrait à une modification de la pression régnant dans l'enceinte (dégagement d'oxygène) nous conduit à penser que la décomposition de la phase supraconductrice prend effectivement place selon la réaction [V-4] dès cette température. Par contre à  $760^\circ\text{C}$ , un infléchissement net de la courbe d'ATVC lié à un dégagement d'oxygène peut être noté, suivi par un palier isotherme important à  $800^\circ\text{C}$ . Les longueurs respectives de ces paliers, qui dans ce cas sont proportionnelles à des pertes de masse (dégagement principalement d'oxygène), suggèrent que la réaction [V-8] ait lieu avant la réaction [V-9] contrairement à la séquence proposée par Kim.



Le point important de cette analyse est que l'événement thermique à 800°C n'est pas caractéristique de la décomposition de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mais que celle-ci prend place dès 690°C sans perte de masse notable.

- La troisième étape commence de manière parfaitement bien définie puisque nous pouvons noter une diminution brutale de la pression totale à la fin du palier précédent à 800°C et une augmentation brutale au début du dernier palier. Cette étape quasi-isotherme à 940°C s'accompagne d'un dégagement d'oxygène et correspond à la fusion des phases solides présentes dans l'échantillon,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  étant un élément invariant. Les travaux de Kim montrent aussi l'existence de cette fusion autour de 945°C.

### V-3-4-Conclusions

L'ATVC nous a permis de mettre en évidence plusieurs points.

La forte réactivité de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vis à vis des agents atmosphériques est confirmée comme l'ont montré les dégagements de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  autour de 180 et 600°C.

Sous une pression totale contrôlée et imposée à  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa, la réduction de la phase supraconductrice débute à 350°C et se termine vers 690°C. Sous ces conditions de pression, la décomposition de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  intervient immédiatement après et se poursuit en plusieurs étapes dont la plus importante prend place à 800°C avec une perte importante d'oxygène. Le mélange réactionnel fond ensuite à 940°C toujours accompagné d'une perte d'oxygène.

Les événements compris entre 690 et 800°C ont été essentiellement interprétés à partir de l'analyse des pertes d'oxygène et d'une analogie avec les données bibliographiques. Le schéma que nous avons avancé ne pourra être validé que par une étude plus complète impliquant la diffraction des rayons X.

## CONCLUSIONS

En imposant une pression totale de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa dans l'enceinte réactionnelle et en asservissant le chauffage du four à cette pression (principe de l'ATVC), nous montrons que nous obtenons une décomposition totale de tous les précurseurs du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) pour des températures inférieures à  $470^\circ C$  : élimination des hydroxydes, des carbonates de surface et décomposition des nitrates. Le mélange réactionnel n'est alors plus constitué à  $500^\circ C$  que d'oxydes ce qui permet d'envisager la formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  en l'absence de toutes phases polluantes.

Le chemin réactionnel en ATVC est différent de celui qui avait été établi précédemment (chapitre III :  $P_{totale} = 0,1$  MPa,  $P_{O_2} = 0,1$  ou  $10^{-5}$  MPa), puisqu'il n'y a plus formation d'un composé Ba-Cu-O surstoéchiométrique en oxygène, vraisemblablement instable sous ces très faibles pressions. A partir de  $590^\circ C$ , des réactions à l'état solide permettent d'obtenir un mélange  $Y_2O_3$ ,  $BaCuO_2$  et  $CuO$ .

Compte tenu de ces résultats, nous avons étudié le comportement thermique en ATVC sous  $P_{totale} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa d'une poudre d' $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  synthétisée par la voie oxy-nitrate (chapitre III). Sous ces conditions de pression, nous proposons une séquence de décomposition de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  établie sur la base de l'analyse des pertes d'oxygène et d'une analogie avec les données bibliographiques [Lindemer 91, Kim 94]. Tout d'abord, la réduction de la phase supraconductrice prend place pour des températures comprises entre  $350$  et  $690^\circ C$ . La décomposition d' $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  intervient immédiatement après ce point par décomposition à l'état solide et sans perte de masse. Elle se poursuit en plusieurs étapes dont la plus importante a lieu à  $800^\circ C$  accompagnée d'une perte importante d'oxygène. Ce schéma réactionnel ne pourra être validé que par une étude plus complète impliquant la diffraction des rayons X.

Dans le temps imparti à cette étude, il ne nous a pas été possible d'aller jusqu'à la synthèse de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ . Mais plusieurs modes opératoires peuvent maintenant être envisagés :

- ATVC du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) sous  $P_{totale} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa pour des températures comprises entre  $590$  et  $690^\circ C$  jusqu'à obtention de  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ .
- Synthèse en deux étapes pour tenir compte de la faible cinétique de la réaction  $\frac{1}{2} Y_2O_3 + 2 BaCuO_2 + CuO = YBa_2Cu_3O_{6,5}$  dans ce domaine de température. Dans un premier temps, il faudrait effectuer la décomposition par ATVC du mélange ( $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $CuO$ ) sous  $P_{totale} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa jusqu'à  $500^\circ C$  de façon à obtenir un mélange ne contenant plus ni carbonates ni nitrates. Par la suite, il s'agirait de changer l'atmosphère gazeuse autour de l'échantillon (augmentation de la pression partielle d'oxygène) et d'opérer à une température

supérieure, autour de 900°C, jusqu'à l'obtention de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  par réaction à l'état solide.

Le dernier point intéressant soulevé par cette étude concerne la décomposition du nitrate de baryum. Lorsque celui-ci est en présence de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$ , pour une pression totale de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa et en abaissant la vitesse de réaction, nous avons clairement mis en évidence deux étapes de dénitrification entre 350 et 470°C. Les essais les plus récents entrepris sur la décomposition du nitrate de baryum **pur** sous les mêmes conditions de pression montre un comportement bien différent. Dans ce cas, elle semble ne s'effectuer qu'en une seule étape dont l'allure ne peut pas être expliquée par des mécanismes simples et à une température de 100°C supérieure à celle observée pour la décomposition de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  en présence de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$ . La question de l'influence de ces oxydes sur la température et les mécanismes réactionnels de la décomposition de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  se pose alors. Cette réaction apparaît finalement plus complexe que nous le supposions et nécessiterait une étude complète en soi.



*CONCLUSIONS  
GENERALES*

La littérature concernant les procédés d'élaboration de poudres ou de céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et les propriétés supraconductrices qui découlent de ces matériaux est abondante. Mais les résultats avancés sont souvent peu reproductibles et difficilement transposables d'un travail à un autre. En fait, la mise en oeuvre de ces céramiques est une illustration des problèmes d'analyse et de réflexion qui se posent en science des matériaux où un grand nombre de variables sont interdépendantes et susceptibles d'agir simultanément sur le système. Il est alors extrêmement difficile de ne faire évoluer qu'une seule de ces variables et d'en mesurer l'influence sur une propriété particulière. Le piétinement des recherches sur les céramiques à petits grains désorientés de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et le fait de ne pas réussir à obtenir de fortes densités de courant critique ont fait que, au fil des années, l'intérêt a peu à peu diminué pour ce type de matériaux. Mais il faut aussi savoir ne pas tenir compte des phénomènes de mode. Alors, intéressés et aiguillonnés par la difficulté, nous avons décidé de parcourir le long chemin semé d'embûches qui va de la poudre jusqu'au matériau final.

Quelle importance représente le paramètre chimie dans les limitations de transport de courant des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  non texturées ? Nous avons tenté d'apporter, avec ce travail, quelques réponses dans ce domaine en préparant des poudres et des céramiques, tout en cherchant à maîtriser la chimie de ce système. Nous avons finalement montré tout au long de ce manuscrit, l'extrême sensibilité du matériau final à son "histoire" chimique. De manière plus précise, notre étude s'est décomposée en plusieurs étapes.

Nous nous sommes, tout d'abord, intéressés à caractériser une poudre commerciale partiellement dégradée en milieu atmosphérique et à déterminer la validité d'un traitement thermique de reformation de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

L'homogénéité chimique de la poudre est extrêmement importante. La présence de phases secondaires telles que  $\text{BaCuO}_2$  et/ou  $\text{CuO}$  est susceptible d'engendrer des phases liquides pour des températures supérieures à  $925\text{-}930^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  ce qui favorise une croissance exagérée des grains et des phénomènes d'agglomération au sein de la poudre.

La pression partielle d'oxygène régnant lors des traitements thermiques de la poudre contenant des inhomogénéités chimiques est aussi importante. En particulier, en absence de balayage de gaz, la décomposition de carbonates résiduels au sein de la poudre entraîne une diminution locale de la pression partielle d'oxygène et par conséquent, une diminution de la température d'apparition des phases liquides.

En résumé, la reformation de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à partir d'une poudre dégradée, nécessite un traitement thermique sous balayage de gaz et  $\text{P}_{\text{O}_2}$  contrôlée et en dessous de la température d'apparition du premier liquide. Mais, il est alors impossible dans ce domaine de température d'éliminer la totalité des carbonates.

Nous avons étudié la densification de deux types de poudres : la poudre dégradée et la poudre régénérée par un traitement de calcination de 2 heures à 920°C sous flux d'O<sub>2</sub>. Cette dernière conduit à des céramiques constituées de grains présentant une composition cationique proche de 1:2:3. Mais des inhomogénéités de composition chimique et de répartition de taille des grains existent encore. Nous montrons que ces événements sont la conséquence directe des inhomogénéités de composition chimique qui existent dans les poudres de départ. Il est donc extrêmement difficile de prévoir l'évolution chimique et microstructurale d'un matériau contenant au départ des carbonates et des phases secondaires, BaCuO<sub>2</sub> et CuO.

Ces constatations nous ont amené à développer une voie de synthèse pour laquelle la présence des carbonates était évitée. Nous avons donc mis au point une synthèse de poudres d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> dans laquelle l'élément baryum est amené sous forme de nitrate, l'yttrium et le cuivre sous forme d'oxydes (voie oxy-nitrate). Le chemin réactionnel implique la présence d'un composé de type Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5+x</sub>. Nous avons vérifié que les réactions conduisant à la formation de la phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> à partir de composés binaires ou ternaires étaient thermodynamiquement favorables entre 800 et 900°C sous O<sub>2</sub>. Mais certaines d'entre elles sont limitées par la cinétique, ce qui explique la présence résiduelle de Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>.

La température de formation d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> est nettement abaissée sous flux d'argon, le schéma réactionnel étant très proche du précédent. Toutefois, la cinétique de formation d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> à partir de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et CuO est faible. D'autre part, sous cette atmosphère, les températures de formation et de décomposition de la phase sont très proches. Finalement, nous avons mis au point un procédé expérimental incluant deux traitements de calcination successifs entrecoupés d'un broyage manuel. Le premier cycle de calcination s'effectue sous flux d'argon de façon à favoriser la formation d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> à basse température. Le deuxième a lieu sous flux d'oxygène et permet de maintenir des cinétiques de réaction acceptables.

La densification et la microstructure de céramiques issues de cette poudre ont été étudiées. Une densité relative plus faible a été obtenue pour une température de frittage de 950°C par rapport aux céramiques issues de la poudre régénérée. Ceci s'explique par une moindre proportion d'impuretés favorisant l'apparition de phases liquides lors du traitement thermique.

Il nous fallait déterminer la "qualité" de nos traitements de régénération et de notre voie de synthèse par une mesure des propriétés supraconductrices. Nous avons utilisé la susceptibilité alternative en champ magnétique faible. Nous avons mis en évidence pour ces céramiques qui présentent un comportement magnétique de type granulaire, un accroissement de la proportion de "jonctions faibles" de la surface vers le coeur du matériau. Nous avons attribué ce phénomène essentiellement à des gradients de composition en oxygène.

Nous nous sommes alors intéressés au rôle de l'oxygène sur le comportement de type "jonctions faibles" de ces céramiques. Pour des échantillons oxydés à différentes températures puis trempés, le champ de première pénétration dans les régions intergranulaires dépend non seulement du taux d'oxygène global du matériau mais aussi de l'ordre local de l'oxygène dans les chaînes  $\text{CuO}_x$ . La transition quadratique-orthorhombique est un stade critique aussi bien au niveau macroscopique qu'au niveau microscopique en terme de diffusion de l'oxygène. Pour minimiser la proportion de jonctions faibles, il est nécessaire d'effectuer des paliers en température (au moins un juste après la transition structurale) pour assurer le taux global en oxygène du matériau. Mais un refroidissement lent en dessous de  $450^\circ\text{C}$  permet de favoriser les processus d'ordonnement des atomes d'oxygène.

Les céramiques issues de la poudre voie oxy-nitrate présentent une transition intragranulaire nette, ce qui indique une proportion importante d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de "bonne qualité". Toutefois, une faible valeur de  $H_{c1}^j$  indique que notre voie de synthèse n'est en fait pas totalement optimisée.

L'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC) a ouvert le chemin de la synthèse d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pure et reproductible. En imposant une pression totale de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa dans l'enceinte réactionnelle, nous obtenons une purification et une décomposition de tous les précurseurs du mélange ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuO}$ ) pour des températures inférieures à  $470^\circ\text{C}$ .

La décomposition du nitrate de baryum est un phénomène complexe. Suivant les conditions de thermolyses utilisées, nous avons mis en évidence une décomposition à l'état solide de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  en deux étapes bien distinctes. Ce phénomène qui n'avait jamais été mentionné dans la littérature, nécessiterait une étude structurale.

En ce qui concerne l'évolution d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous  $P_{\text{totale}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$  MPa, nous avançons l'hypothèse d'une décomposition de la phase à l'état solide sans dégagement d'oxygène à  $690^\circ\text{C}$ .

Dans le temps imparti à cette étude, nous n'avons pas pu aller jusqu'à la synthèse de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mais les résultats déjà obtenus permettent d'envisager l'obtention de la phase en l'absence de toutes espèces carbonatées ou nitrées.

Il ressort de toute cette étude qu'il est absolument nécessaire de maîtriser et de contrôler l'homogénéité chimique de la poudre pour pouvoir comprendre finement et précisément les propriétés de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous ses formes les plus diverses. La perspective offerte par l'ATVC de la synthèse d'une poudre exempte d'inhomogénéités chimiques et en particulier de carbonates ouvre la porte à des études sur des matériaux proches de l'idéalité chimique de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

# *ANNEXES*

*Annexe 1 : Techniques expérimentales*

*Annexe 2 : Dosage chimique de la teneur en oxygène  
par le sel de Mohr*

## Annexe 1 : Techniques expérimentales

### • Analyses radiocristallographiques

Les diffractogrammes X sont enregistrés à l'aide d'un spectrogoniomètre à poudre Philips PW1050 automatique, utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). L'enregistrement est effectué en  $2\theta$  de 5 à 60° par pas de 0,02°.

### • Analyses thermiques et dilatométriques

Les expériences ont été réalisées au service des mesures thermiques de l'ICMCB (collaboration L. Rabardel). Les analyses thermogravimétriques et analyses thermiques différentielles ont été effectuées simultanément sur un thermoanalyseur Setaram TAG 24. Pour certaines manipulations, un spectromètre de masse quadripolaire VG-QMS a été couplé et a permis l'analyse simultanée des gaz émis.

Les analyses dilatométriques ont été effectuées sur des pastilles de 6 mm de diamètre à l'aide d'un dilatomètre différentiel Netzsch.

### • Analyses microstructurales

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la microstructure des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Les échantillons observés sont soit des fractures brutes de préparation soit des surfaces planes obtenues par un polissage mécanique. Celles-ci sont observés à l'aide d'un microscope JEOL 840 A.

### • Analyses chimiques par microsonde électronique (sonde de Castaing)

Les expériences ont été réalisées sur une microsonde Camebax (collaboration E. Sellier). Cette technique a permis une analyse quantitative des cations (Y, Ba, Cu) sur des sections polies d'échantillons massifs.

### • Détermination du taux d'oxygène et du taux de $\text{CO}_2$

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer les stoechiométries en oxygène de poudres ou de céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : un dosage chimique global du matériau (annexe 2) et une méthode locale, la microsonde nucléaire (paragraphe II-4-3). Dans ce dernier cas, les mesures ont été réalisées en collaboration avec P. Berger du laboratoire P. Süe (CEA Saclay) et ont également permis une mesure des taux de carbone.

Une collaboration conduite avec E. Cazy et J.P. Bonnet (ENSCI Limoges) dans le cadre du CPR "Supraconducteur à température critique élevée" a permis de déterminer des

taux de CO<sub>2</sub> sur poudre. L'analyse s'effectue par spectroscopie infrarouge après dissolution de l'échantillon dans l'acide sulfurique.

- **Mesures magnétiques**

Les caractérisations magnétiques des céramiques d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ont toutes été effectuées à l'aide d'une même technique : la susceptibilité alternative en champ magnétique faible. Ces mesures ont été réalisées, d'une part, au service des mesures électriques de l'ICMCB au moyen d'un pont à inductance mutuelle fonctionnant à 333 Hz (collaboration E. Marquestaud et P. Dordor).

D'autre part, pour l'étude présentée au chapitre IV, les manipulations ont été effectuées au Centre de Recherche Paul Pascal sur un appareil Lake Shore 7121 à une fréquence de 995 Hz. Elles ont permis de suivre à la fois l'évolution de la susceptibilité alternative en fonction de la température mais aussi en fonction de l'intensité du champ.

- **L'Analyse Thermique à Vitesse de Transformation Contrôlée**

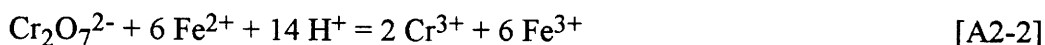
Cette étude a été conduite en collaboration avec S. Bordère au sein de l'ICMCB et de P. Llewellyn et F. Rouquerol au sein du CTM du CNRS. Cette méthode est décrite en détail au chapitre V, paragraphe V-1.

## Annexe 2 : Dosage chimique de la teneur en oxygène par le sel de Mohr

La teneur globale en oxygène  $\delta$  des poudres et des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a été déterminée par un dosage chimique par le sel de Mohr mis au point au laboratoire [Magro 92]. Le principe de ce dosage s'appuie sur l'oxydation des ions ferreux contenus dans la solution de sel de Mohr par les espèces " $\text{Cu}^{3+}$ " contenues dans la céramique :



Les ions ferreux n'ayant pas réagi sont ensuite dosés par les ions bichromates :



L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de doser uniquement les espèces " $\text{Cu}^{3+}$ " contenues dans le matériau. La valeur de  $7-\delta$  est ensuite calculée à partir de la valeur de ce taux de " $\text{Cu}^{3+}$ ".

Cependant, le point critique du dosage réside dans la dissolution du matériau en milieu acide à chaud. Les ions ferreux ont tendance dans ces conditions à s'oxyder lentement en ions ferriques. Cette réaction étant catalysée par la présence des ions cuivriques, il est indispensable d'effectuer le dosage d'une solution témoin de sel de Mohr dans les mêmes conditions de concentration et de chauffage que celles utilisées pour le dosage de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Nous ajoutons à cette solution la même quantité d'ions cuivriques, sous forme d'oxyde de cuivre que celle résultant de la dissolution du matériau.

D'autre part, un milieu acide favorise l'oxydation des ions cuivriques suivant la réaction :



Cette influence peut être minimisée en effectuant la dissolution des échantillons sous courant d'azote.

Le dernier problème réside dans le temps nécessaire à la dissolution du matériau. La dissolution de  $\text{CuO}$  (dosage de la solution témoin) et d'une poudre d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nécessite un temps qui n'excède pas une dizaine de minutes. Les teneurs en oxygène déterminées sur une poudre ont donc une bonne fiabilité. Dans le cas d'une céramique, le temps de dissolution relativement long (généralement de l'ordre de 30 minutes) conduit à sous estimer le taux de " $\text{Cu}^{3+}$ " et par suite la teneur globale en oxygène.



*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

- Aoki A.**, Ohno S. and Muramatsu Y., "Preparation of Y-Ba-Cu oxide precursor by the citrate gel process", *J. of Non-Cryst. Solids*, 147 & 148, 720-723 (1992).
- Arjomand M.** and Machin D.J., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1061 (1975).
- Aselage T.L.**, "Occurrence of free CuO in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  and its effect on melting and solidification", *Physica C*, 233, 292-300 (1994).
- Azad A.M.** and Sreedharan O.M., "On the thermodynamics of the formation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  from ternary oxide precursors", *Supercond. Sci. Technol.*, 3, 159-162 (1990).
- Babcock S.E.**, Cai X.Y., Kaiser D.L. and Larbalestier D.C., "Weak-link-free behavior of high-angle  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  grain boundaries in high magnetic fields", *Nature*, 347, 167-169 (1990).
- Barboux P.**, Campion Y., Dagish S., Livage J., Genicon J.L., Sulpice A. and Tournier R., "Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  from coprecipitated hydroxydes", *J. of Non-Cryst. Solids*, 147 & 148, 704-710 (1992).
- Barbut J.M.**, Bourgault D., Braithwaite D., Schopohl N., Sulpice A., Tournier R. and Vallier J.C., "Angular dependance and scaling laws of critical current densities in bulk magnetically melt textured  $\text{YBaCuO}$  in magnetic field up to 20 T", in "ICMAS 93- Superconducting materials", Etourneau J., Torrance J.B. and Yamauchi H. Eds, 211-216 (1993).
- Bieger W.**, Krabbes G., Verges P., Ritschel M. and Thomas J., "Magnetization and critical currents in nonstoichiometric  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  of different structural order", *J. of Alloys and Compounds*, 195, 463-466 (1993).
- Bonnet J.P.**, Communication privée, réunion du CPR Supraconducteur à température critique élevée (1994).
- Bordère S.**, Rouquerol F., Rouquerol J., Estienne J. and Floreancig A., "Kinetic possibilities of controlled transformation rate thermal analysis (CRTA) : application to the thermolysis of hexahydrated uranyl nitrate", *J. Thermal Anal.*, 36, 1651-1668 (1990).
- Bordère S.**, Floreancig A., Rouquerol F. and Rouquerol J., "Obtaining a divided uranium oxide from the thermolysis of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : outstanding role of the residual pressure", *Solid State Ionics*, 63-65, 229-235 (1993).

- Büyüklimanli T.H.** and Simmons J.H., "Surface degradation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors on exposure to air and humidity", *Phys. Rev. B*, 44 [2], 727-733 (1991).
- Cava R.J.**, Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck W.F. Jr and Rupp L.W. Jr., "Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ ", *Physica C*, 165, 419-433 (1990).
- Cazy E.**, Communication privée, réunion du CPR Supraconducteur à température critique élevée (1994).
- Chow J.C.L.** and Fung P.C.W., "Energy dispersive X-ray spectroscopic analysis in a microscopic area of a grain in YBCO ceramic superconductor", *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 586-588 (1994).
- Chu C.T.** and Dunn B., "Preparation of high- $T_c$  superconducting oxides by the amorphous citrate process", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [12], C375-C377 (1987).
- Chu C.T.** and Dunn B., "Grain growth and the microstructural effects on the properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  superconductor", *J. Mater. Res.*, 5 [9], 1819-1826 (1990).
- Clarke D.R.**, Shaw T.M. and Dimos D., "Issues in the processing of cuprate ceramic superconductors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [7], 1103-1113 (1989).
- Claus H.**, Yang S., Paulikas A.P., Downey J.W. and Veal B.W., "Atomic short-range order in oxygen deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Physica C*, 171, 205-210 (1990).
- De Leeuw D.M.**, Mutsaers C.A.H.A., Langereis C., Smoorenburg H.C.A. and Rommers P.J., "Compounds and phase compatibilities in the system  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  at  $950^\circ\text{C}$ ", *Physica C*, 152, 39-49 (1988).
- Degterov S.A.** and Voronin G.F., "Phase equilibria and stability of superconductors in the Y-Ba-Cu-O system", *Physica C*, 178, 213-220 (1991).
- Degterov S.A.** and Voronin G.F., "Effects of  $\text{CO}_2$  on thermodynamic stability of superconductors in the Y-Ba-Cu-O system", *Physica C*, 208, 403-411 (1993).

**Dimos D.**, Chandhari P., Mannhart J. and Le Goues F.K., "Orientation dependence of grain-boundary critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bicrystals", *Phys. Rev. Lett.*, 61 [2], 219-222 (1988).

**Dinger T.R.**, Worthington T.K., Gallagher W.J. and Sandstrom R.L., "Direct observation of electronic anisotropy in single-crystal  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Phys. Rev. Lett.*, 58 [25], 2687-2690 (1987).

**Flippen R.B.**, Askew T.R. and Liang R., "Anisotropy and flux pinning in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  crystals with varying twinning plane densities", *Physica C*, 231, 352-356 (1994).

**Gallagher P.K.**, "Characterization of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$  as a function of oxygen partial pressure, Part I : Thermoanalytical measurements", *Adv. Ceram. Mater.*, 2 [3B], 632-639 (1987).

**Gallagher P.K.**, Grader G.S. and O'Bryan H.M., "Some effects of  $\text{CO}_2$ , CO and  $\text{H}_2\text{O}$  upon the properties of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ", *Mater. Res. Bull.*, 23, 1491-1499 (1988).

**Gao Y.**, Merkle K.L., Zhang C., Balachandran U. and Poeppel R.B., "Decomposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  during annealing in  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  mixtures", *J. Mater. Res.*, 5 [7], 1363-1367 (1990).

**Gervais M.**, Odier P. and Coutures J.P., "Implications of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - BaO - CuO liquidus for processing pure  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  material", *Mater. Sci. and Engineering*, B8, 287-294 (1991).

**Gilardi T.**, "Etude par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée des mécanismes d'oxydation et de réduction des oxydes d'uranium", Thèse de l'université de Provence (1993).

**Goldfarb R.B.**, Lelental M. and Thompson C.A., in "Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems", Hein R.A., Francavilla T.L. and Liebenberg eds., Plenum Press, New York (1992).

**Gotor F.J.**, Odier P., Gervais M., Choynet J. and Monod Ph., "Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by sol-gel route : Formation of  $\text{YBaCuO}$  oxycarbonate intermediate", *Physica C*, 218, 429-436 (1993).

**Gotor F.J.**, Communication privée, réunion du CPR Supraconducteur à température critique élevée (1994).

- Heintz J.M.**, Magro C., Tressaud A., Dordor P. and Bonnet J.P., "Existence and role of an amorphous layer at the grain surfaces of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ceramics obtained by solid state sintering", *J. Less-Common Met.*, 164 & 165, 1377-1384 (1990).
- Horowitz H.S.**, Bordia R.K., Flippen R.B., Johnson R.E. and Chowdhry U., "Degradation of sinterability and superconducting properties of fine particle  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by exposure to moisture", *Mater. Res. Bull.*, 23, 821-830 (1988).
- Ishiguro T.**, Ishizawa N., Mizutani N and Kato M., *J. Solid State Chem.*, 49, 232 (1983).
- Izumi F.**, Kinoshita K., Matsui Y., Yanagisawa K., Ishigaki T., Kamiyama T., Yamada T. and Asano H., "The crystal structure of the superconducting copper oxide carbonate  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ ", *Physica C*, 196, 227-235 (1992).
- Jiang X.P.**, Zhang J.S., Huang J.G., Qiao G.W., Hu Z.Q. and Shi C.X., "Study on solid state reaction process of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  compound", *Mater. Lett.*, 7, 250-255 (1988).
- Jorgensen J.D.**, Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki L.J., Crabtree G.W., Claus H. and Kwok W.K., "Structural properties of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Phys. Rev. B*, 41 [4], 1863-1877 (1990).
- Kaldis E.** and Karpinski J., "Superconductors in the  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$  family : Thermodynamics, structure and physical characterization", *Eur. J. Solid State and Inor. Chem.*, 1-2, (1990).
- Karen P.** and Kjekshus A., "Oxycarbonates in the  $\text{Y}(\text{O}/\text{CO}_3) - \text{Ba}(\text{O}/\text{CO}_3) - \text{Cu}(\text{O}/\text{CO}_3)$  system", *J. Solid State Chem.*, 94, 298-305 (1991).
- Kim J.S.** and Gaskell D.R., "Stability diagram for the system  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [3], 753-758 (1994).
- Kishio K.**, Shimiyama J., Hasegawa T., Kitazawa K. and Fueki K., "Determination of oxygen nonstoichiometry in a high- $T_c$  superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1228-L1230 (1987).
- Kumar P.**, Pillai V. and Shah D.O., "Preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor by oxalate coprecipitation", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 162-164 (1993-1).

**Kumar P.**, Pillai V., Bates S.R. and Shah D.O., "Preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor by coprecipitation of nanosize oxalate precursor powder in microemulsions", *Mater. Lett.*, 16, 68-74 (1993-2).

**Kwestroo W.**, Van Hal H.A.M. and Langereis C., "Compounds in the system  $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Mater. Res. Bull.*, 9, 1631-1638 (1974).

**Lagraff J.R.** and Payne D.A., "Concentration-dependant oxygen diffusivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ", *Physica C*, 212, 470-496 (1993).

**Lay K.W.** and Renlund G.M., "Oxygen pressure effect on the  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  liquidus", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [5], 1208-1213 (1990).

**Lee B.J.** and Lee D.N., "Thermodynamic evaluation for the  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  system", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [1], 78-84 (1991).

**Lin S-C.**, Richardson J.T. and Luss D., " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  synthesis using vertical self-propagating high-temperature synthesis", *Physica C*, 233, 281-291 (1994).

**Lindemer T.B.**, Hunley J.F., Gates J.E., Sutton A.L. Jr, Brynestad J. and Hubbard C.R., "Experimental and thermodynamic study of nonstoichiometry in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [10], 1775-1788 (1989).

**Lindemer T.B.**, Hubbard C.R. and Brynestad J., " $\text{CO}_2$  solubility in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Physica C*, 167, 312-316 (1990).

**Lindemer T.B.**, Washburn F.A., Mac Dougall C.S., Feestra R. and Cavin O.B., "Decomposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  for  $P_{\text{O}_2} \leq 0,1 \text{ MPa}$ ", *Physica C*, 178, 93-104 (1991).

**Maciejewski M.**, Baiker A., Conder K., Krüger Ch., Karpinski J. and Kaldis E., "Determination of carbon dioxide contents in cuprate superconductors of the  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n}$  family", *Physica C*, 227, 343-350 (1994).

**Magro C.**, "Céramiques supraconductrices de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : étude de leur réactivité chimique et mise en évidence de mécanismes de texturation en liaison avec le courant critique", Thèse de l'université de Bordeaux I (1992).

- Marezio M.**, "Oxygen stoichiometry in High- $T_c$  superconductors", *Acta Cryst.*, A47, 640-654 (1991).
- Mashida M.**, Yasuoka K., Eguchi K. and Arai H., "Formation and decomposition of  $BaCuO_{2.5}$  prepared from a mixture of nitrates", *J. Solid State Chem.*, 91, 176-179 (1991).
- Michel C.**, Hervieu M., Martin C., Maignan A. Domengès B. and Raveau B., "Copper oxycarbonates : A new generation of high  $T_c$  superconductors", in "ICMAS-Superconducting materials", Etourneau J., Torrance J.B. and Yamauchi H. Eds, 15-20 (1993).
- Milonopoulou V.**, Forster K.M., Formica J.P., Kulik J, Richardson J.T. and Luss D., "Influence of oxygen partial pressure on the kinetics of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  formation", *J. Mater. Res.*, 9 [2], 275-285 (1994).
- Miyazaki Y.**, Yamane H., Ohnishi N., Kajitani T, Hiraga K., Morii Y., Funahashi S. and Hirai T., "The crystal structure of  $(C_{0.4}Cu_{0.6})Sr_2(Y_{0.86}Sr_{0.14})Cu_2O_7$ ", *Physica C*, 198, 7-13 (1992).
- Morgenstern P.**, in "Earlier and recent aspects of superconductivity", Springer series in solid state sciences, 90, 240 (1990).
- Nevriva M.**, Pollert E., sestak J., Matejkova L. and Triska A., "On the determination of the  $CuO$ - $BaCuO_2$  and  $CuO$ - $YCuO_{2.5}$  binary phase diagrams", *J. Cryst. Growth*, 91, 434-438 (1988).
- Nishio T.** and Fujiki Y., "Preparation of superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  fibers through metal citrate gel as a precursor", *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 394-398 (1993).
- Ortega A.**, Akhouayri S., Rouquerol F. and Rouquerol J., "On the suitability of controlled transformation rate thermal analysis (CRTA) for kinetic studies. I/ Determination of the activation energy by the rate-jump method", *Thermochim. Acta*, 163, 25-32 (1990).
- Ortega A.**, Akhouayri S., Rouquerol F. and Rouquerol J., "On the suitability of controlled transformation rate thermal analysis (CRTA) for kinetic studies. Part 3. Discrimination of the reaction mechanism of dolomite thermolysis", *Thermochim. Acta*, 247, 321-327 (1994).
- Pascal P.**, "Nouveau traité de chimie minérale", IV, 857-872 (1958).
- Pearson G.**, *J. Chem. Educ.*, 45 [9], 581 (1968).

**Phase Diagrams** for ceramists, Vol. 4, Figure 5132 (1981).

**Rao C.N.R.**, "Superconducting materials", in "Chemistry of advanced materials", Ed. C.N.R. Rao, Blackwell scientific publication, Oxford, 149-167 (1993).

**Raveau B.**, Huvé M., Maignan A., Hervieu M., Michel C., Domengès B. and Martin C., "Copper oxycarbonates with a layered structure, new promising high  $T_c$  superconductors", *Physica C*, 209, 163-166 (1993).

**Rha J.J.**, Yoon K.J., Kang S.L. and Yoon D.N., "Rapid calcination and sintering of  $YBa_2Cu_3O_x$  superconductor powder mixture in inert atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [7], C-328-C-329 (1988).

**Roth R.S.**, Davis K.L., Dennis J.R., "Phase equilibria and crystal chemistry in the system Ba-Y-Cu-O", *Adv. Ceram. Mater.*, 2 [3B], 303-312 (1987).

**Rouquerol J.**, "Controlled transformation rate thermal analysis : The hidden face of thermal analysis", *Thermochim. Acta*, 144, 209-224 (1989).

**Rouquerol J.**, Bordère S. and Rouquerol F., "Controlled rate evolved gaz analysis : recent experimental set-up and typical results", *Thermochim. Acta*, 203, 193-202 (1992).

**Routbort J.L.**, Rothman S.J., Chen N., Mundy J.N. and Baker J.E., *Phys. Rev. B*, 43, 5489 (1991).

**Routbort J.L.** and Rothman S.J., "Oxygen diffusion in cuprate superconductors", *J. Appl. Phys.*, 76 [10], 5615-5628 (1994).

**Ruckenstein E.** and Wu N.L., "A two-step calcination method for preparing  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  powders", *Mater. Lett.*, 7, 165-168 (1988).

**Ruckenstein E.**, Narain S. and Wu N.L., "Reaction pathways for the formation of the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compound", *J. Mater. Res.*, 4, 267-272 (1989).

**Sanjinès R.**, Thampi K.R. and Kiwi J., "Preparation of monodispersed Y-Ba-Cu-O superconductor particles via sol-gel methods", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12], C512-C514 (1988).



- Seol S.Y.** and Cha Y.S., "Diffusion and cooling rate during annealing of sintered bulk  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", Applied superconductivity, 2 [1], 7-16 (1994).
- Shaked H.**, Jorgensen J.D., Hinks D.G., Hitterman R.L. and Dabrowski B., "Structural properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  at elevated temperatures in controlled oxygen atmospheres", Physica C, 205, 225-239 (1993).
- Shaw T.M.**, Dimos D., Batson P.E., Schrott A.G., Clarke D.R. and Duncombe P.R., "Carbon retention in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and its effect on the superconducting transition", J. Mater. Res., 5 [6], 1176-1183 (1990).
- Shi D.**, Capone II D.W., Goudey G.T., Singh J.P., Zaluzec N.J. and Goretta K.C., "Sintering of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compacts", Mater. Lett., 6 [7], 217-221 (1988).
- Shieh S.H.** and Thomson W.J., "Low-temperature synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  powders from citrate and nitrate precursors", Physica C, 204, 135-146 (1992).
- Shin M.W.**, Hare T.M., Kingon A.I. and Koch C.C., "Grain growth kinetics and microstructure in the high  $T_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor", J. Mater. Res., 6 [10], 2026-2034 (1991).
- Shin M.W.**, Kingon A.I., Hare T.M. and Koch C.C., "The effects of excess CuO on the grain growth kinetics, sintering and microstructure of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor", Mater. Lett., 15, 13-18 (1992).
- Simoneau M.**, L'Espérance G. and Schulz R., "Formation by ball milling and recrystallization of Y-Ba-Cu-O nanocrystalline phases", J. Appl. Phys., 76 [1], 163-171 (1994-1).
- Simoneau M.**, L'Espérance G., Trudeau M.L. and Schulz R., "Structural and magnetic characterization of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nanocrystalline powders", J. Mater. Res., 9 [3], 535-540 (1994-2).
- Sinha S.N.** and Park H.W., "Formation of orthorhombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  at 900-1020°C in air from a precursor containing  $\text{BaCuO}_{2.5}$ ", Physica C, 221, 283-294 (1994).
- Sobolik J.L.**, Wang H. and Thomson W.J., "Effect of particle size on binary reactions common to the Y-Ba-Cu-O system", J. Am. Ceram. Soc., 77 [10], 2738-2746 (1994).

- Specht E.D.**, Spraks C.J., Dhere A.G., Brynstad J., Cavin O.B., Kroeger D.M. and Oye H.A., "Effect of oxygen pressure on the orthorhombic-tetragonal transition in the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 37, 7426-7434 (1988).
- Stobel P.**, Capponi J.J. and Marezio M., "High-temperature oxygen defect equilibrium in superconducting oxide  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Solid State Commun.*, 64, 513-515 (1987).
- Suasmoro**, "Elaboration de céramiques massives  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  - Evolution microstructurale et propriétés électriques", Thèse de l'université de Limoges (1992).
- Sun H.B.**, Taylor K.N.R. and Russell G.J., "The 'irreversibility line' in oxygen-deficient YBCO", *Physica C*, 227, 55-62 (1994).
- Sun H.B.**, Russell G.J. and Taylor K.N.R., "Systematic study of pinning energy for oxygen-deficient YBCO", *Physica C*, 241, 219-227 (1995).
- Takao Y.**, Awano M. and Takagi H., "Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  composite superconductors by the spray drying method", *J.Mater. Res.*, 7 [11], 2942-2947 (1992).
- Tarascon M.**, Barboux P., Miceli P.F., Green L.H., Hull G.H., Eibschultz M. and Sunshine S.A., "Structural and physical properties of the metal (M) substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  perovskite", *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 37 [13] 7458-7469 (1988).
- Thompson J.G.**, Hyde B.G., Withers R.L., Anderson J.S., Fitz Gerald J.D., Bitmead J., Paterson M.S. and Stewart A.M., "Atmospheric degradation of the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", *Mater. Res. Bull.*, 22, 1715-1724 (1987).
- Thompson J.G.**, Fitz Gerald J.D., Withers R.L., Barlow P.J. and Anderson J.S., "The synthesis and structure of  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ ", *Mater. Res. Bull.*, 24, 505-512 (1989).
- Tkaczyk J.E.** and Lay K.W., "Effect of grain alignment and processing temperature on critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sintered compacts", *J. Mater. Res.*, 5 [7], 1368-1379 (1990).
- Tkaczyk J.E.**, Briant C.L., DeLuca J.A., Hall E.L., Karas P.L., Lay K.W., Narumi E. and Shaw D.T., "Critical current and microstructure of uniaxially aligned, polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *J. Mater. Res.*, 7 [6], 1317-1327 (1992).

- Veal B.W.**, Paulikas A.P., You H., Shi H., Fang Y. and Downey J.W., "Observation of temperature-dependant site disorder in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  below  $150^\circ\text{C}$ ", *Phys. Rev. B*, 42 [10], 6305-6316 (1990).
- Voronin G.F.** and Degterov S.A., "Thermodynamics of superconducting phases in the Y-Ba-Cu-O system", *Physica C*, 176, 387-408 (1991).
- Wang Y-L.**, Tan Z.Q., Zhu Y., Moodenbaugh A.R. and Suenaga M., "Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  with clean grain boundaries by a modified aerosol decomposition process", *J. Mater. Res.*, 7 [12], 3175-3184 (1992).
- Xu Y.**, sabatini R.L., Moodenbaugh A.R., Zhu Y., Shyu S.G., Suenaga M., dennis K.W and McCallum A.W., "Substitutions for Cu in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  (M = Fe, Co, Al, Cr, Ni and Zn)", *Physica C*, 169, 205-216 (1990).
- Yamaguchi S.**, Terabe K., Saito A., Yahagi S. and Iguchi Y., "Determination of nonstoichiometry in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L179-L181 (1988).
- Yamamoto T.**, Furusawa T., Seto H., Park K-H., Hasegawa T., Kishio K., Kitazawa K. and Fueki K., "Processing and microstructure of highly dense  $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_7$  prepared from co-precipitated oxalate powder", *Supercond. Sci. Technol.*, 1, 153-159 (1988).
- Yan M.F.**, Barns R.L., O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Sherwood R.C. and Jin S., "Water interaction with the superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  phase", *Appl. Phys. Lett.*, 51 [7], 532-534 (1987).
- Zandbergen H.W.**, " $\text{ABa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and  $\text{ABa}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$  formed by intercalation in  $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  at  $20^\circ\text{C}$  in air", *Physica C*, 193, 371-384 (1992).
- Zhang L.**, Chen J., Chan H.M. and Harmer M.P., "Formation of grain-boundary carbon-containing phase during annealing of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [10], 1997-2000 (1989).
- Zhao R.**, Goringe M.J., Mhyra S. and Turner P.S., "Transmission electron microscopy and high transmission electron microscopy studies of the early stages in the degradation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor in water vapour", *Philos. Mag. A*, 66, 491-506 (1992).

**Zhao R.** and Myhra S., "Environmental degradation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . A descriptive and predictive model", *Physica C*, 230, 75-81 (1994).

**Zhou Z.** and Navrotsky A., "Thermochemistry of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - BaO - CuO system", *J. Mater. Res.*, 7 [11], 2920-2935 (1992).