

Chapitre II

Procédé de texturation par frittage-forgeage et techniques d'analyse

A. Choix du procédé de mise en forme

Les différentes méthodes de texturation ont été développées dans le but d'augmenter le courant critique pouvant passer dans un échantillon massif. Comme il a été montré au chapitre précédent, il faut éliminer au maximum les joints de grain et les désorientations entre les grains qui représentent des barrières à la circulation du courant. L'idéal est d'obtenir un échantillon « monodomaine », c'est à dire un seul grain et une seule composante d'orientation cristallographique. Le courant circulant préférentiellement dans les plans (ab), il convient également de contrôler l'orientation du domaine par rapport à la forme de l'échantillon.

Cependant, en fonction du type de matériau supraconducteur, les procédés de texturation peuvent différer.

Dans le cas des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123), la texturation à partir d'une phase liquide a surtout été utilisée. En 1987, Jin et al. [1] ont proposé le procédé MTG (« Melt Textured Growth ») et obtenu jusqu'à 1000 A/cm^2 sous 1T sur un échantillon Y123 à grains orientés élaboré par solidification dirigée à partir de l'état liquide après une surchauffe entre 1100°C et 1200°C .

La méthode de texturation couramment utilisée consiste à initier la croissance d'Y123 à l'aide d'un germe dont la température de fusion est supérieure à celle d'Y123 (« Top Seeding Melt Textured Growth »). Ce procédé conduit à un excellent contrôle de l'orientation du domaine texturé. Des pastilles de diamètre atteignant 10 cm ont déjà été obtenues [2, 3, 4].

A la différence du matériau Y123, la phase Bi2223 ne se forme pas directement à partir d'un bain fondu de stœchiométrie 2 : 2 : 2 : 3, car la recristallisation commence par la formation des phases Bi2201 et Bi2212 avec une ségrégation importante des oxydes SrCaCuO. Il est donc impossible d'obtenir un monodomaine.

Pour cela, diverses techniques de texturation ont été développées afin de s'adapter aux caractéristiques physico-chimiques de la phase Bi2223.

Les grains de poudre Bi2223 sont quasi-bidimensionnels, avec leur petite dimension suivant le grand axe de la maille cristallographique **c** de plus de 20 fois inférieure aux autres dimensions le long des axes **a** et **b**. Il semble donc naturel d'utiliser un procédé qui permet l'alignement des plaquettes entre elles, la solidification et la cohésion étant effectuées par l'action de la chaleur.

Trois types de techniques ont été principalement utilisées.

- La méthode de pressage à chaud (« Hot-pressing ») a été employée par Murayama [5] et permet l'obtention d'une céramique de phase Bi2223 dense et bien texturée. Les études menées sur le sujet ont permis d'atteindre des J_c de 7000 A/cm^2 [6-9]. Les valeurs de J_c citées dans ce paragraphe ont été mesurées à 77 K sans champ magnétique appliqué.
- Une autre méthode de texturation par solidification sous champ magnétique développée à Grenoble a donné des valeurs de J_c de 1500 A/cm^2 [10]. Cette technique combinée à un pressage à chaud s'est aussi révélée très intéressante et les densités de courant critique atteignent 3800 A/cm^2 [11].
- La méthode de texturation par frittage-forgeage semble, quant à elle, être la mieux adaptée pour préparer des échantillons texturés avec des J_c élevées.

Tout d'abord employée pour texturer le matériau Y123 [12-13], Moon et al. [14] ont ensuite utilisé ce procédé pour texturer la phase Bi2223. L'optimisation des conditions de frittage-forgeage [15-16] a permis d'obtenir des J_c atteignant 8000 A/cm^2 [16] en 1993 puis 11500 A/cm^2 [17] en 1994. Ces valeurs de densité de courant critique n'ont cependant pas été améliorées depuis, mais ont pu être reproduites avec une moyenne voisine de 10000 A/cm^2 [18-21]. Pour tenter d'augmenter ces propriétés de transport, une étude plus complète sur les matériaux de Bi2223 texturés par frittage-forgeage se devait d'être menée pour connaître les limites des performances de ces céramiques texturées.

B. Frittage-forgeage de l'oxyde $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+x}$

B. I. Principe

Un grand nombre de porosité engendré au cours de la synthèse de la phase Bi-2223, ainsi qu'une morphologie des grains sous forme de plaquettes orientées aléatoirement, rendent favorable la mise en œuvre d'une contrainte mécanique uniaxiale, permettant l'alignement des grains entre eux. Ce type de contrainte est également largement utilisé dans d'autres méthodes de texturation. Mais, à la différence de ces dernières, le procédé de frittage-forgeage laisse les côtés de l'échantillon libres au fluage au cours de l'application d'une contrainte uniaxiale (Figure 1) permettant ainsi un réarrangement facile des plaquettes. Il ne s'agit plus alors à proprement parlé d'un pressage à chaud mais plutôt d'un forgeage à chaud. Le frittage-forgeage est donc une méthode très efficace pour la texturation, grâce à l'absence de blocage latéral. De plus, l'orientation des grains est facilitée par l'action de la chaleur qui engendre la formation d'une phase liquide par la fusion partielle du matériau et permet aux plaquettes de glisser les unes par rapport aux autres et de s'aligner facilement. Un autre effet positif de la température réside dans l'amélioration du couplage des grains entre eux, très favorable au passage du courant.

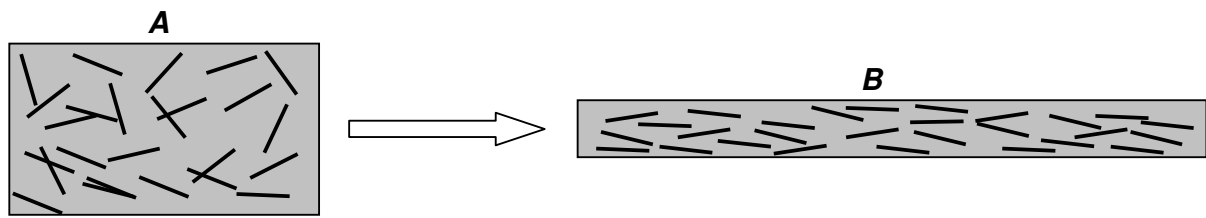


Figure 1 : Principe de texturation des plaquettes de la phase Bi2223 par frittage-forgeage.

A : pastille frittée, B : disque texturé.

B. II. Appareillage

Le dispositif de frittage-forgeage (Figure 2) est constitué d'un four à régulateur électronique de la température ($T_{\max} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) réalisé par la société AET Technologie (Meylan 38) et d'une presse uniaxiale pneumatique d'une capacité maximale de 5 tonnes, également à régulation électronique de pression.

Le four est composé de deux demi-coquilles articulées et liées par un de leur côté, possédant chacune une résistance chauffante en super Kanthal. Ces deux demi-coquilles forment une cavité cylindrique ouverte au-dessus pour permettre le passage du poinçon de la presse, (relayé jusqu'à l'échantillon par un piston en inconel) et également au-dessous pour contraindre la contrainte par un piston en inconel.

L'échantillon (sous forme de pastille) est placé au milieu de la cavité du four entre les deux pistons en inconel, mais est séparé de ces derniers de chaque côté par une feuille d'argent (Goodfellow, 99.95 %, épaisseur = 0.125 mm), de la poudre d'alumine ($\varnothing=63\text{ }\mu\text{m}$) et un disque d'alumine dense. Ces précautions sur l'environnement de l'échantillon sont nécessaires afin d'éviter la contamination et le collage de la pastille sur les disques d'alumine ou sur les pistons en inconel. La séparation des deux feuilles d'argent et de l'échantillon texturé se fait avec délicatesse par un décollement souple et lent en torsion.

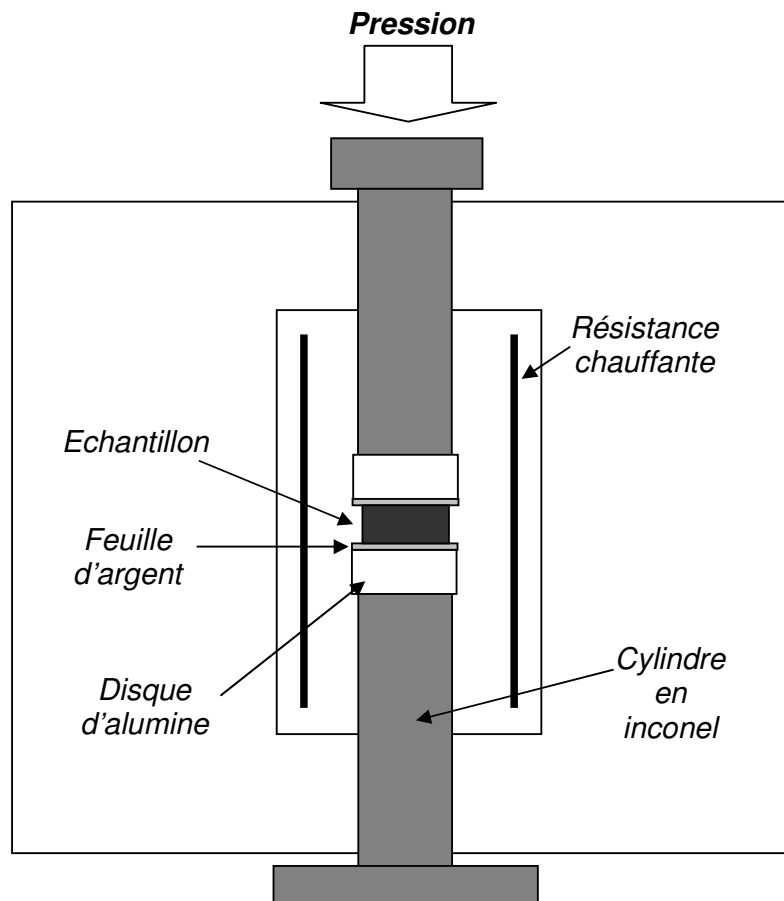


Figure 2 : Dispositif expérimental de frittage-forgeage

B. III. Paramètres de frittage-forgeage

La texturation par frittage-forgeage est contrôlée par la température et la pression uniaxiale appliquée, ainsi que leurs temps de maintien. La charge est seulement appliquée lorsque la température retenue est atteinte, afin d'éviter une mauvaise texturation des grains à froid par manque de phase liquide qui empêcherait un bon glissement et une bonne orientation des grains les uns par rapport aux autres. Cette charge est ensuite retirée avant la fin du palier de température pour éviter la formation de micro-fissures dans le matériau qu'occasionnerait la remontée brutale du piston à froid.

Sur la figure 3, on peut observer l'évolution de l'écrasement (déformation) de la pastille durant le forgeage, ainsi que les cycles de pression et de température correspondants. Cette réduction en épaisseur de la pastille (~90%) est évidemment accompagnée d'une augmentation de la densité apparente relative de l'échantillon qui atteint des valeurs supérieures à 0.9.

Ce traitement thermo-mécanique correspond à ceux employés pendant les différentes synthèses des échantillons. Les vitesses de montée et de descente des rampes n'ont jamais été modifiées. Seuls les températures, pressions et temps de palier ont été optimisés.

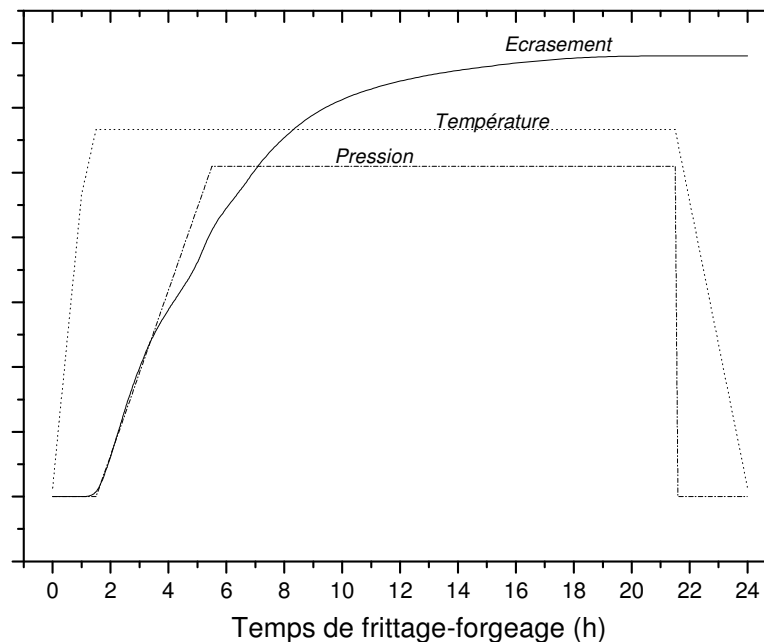


Figure 3 : Ecrasement de la pastille en fonction de la pression et de la température pendant un cycle de 20 h de frittage-forgeage.

B. III. 1. La température de frittage-forgeage

Les études antérieures sur la technique de frittage-forgeage ont été réalisées avec des températures allant de 790°C [15], à 861°C [14], certains auteurs utilisant même des paliers courts à 885°C [18, 19]. Cependant, la plupart des travaux utilisent des températures n'excédant pas 855°C [16, 20, 22, 23]. L'utilisation d'une température de frittage-forgeage plus élevée entraîne progressivement l'apparition de la phase secondaire $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ [24] néfaste pour les propriétés de transport. De plus, dans le cas de notre étude, des essais à des températures supérieures à 850°C ont entraîné une fusion trop importante de la phase Bi2223, ceci conduisant à un échantillon très mal texturé. D'ailleurs, la récupération du disque forgé dans ces conditions est très délicate. Les feuilles d'argent sont collées à l'échantillon qui est très fin, et le décollement du disque entraîne donc des dommages au sein du matériau.

En revanche, avec une température de frittage-forgeage plus faible, 830°C, Garnier et al. [25] ont montré que l'orientation des plaquettes en surface du disque n'est pas de bonne qualité. Les grains ne sont pas bien connectés les uns avec les autres, et nous obtenons une faible texture de la phase Bi2223. Ce point sera d'ailleurs discuté dans les chapitres suivants.

Il semblerait donc que l'optimum de température se situe entre 835°C et 850°C.

B. III. 2. Pression de frittage-forgeage.

La contrainte optimale la plus largement citée dans la littérature est située autour de 10 MPa [18, 19, 20, 22, 24, 26]. En effet, une charge plus faible, par exemple 5 MPa, ne permet pas d'obtenir une bonne texture (figure 4a). Un faible alignement des plaquettes et une porosité importante de l'échantillon sont alors observés.

En revanche, l'application d'une charge trop importante provoque une expulsion de matière beaucoup trop grande et soude fortement l'échantillon avec les feuilles d'argent. Le disque texturé est alors très fin ($e < 0.1\text{ mm}$) et n'est plus dissociable des feuilles d'argent sans qu'il soit cassé. Nous avons donc retenu une contrainte maximale d'environ 10 MPa pour texturer nos échantillons par frittage-forgeage. En considérant une pastille initiale de diamètre $\phi = 16\text{ mm}$, la lente rampe de montée en pression (4 heures) pour atteindre le palier de pression, correspondant à une charge de 600 Kg, permet que la contrainte subie par l'échantillon ne dépasse pas 10 MPa [27]. En effet, la déformation de la pastille initiale, qui engendre une augmentation de son diamètre lors de la montée en charge, permet de maintenir une contrainte sensiblement constante tout au long du cycle de frittage-forgeage.

La texturation des plaquettes de la phase Bi2223 est alors élevée et l'échantillon est bien densifié (figure 4b).

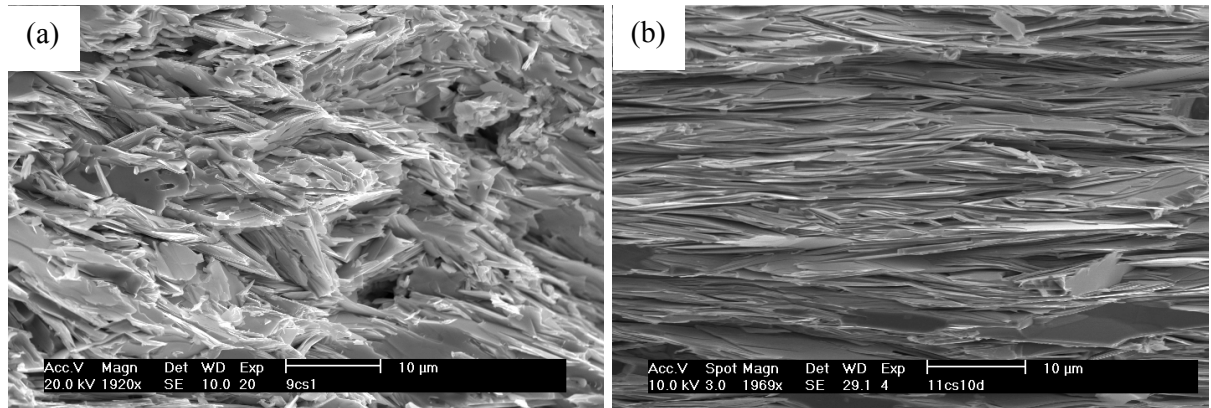


Figure 4 : Micrographies SEM d'échantillons texturés par frittage-forgeage, (a) : sous une faible contrainte (5 MPa), (b) : sous une contrainte optimale (10 MPa)

B. III. 3. Caractéristiques de l'échantillon cru

Une étude a porté sur l'optimisation des dimensions de la pastille « souche » utilisée pour le cycle de texturation.

En effet, nos premiers essais sur des pastilles de diamètre $\phi=16$ mm et d'épaisseur $e=5$ mm ont donné des disques texturés assez inhomogènes. La pastille étant placée entre deux disques d'alumine de diamètre $\phi=30$ mm (figure 5a), la poudre s'étale sur une grande surface pour permettre un bon alignement des grains. La migration de la poudre est alors non uniforme pendant le frittage-forgeage et le disque final texturé de diamètre $\phi \approx 30$ mm présente une surface avec de fortes irrégularités et notamment au niveau de l'emplacement initial de la pastille. D'un point de vue microstructure, on observe clairement des zones présentant un mauvais alignement des grains.

Le fluage a été amélioré par l'utilisation de pastilles de diamètre $\phi = 25$ mm et d'épaisseur $e = 2$ mm (figure 5b). La surface d'étalement de la poudre est considérablement réduite et permet d'obtenir un disque d'épaisseur uniforme et donc mieux texturé. Les dimensions finales du disque sont les mêmes que précédemment pour un même cycle de température et de pression.

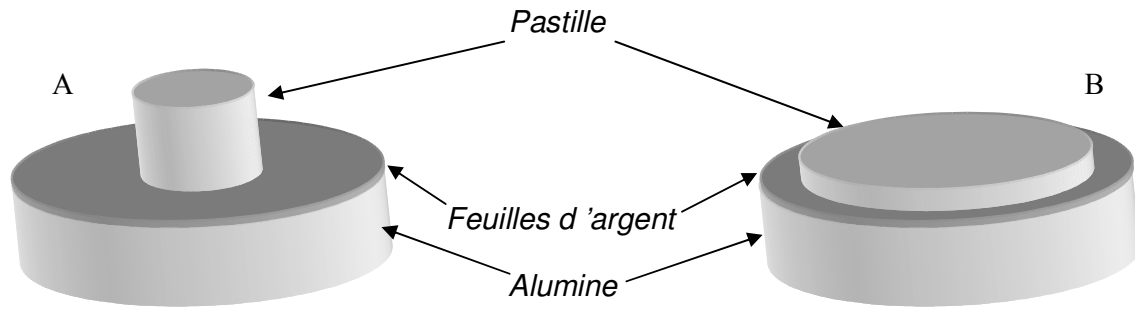


Figure 5 : schémas représentant le placement des pastilles entre les disques d'alumine.

A : $\phi = 16 \text{ mm}$, $e = 5 \text{ mm}$

B : $\phi = 25 \text{ mm}$, $e = 2 \text{ mm}$

L'obtention de domaines texturés « propres » a permis d'entreprendre de nombreuses expériences en vue d'augmenter les densités de courant critique qui seront décrites dans les chapitres suivants. Cependant, pour mieux comprendre les facteurs qui influencent les propriétés finales du matériau, il est important de corréler les propriétés magnétiques et de transport aux analyses microstructurales et de texture.

Une analyse de texture cohérente est donc primordiale afin de démontrer clairement l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés finales du matériau.

C. Analyse de texture

Dans ce paragraphe, un état de l'art en terme d'analyse de texture par diffraction de rayons X est discuté. Il permettra notamment :

- de comprendre pourquoi les mesures « conventionnelles » de diffraction, telles que θ - 2θ ou « ω -scans », ne sont pas adaptées pour fournir des informations quantitatives sur la texture, et sont même insuffisantes pour donner un aspect qualitatif,
- d'expliquer les méthodes retenues pour quantifier la texture dans le cadre de notre étude,
- de justifier parallèlement pourquoi il est impératif de normaliser les intensités mesurées en distribution d'orientation.

C. I. Limitations des diagrammes classiques

C. I. 1. Diagrammes θ - 2θ

La figure 6 représente un schéma du dispositif de diffraction utilisé généralement pour l'analyse de poudre. Le détecteur est placé à un angle 2θ du faisceau incident, lui-même à un angle θ du plan de l'échantillon. En utilisant cette méthode de mesure, les plans cristallographiques sont successivement placés en condition de diffraction.

Cependant, si les diagrammes θ - 2θ révèlent les pics de diffraction sur une large gamme de plans $d_{hk\ell}$, ils prouvent seulement que ces plans $(hk\ell)$ sont parallèles à la surface de l'échantillon (de normale $\mathbf{n}$).

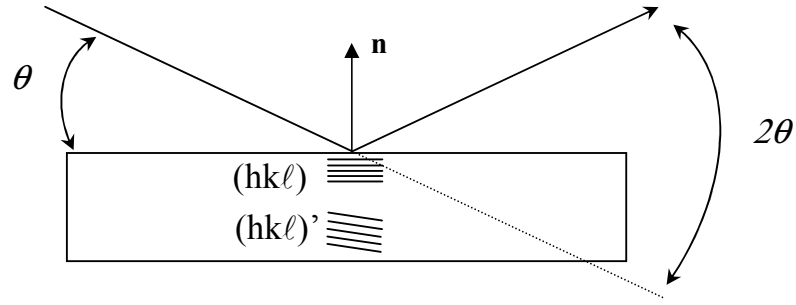


Figure 6 : Schéma d'une expérience de diffraction utilisant la géométrie θ - 2θ .

Il est donc totalement impossible de déterminer la texture d'un échantillon à partir d'une mesure θ - 2θ . Imaginez une texture correspondant à une famille de plans $(hk\ell)'$ bien précise (figure 6) dont leur normale est inclinée par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. L'analyse ne permettra en aucun cas d'observer cette texture.

Il doit être aussi mentionné qu'une approche semi-quantitative de diagrammes θ - 2θ a été développée dans le but de quantifier les textures. Le rapport relatif des intensités intégrées de différents pics peut procurer des informations sur la texture. Par exemple, F. K. Lotgering [28] trouve un facteur quantitatif, $L_{hk\ell}$, pour estimer la force de la texture dans un matériau donné. Ce facteur est défini par :

$$L_{hk\ell} = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

Où les facteurs P sont calculés à partir de diagrammes θ - 2θ , par le rapport de la somme des intensités spécifiques $I(hk\ell)_i$ (toutes les $I(00\ell)$ par exemple) sur la somme de toutes les intensités mesurées sur la gamme $\Delta(2\theta)$.

$$P = \frac{\sum I(00\ell)}{\sum I(hk\ell)}$$

Avec P calculé pour un échantillon texturé et P_0 pour un échantillon sans orientation préférentielle. P varie de P_0 pour une poudre à 1 pour un échantillon idéalement orienté, et $L_{hk\ell}$ varie de 0 pour une poudre parfaite à 1 pour un échantillon complètement orienté.

Cependant, si ce facteur est en quelque sorte lié à la force de la texture, il est spécifique à un seul réseau de plans. Si deux textures ou plus sont présentes en même temps, deux facteurs doivent être calculés, avec *a priori* pas de relation claire entre eux.

C. 1. 2. Diagrammes asymétriques

De tels diagrammes sont mesurés avec la même configuration que précédemment mais avec l'échantillon tourné d'un certain angle par rapport à sa position d'origine (figure 7). Le diffractogramme obtenu est similaire à ceux obtenus en configuration θ - 2θ si on oublie les corrections liées aux changements d'absorption et de volume. Cette technique permet d'analyser seulement les plans $(hk\ell)'$ qui sont inclinés d'un angle $(\omega - \theta)$ par rapport au plan de l'échantillon et la texture est seulement mesurée qualitativement.

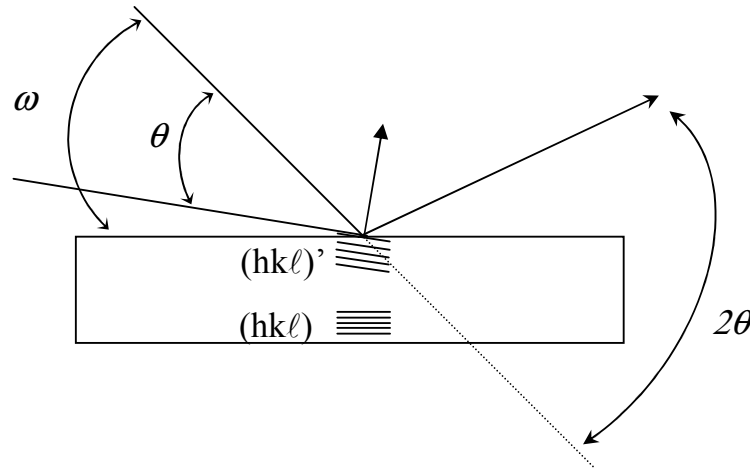


Figure 7 : Mesure en configuration asymétrique

C. I. 3. « ω -scans » ou « rocking curves »

Cette technique de mesure est souvent utilisée pour connaître la distribution d'orientation des plans à la surface de l'échantillon. Pour une position fixée θ - 2θ , les plans positionnés à différents angles (ω - θ) sont mis en condition de diffraction en faisant varier ω .

La configuration « ω -scans » peut être utilisée pour mesurer quantitativement la texture, à condition d'ajouter un autre axe de rotation. L'utilisation conjuguée de ω et d'une rotation autour de **n** a été tout d'abord expérimentée par Field et Merchant [29]. Cette méthode souffre cependant de limites de mesure.

Dans le cas de notre étude sur des matériaux polycristallins texturés par frittage-forgeage, il est impossible d'utiliser ce type de diagrammes. En effet, les valeurs de distribution d'orientation (FWHM) sont de l'ordre de 20° et les pics les plus intenses correspondant aux plans (00 ℓ) ont des angles de Bragg inférieurs à 18° .

Par exemple, étudions le pic (00 $\bar{1}0$) de la phase Bi2223 positionné à $\theta = 11.95^\circ$ (Figure 8). Afin de mettre en condition de diffraction le plan qui fait un angle de $\omega = -20^\circ$ avec la surface de l'échantillon, il est nécessaire de tourner l'échantillon de 20° , c'est à dire $\omega = 11.95 + 20 = 31.95^\circ$. Or le détecteur se situe à une position $2\theta = 23.9^\circ$. Le faisceau diffracté est donc totalement absorbé par l'échantillon.

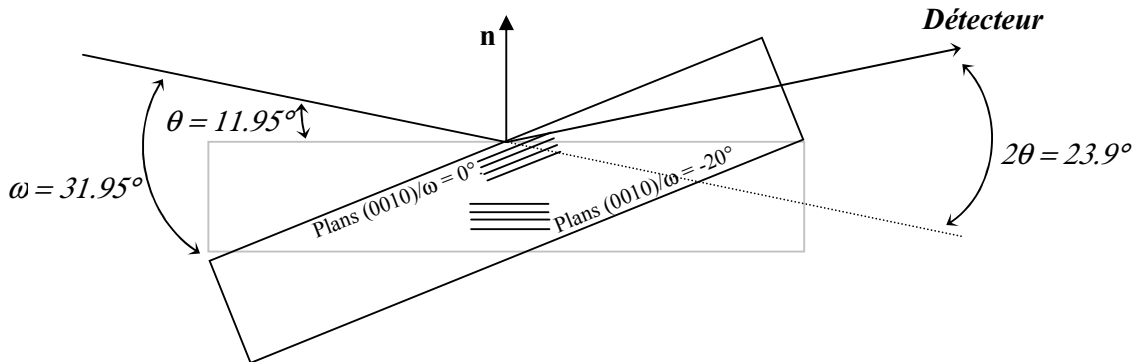


Figure 8 : Configuration ω -scans (rocking curves)

Considérons maintenant une distribution d'orientation de cristallites qui n'est pas symétrique autour de **n** (figure 9), composée, par exemple, de deux orientations dont leur FWHM est égale à 0.1° . La première possède son axe c_1 parallèle à **n** et la deuxième a son axe

c_2 incliné d'un angle χ par rapport à $\mathbf{n}$ et d'un angle φ par rapport au plan de diffraction. Mesurée dans la configuration de la figure 9, une « rocking curve » des plans (00ℓ) mettra seulement en évidence l'orientation C_1 , la seule ayant les plans (00ℓ) perpendiculaires au plan de diffraction. La composante C_2 ne pourra être observée qu'en tournant l'échantillon d'un angle φ autour de $\mathbf{n}$ avant la mesure (Figure 10).

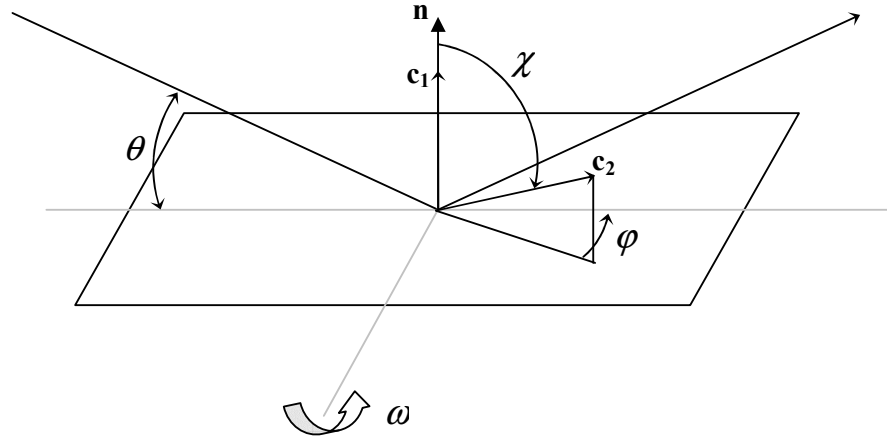


Figure 9 : Deux orientations différentes représentées par leurs axes c_1 et c_2 .

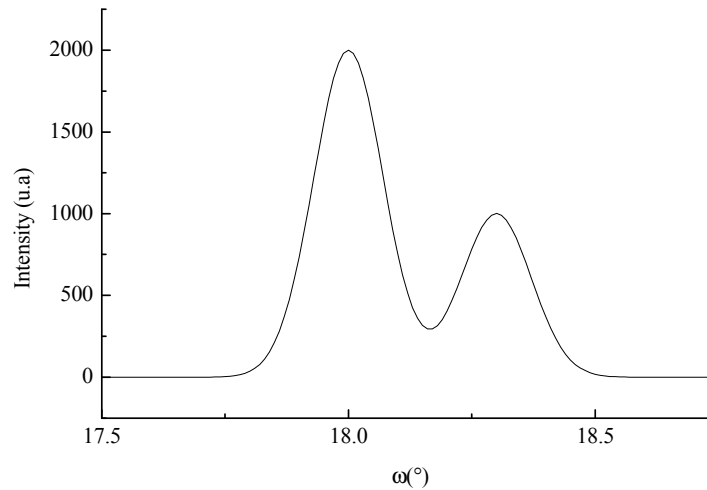


Figure 10 : « Rocking Curve » représentant les deux orientations C_1 et C_2 , après une rotation d'angle φ de l'échantillon autour de l'axe $\mathbf{n}$.

A travers ce paragraphe, il apparaît très clairement que les diagrammes « ω -scans » peuvent révéler la texture d'un échantillon dans les limites d'absorption discutées ci-dessus,

mais aussi et surtout si plusieurs de ses diagrammes sont mesurés à différentes orientations φ de l'échantillon. C'est exactement le but de l'analyse de texture.

C. II. Choix de la technique d'analyse

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix de la technique d'analyse dépend fortement de la nature du matériau (la distribution d'orientation, la symétrie de la texture,...).

Pour mieux juger de la qualité de la texture d'un matériau, il convient donc de définir « proprement » la procédure d'analyse à suivre afin d'extraire des informations précises sur la texture.

Les diagrammes θ - 2θ et asymétriques sont intéressants pour fournir des renseignements basiques sur une éventuelle texture mais sont totalement insuffisants pour la quantifier.

Les diagrammes « ω -scans », combinés à une autre rotation, peuvent se révéler utiles mais sont principalement employés dans le cas de l'analyse de monocristaux, en raison des limites induites par la configuration géométrique de l'analyse.

Par conséquence, la méthode la plus adaptée pour observer la désorientation des cristallites et donc des plans (00ℓ) consiste à tourner l'échantillon, non pas d'un angle ω , mais d'un angle χ (figure 9). De cette façon, aucune contrainte géométrique ne perturbe la mesure, hormis les problèmes de défocalisation. Cette rotation de χ doit normalement être combinée à une rotation φ afin de mettre en condition de diffraction tous les plans ($hk\ell$). Il est alors possible de représenter des figures de pôles sur plusieurs familles de plans ($hk\ell$) non parallèles.

Une figure de pôle traduit, par une projection stéréographique (figure 11), la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan cristallographique spécifique. La densité des pôles est schématisée par des lignes de niveau, lieu des points de surface de la sphère où la densité de pôles atteint des valeurs données.

Les figures de pôles ne sont qu'une représentation de la texture et doivent être correctement exploitées afin de permettre une analyse quantitative de la répartition dans l'espace des plans ($hk\ell$).

Ceci fait l'objet du paragraphe suivant où la procédure expérimentale choisie pour analyser la texture de nos échantillons est présentée.

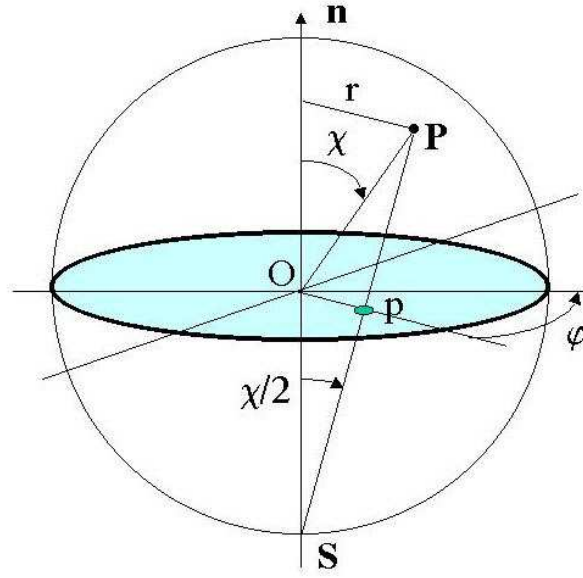


Figure 11 : Projection stéréographique du pôle $P(\chi, \varphi)$ en un point $p(\chi, \varphi)$ sur le plan de l'échantillon, φ étant conservé par projection. Le bord de la figure de pôle ($\chi = 90^\circ$) est en gras.

C. III. Procédure expérimentale

Les mesures ont été effectuées sur un goniomètre 4-cercles de marque Philips (X'Pert) avec une géométrie Bragg-Brentano. Le plan incident des rayons X est positionné parallèlement à l'axe cylindrique des échantillons (figure 12).

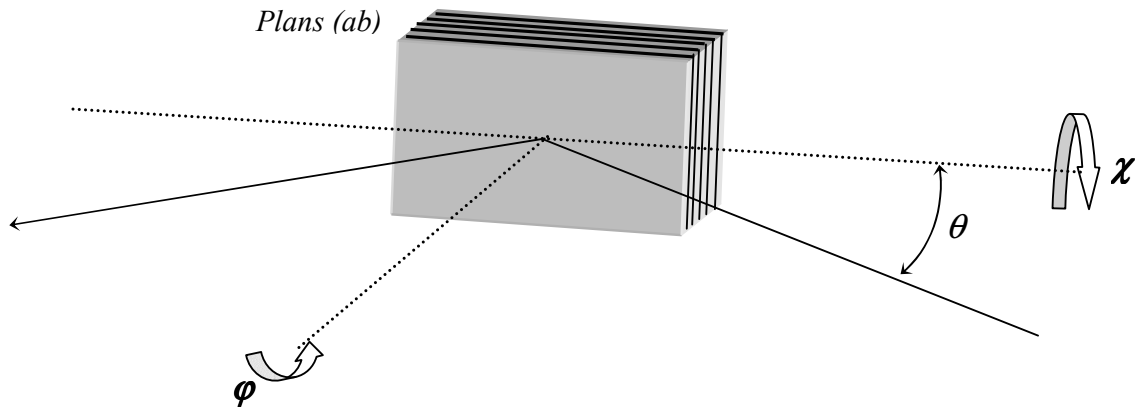


Figure 12 : Configuration géométrique de l'analyse sur le goniomètre 4-cercles.

Une première figure de pôles a été opérée sur la réflexion (119) de la phase Bi2223 afin de déterminer la symétrie de la texture (figure 13). Comme prévu dans le cas des

matériaux déformés par une pression uniaxiale (sans croissance ultérieure), un axe de symétrie C_∞ aligné avec l'axe cylindrique est détecté. Cette texture de fibre, caractéristique de ces matériaux, a aussi été mise en évidence par Wenk et al. [30] sur des rubans Bi2223.

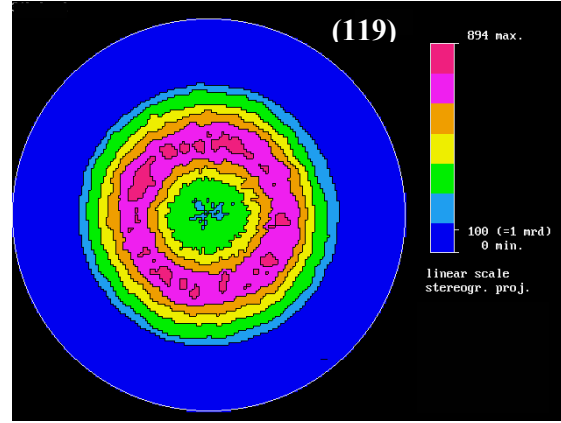


Figure 13 : Figure de pôles (119) de la phase Bi2223.

Cette symétrie de texture a permis de s'affranchir d'une rotation d'angle azimutal (ϕ) et donc de diminuer considérablement les temps d'acquisition.

Afin de déterminer la distribution d'orientation des plans (00ℓ) , nous avons mesuré les diagrammes θ - 2θ de 21.5° à 25.5° (pas de 0.02°) afin de recouvrir les réflexions 008 et 0010 des phases Bi2212 et Bi2223 respectivement. Ces diagrammes θ - 2θ sont évidemment combinés à une rotation de basculement (χ) de 0 à 90° (pas de 5°) pour mettre en condition de diffraction tous les plans (00ℓ) désorientés par rapport à la surface de l'échantillon. Une rotation ϕ (0 à 360°) pour chaque position en θ et une vibration du support de l'échantillon de ± 1 mm sont combinées de telle sorte que le nombre de cristallites irradiées soit statistiquement suffisant (environ 30 000 grains sont analysés dans ces conditions).

Les fentes incidentes ont été réglées à $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ de façon à ce que la surface d'impact du faisceau ne déborde pas de la surface de l'échantillon, quelle que soit la position en χ . Ceci est primordial pour le calcul des densités de distribution des orientations cristallines, développé dans la suite de ce paragraphe.

Les profils des deux pics obtenus sur les diagrammes (figure 14) sont déconvolués grâce à une enveloppe « Pseudo-Voigt » pour chaque position en χ . On note toutefois un problème de recouvrement entre les deux pics. Ce phénomène, qui perturbe peu la mesure, sera abordé dans le chapitre V (B.III.2.a). Les intensités intégrées des deux phases cristallines

sont utilisées pour reconstruire les « χ -scans » qui représentent la dispersion des plans (00ℓ) des cristallites.

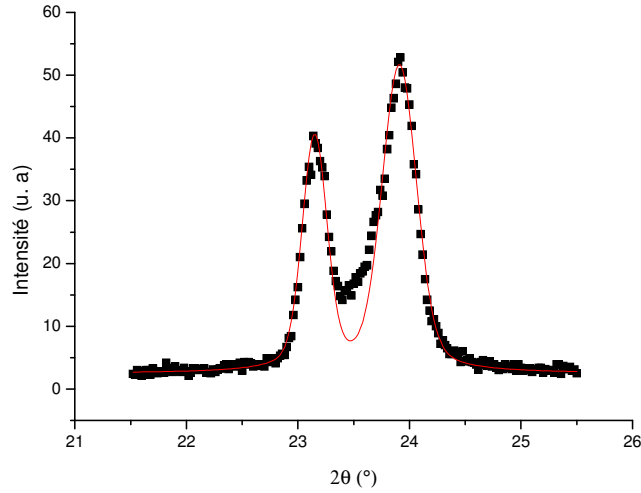


Figure 14 : Profil des deux pics de diffraction 008 (Bi2212) et 0010 (Bi2223) à $\chi = 0^\circ$.

Cependant, il est nécessaire de normaliser les intensités en densités d'orientation. En effet, la diffraction dépend de la densité du matériau (porosité, densité de la phase dans un matériau polyphasé...), du taux de cristallinité, de l'épaisseur (films minces, massifs...), des domaines de diffraction (différents plans diffractent avec des intensités différentes), de la taille des particules, des états de contrainte... Il devient rapidement impossible de comparer les distributions d'orientation entre plusieurs échantillons à partir des intensités mesurées. Il est alors impératif de normaliser ces intensités en densités de distribution.

Considérons un échantillon de référence sans texture marquée, pour lequel la densité est par définition égale à 1 quelque soit l'orientation (χ, φ). Si l'on connaît l'intensité, notée $I_{hk\ell}^r$, diffractée par cet échantillon, il est alors facile de calculer les valeurs des densités $D_{hk\ell}(\chi, \varphi)$ à partir des intensités mesurées $I_{hk\ell}(\chi, \varphi)$:

$$D_{hk\ell}(\chi, \varphi) = \frac{I_{hk\ell}(\chi, \varphi)}{I_{hk\ell}^r} \quad (1)$$

L'unité de densité est le multiple de la distribution aléatoire ou mrd (Multiple of Random Distribution).

Le calcul de $I_{hk\ell}^r$ introduit par J. R. Holland [31] consiste en une sommation des intensités $I_{hk\ell}(\chi, \varphi)$ mesurées. On obtient ainsi l'intensité diffractée par les plans $(hk\ell)$ de toutes les cristallites irradiées. La division de cette intensité totale par le nombre de points ayant servi à la sommation fournit $I_{hk\ell}^r(2)$, soit :

$$I_{hk\ell}^r = \frac{\sum_{\chi\varphi} I_{hk\ell}(\chi, \varphi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi \cdot d\varphi}{\sum_{\chi\varphi} \sin \chi \cdot d\chi \cdot d\varphi} \quad (2)$$

L'équation suivante (3) est caractéristique de notre étude. La texture de fibre nous évite en effet une rotation en φ .

$$I_{hk\ell}^r = \frac{\sum_{\chi} I_{hk\ell}(\chi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi}{\sum_{\chi} \sin \chi \cdot d\chi} \quad (3)$$

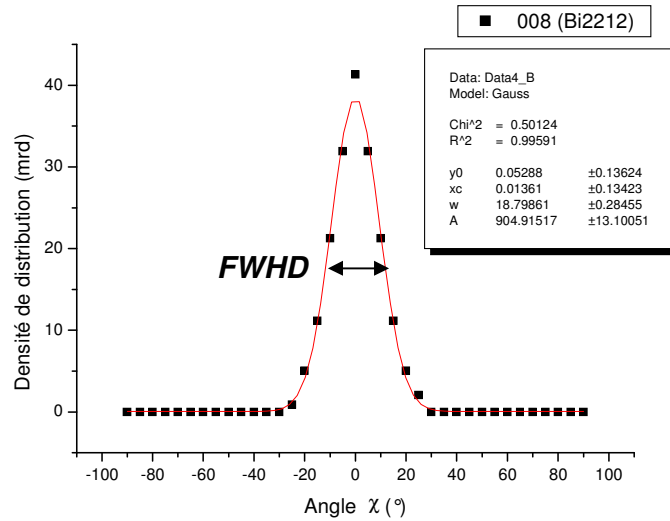
Tableau 1 : Tableau récapitulatif pour le calcul de l'intensité normalisée appelée aussi densité de distribution. Ici, pour la réflexion 008-(Bi2212).

A	B	D	E	F	G
χ	$I(008)-2212$	$\sin \chi$	$\text{col}(B) \cdot \text{col}(D)$	$\text{col}(E) / \text{col}(D)$	$\text{col}(B) / 0.29994$ $D(008)-2212$
0	12.39	0	0	--	41.30826
5	9.57	0.08716	0.83408	--	31.90638
10	6.38	0.17365	1.10788	--	21.27092
15	3.34	0.25882	0.86446	--	11.13556
20	1.51	0.34202	0.51645	--	5.03434
25	0.62	0.42262	0.26202	--	2.06708
30	0	0.5	0	--	0
35	0	0.57358	0	--	0
40	0	0.64279	0	--	0
45	0	0.70711	0	--	0
50	0	0.76604	0	--	0
55	0	0.81915	0	--	0
60	0	0.86603	0	--	0
65	0	0.90631	0	--	0
70	0	0.93969	0	--	0
75	0	0.96593	0	--	0
80	0	0.98481	0	--	0
85	0	0.99619	0	--	0
90	0	1	0	--	0
--	--				
		$\Sigma \text{col}(D) = 11.95188$	$\Sigma = 3.58489$	0.29994	--

La tableau 1 montre les différentes étapes de calcul pour déterminer les densités de distribution à partir des intensités intégrées du pic 008 (Bi2212), pour $\chi=0$ à 90° .

Ces densités de distribution sont alors fittées par l'intermédiaire d'une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur de la distribution d'orientation (FWHD) permet de donner une appréciation quantitative de la dispersion des cristallites (Figure 15).

Figure 15 : Densités de distribution de l'axe c de la phase Bi2212 en fonction de χ .



Les pourcentages volumiques des phases Bi2212 et Bi2223 sont estimés respectivement à partir des figures de pôles (008) et (0010), elles-mêmes recalculées à partir des mesures de densité de distribution. La figure 16 représente la figure de pôle (008)-Bi2212. Le profil est intégré afin de sommer toutes les réflexions pour toutes les orientations de l'échantillon. Les pourcentages volumiques sont alors calculés à partir de ces intensités intégrées et des facteurs de structure des deux phases cristallines.

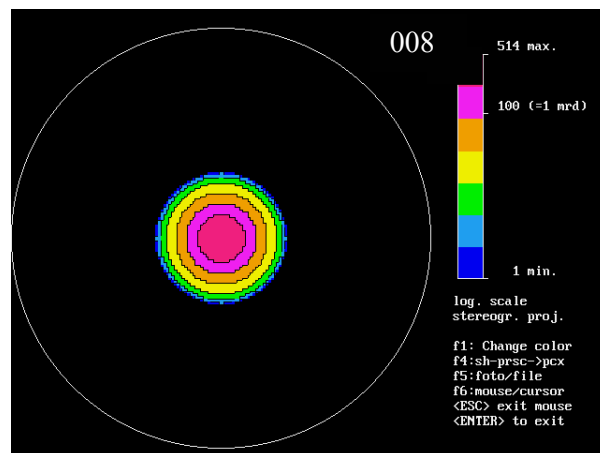


Figure 16 : Figure de pôles (008)-Bi2212 recalculée à partir des densités de distribution.

C. I.V. Analyse combinée par diffraction de rayonnements

La méthode d'analyse de texture présentée précédemment permet de statuer clairement sur les densités de distribution d'orientation dans les disques texturés de Bi2223. Le chapitre IV mettra en évidence l'utilité d'une telle analyse pour corrélérer les propriétés supraconductrices, les pourcentages de phase, la microstructure et la texture.

Cependant, cette acquisition « manuelle » des densités de distribution est insuffisante pour caractériser entièrement la texture du matériau. Nous nous sommes ainsi attachés à une analyse globale de la texture (chapitre V) qui, à notre connaissance, n'a pas été utilisée sur les composés polycristallins texturés de Bi2223. Pour ce faire, il est indispensable d'acquérir une multitude de figures de pôles caractéristiques de différents plans cristallographiques et de reconstruire à partir de celles-ci la Fonction de Distribution d'Orientation des Cristallites (FDOC) qui définit la texture du matériau. Nous reviendrons à la définition de cette fonction dans la suite du paragraphe.

Pour pouvoir enregistrer le maximum de figures de pôles, il est nécessaire de balayer une large gamme d'angle 2θ pour des positions en χ allant de 0 à 90°. L'utilisation précédente d'un détecteur ponctuel est ici impossible. Par exemple, pour balayer une zone de 10 à 60° en 2θ , et pour neuf angles de tilt ($\chi=0$ à 40°) il faudrait compter 23 jours de temps d'acquisition. L'emploi d'un tel diffractomètre n'est donc pas envisageable.

La solution à ce problème est l'utilisation d'un détecteur courbe (Figure 17) qui réduit considérablement le temps d'acquisition. Il faut compter environ 4h pour effectuer la même analyse. La figure 18 montre les diffractogrammes X (2θ) enregistrés pour différentes positions en χ (0 à 65°).

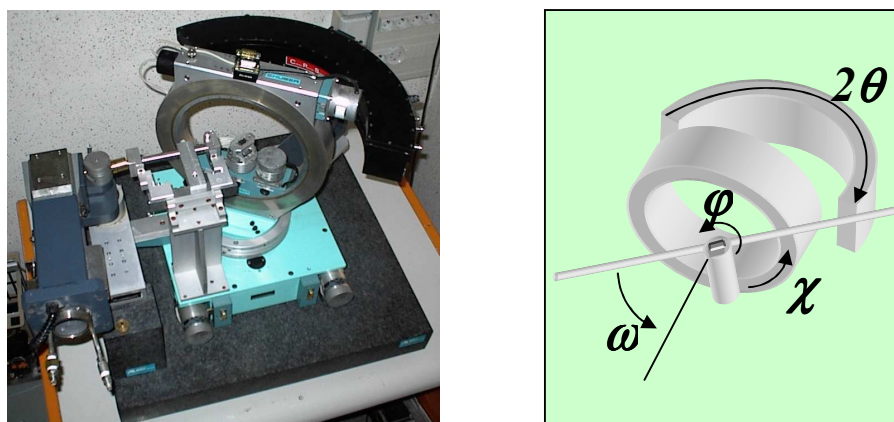


Figure 17 : (a) Photographie représentant le goniomètre avec détecteur courbe (INEL), (b) schéma illustratif des angles de rotation.

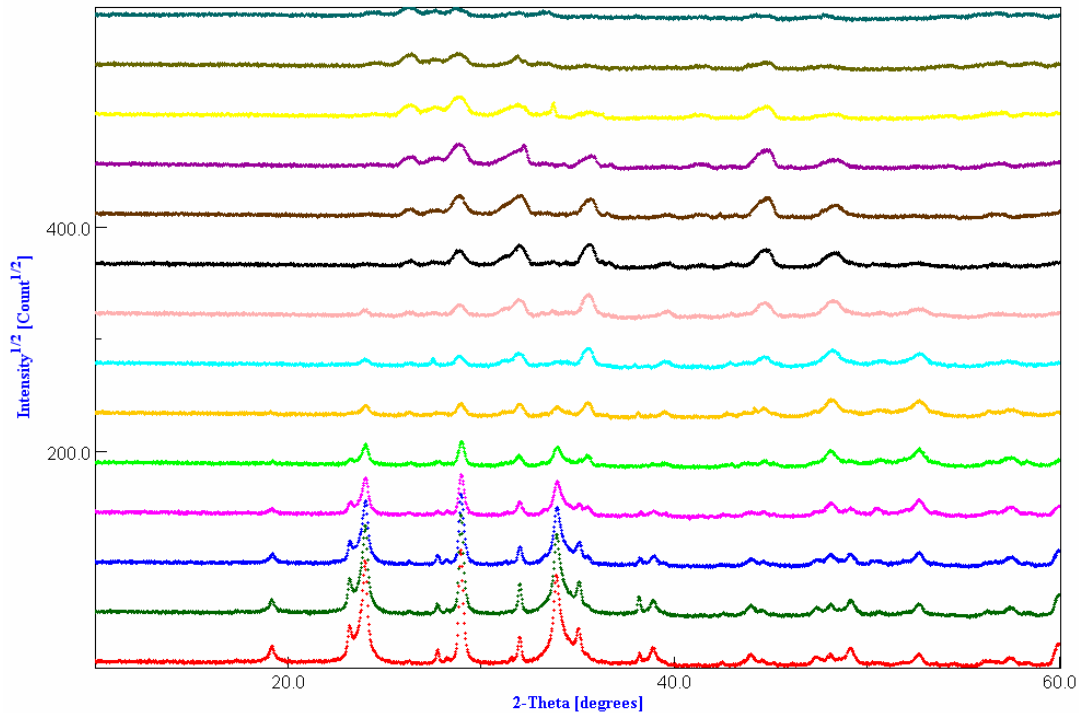


Figure 18 : Diffractogrammes $X(2\theta)$ pour différentes positions en χ (0 à 65°).

L'analyse d'un tel système n'est pas chose facile et pose plusieurs dilemmes.

- 1) Une analyse quantitative de la texture est indispensable pour pouvoir comprendre les diagrammes de diffraction et donc connaître la structure réelle de l'échantillon, cependant, sans connaissance exacte de la structure, l'analyse de texture est délicate.
- 2) Le matériau est composé de plusieurs phases donnant des pics de diffraction qui se recouvrent. L'analyse quantitative de phase se fait alors par déconvolution, mais doit prendre en compte les orientations préférentielles et évidemment la structure de chaque phase.
- 3) L'interprétation de ces données reste aussi dépendante des effets microstructuraux éventuellement présents dans le matériau: tailles des cristallites (isotropes ou anisotropes), défauts cristallins (ponctuels, linéaires, planaires ou volumiques), variations de compositions et microdéformations.

A travers ces trois exemples, il paraît très clair que la texture, la structure ou la microstructure ne peuvent être traitées de façon indépendante. Ainsi, pour pouvoir estimer les nombreux paramètres liés à ces trois caractéristiques, il est impératif d'analyser les données de manière combinée. Cette approche, qui a prit progressivement le nom "d'analyse

combinée", est notamment développée dans le programme MAUD [32] qui incorpore les formalismes suivants:

- WIMV et maximum d'entropie: Analyse quantitative de texture
- Rietveld : Analyse de structure, Phase, Microstructure
- Warren-Averbach (Fourier): microdéplacements et tailles de cristallites
- Popa: tailles de cristallites anisotropes
- Le Bail: extraction des pics de diffraction
- $\text{Sin}^2\Psi$ et SDF: contraintes résiduelles

Tous ces formalismes sont implémentés de manière à jouer les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un affinement global. Par exemple, un premier cycle d'affinement de Rietveld est effectué de façon cyclique sur un ensemble de diagrammes de diffraction mesurés dans des orientations différentes, puis les intensités extraites pour un affinement de texture, le résultat servant à corriger les intensités diffractées pour un nouvel affinement de Rietveld etc. La figure 19 montre l'interdépendance des paramètres et formalismes tels qu'ils sont implémentés dans MAUD.

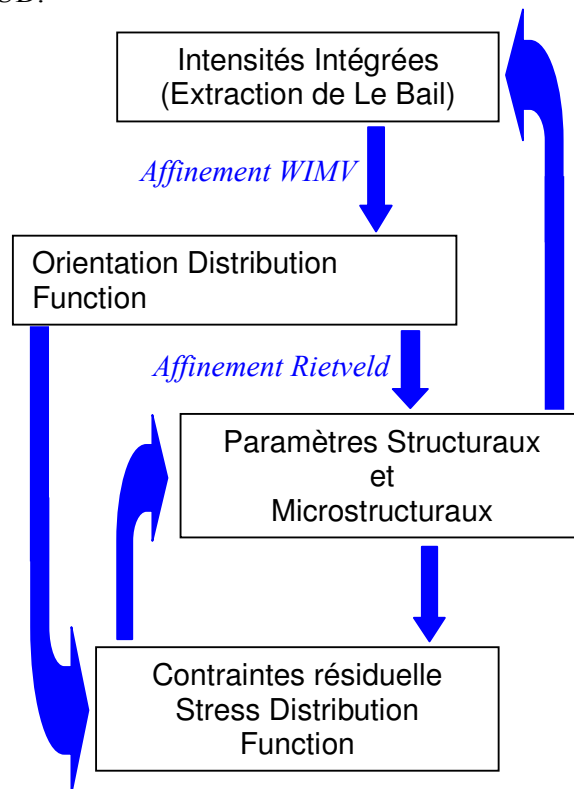


Figure 19 : Interdépendance des paramètres et formalismes tels qu'ils sont implémentés dans MAUD.

L'influence des contraintes résiduelles dans nos matériaux est négligeable et n'a donc pas été traitée.

En revanche, je vais plus particulièrement revenir sur les deux premiers formalismes (WIMV et Rietveld) qui m'ont permis (comme vous le verrez dans le chapitre V) d'extraire les densités de distribution d'orientation, les paramètres de maille, les pourcentages de phases et les tailles de cristallites.

Formalisme Rietveld [33]:

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement structural basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction. Pour mesurer l'intensité des pics de diffraction et remonter à la structure du composé, il faut d'abord être capable de modéliser le profil de toutes les réflexions du diagramme. Pour cela, on considère que le profil provient de la convolution de deux termes. Le premier prend en compte les caractéristiques de l'appareillage et le second celui de l'échantillon.

La fonction de profil définissant l'intensité diffractée au pas i , et provenant du pic de Bragg centré sur le pas k , est de la forme :

$$\Omega_{ik} = A_{ik} [(1-\eta)G_{ik} + \eta L_{ik}]$$

avec la composante Gaussienne :

$$G_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2} \right]$$

et la composante lorentzienne :

$$L_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k \cdot \pi} \left[1 + 4 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2} \right]^{-1}$$

$\Delta 2\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k)$, $2\theta_k$: position du barycentre du pic de Bragg et $2\theta_i$: position du $i^{\text{ème}}$ pas

$$H_k : H_k^2(\theta_k) = U \tan 2\theta_k + V \tan \theta_k + W$$

η : fraction du profil lorentzien ($0 \leq \eta \leq 1$) et A_{ik} : fonction d'asymétrie de la raie

L'intensité calculée y_{ic} pour le pas i doit tenir compte des recouvrements des pics de Bragg. Si I_k est l'intensité intégrée calculée pour un pic de Bragg donné alors y_{ic} s'exprime :

$$y_{ic} = s \cdot \sum_k I_k Q_{ik} + b_i$$

b_i : contribution du fond continu au $i^{\text{ème}}$ pas, s : facteur d'échelle et :

$$I_k = m_k \cdot C_k(\theta) \cdot L_k(\theta) \cdot P_k(\theta) \cdot |F_k(hkl)|^2$$

m_k : multiplicité de la réflexion k

$L_k(\theta)$: correction de Lorentz, $P_k(\theta)$: correction de polarisation.

$F_k(hkl)$: facteur de structure tenant compte de l'agitation thermique

$C_k(\theta)$: correction éventuelle d'éclairement ou d'orientation préférentielle.

Ce dernier paramètre, qui tient compte d'une éventuelle orientation préférentielle doit incorporer la FDOC déterminée en ce qui nous concerne par un affinement de type WIMV.

Formalisme WIMV (de Williams-Imhot-Matthies-Vinel) [34] :

Avant d'expliquer ce formalisme, il est tout d'abord impératif d'introduire la Fonction de Distribution d'Orientations des cristallites $f(g)$. Si l'on considère, pour un volume V d'échantillon, que les cristallites, dont l'orientation est contenue dans un angle solide compris entre g et $g + dg$, occupent un volume $dV(g)$, alors on peut définir la fonction $f(g)$ ainsi :

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg$$

où $dg = \sin(\beta) d\beta d\alpha d\gamma$ est défini par les trois angles d'Euler α, β, γ dans l'espace d'orientation.

Ces trois angles permettent d'amener en coïncidence le système de coordonnées d'un certain cristal K_B avec celui de l'échantillon $K_A = (X, Y, Z)$ ou $(100, 010, 001)$.

La fonction $f(g)$ représente donc la densité volumique de cristallites orientées suivant l'élément dg , c'est-à-dire par unité d'angle solide.

Cette densité est mesurée en m.r.d. (multiple of random distribution) et normalisée à 1 pour un échantillon sans orientation préférentielle. La fonction $f(g)$ peut prendre des valeurs comprises de 0 (absence de cristallites orientées suivant l'élément dg) à l'infini (pour un cristal parfait).

La condition de normalisation de $f(g)$ pour l'espace global d'orientation est défini par :

$$\int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} \int_{\gamma=0}^{2\pi} f(g) dg = 8\pi^2$$

Les données nécessaires pour déterminer cette fonction $f(g)$ sont les figures de pôles, $P_h(y)$ avec $h = \langle hkl \rangle^*$ et $y = (\varphi, \chi)$. Ces figures de pôles déterminent la distribution des normales $\langle hkl \rangle^*$ aux plans cristallographiques $\{hkl\}$ qui diffractent pour des orientations (φ, χ) de l'échantillon dans l'espace du diffractomètre. Pour une figure de pôles, φ et χ varient afin de couvrir toutes les orientations possibles. Cependant, une figure de pôles est seulement la mesure de la distribution d'un seul système de directions $\langle hkl \rangle^*$, une rotation autour de celle-ci ($\tilde{\varphi}$ angle) donnant la même intensité diffractée.

On peut donc établir la relation suivante :

$$\frac{dV(\varphi\chi)}{V} = \frac{1}{4\pi} P_h(\varphi\chi) \sin \chi d\chi d\varphi$$

La normalisation des figures de pôles est similaire à celle opérée en (2) :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{\pi/2} P_h(\varphi\chi) \sin \chi d\chi d\varphi = 4\pi$$

En reprenant les équations (1) et (2), on peut alors obtenir l'équation fondamentale de l'analyse de texture :

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

Pour résoudre ce système d'équation équation, nous avons utilisé une approche itérative (WIMV) []. L'affinement de $f(g)$ est basé sur la relation suivante :

$$f^{n+1}(g) = N \left[\frac{f^n(g) f^0(g)}{\prod_{hkl} (P_h^n(y))^{\frac{1}{I}}} \right]$$

avec I le nombre de figures de pôles mesurées, $f^n(g)$ et $P_h^n(y)$ les valeurs affinées de $f(g)$ et $P_h(y)$ au $i^{\text{ième}}$ pas d'itération. Le nombre N est un facteur de normalisation. Les valeurs $P_h^n(y)$ sont calculées après chaque cycle d'itération.

La meilleure solution trouvée pour $f(g)$ correspond à un minimum des facteurs de reliabilité :

$$\overline{RP}_x = \frac{1}{I} \sum_i \sum_j \frac{|P_{h_i}^{calc}(y_j) - P_{h_i}^{obs}(y_j)|}{P_{h_i}^{obs}(y_j)}$$

j est associé à tous les points expérimentaux y , i varie de 1 à I (nombre de figures de pôles), les termes « obs » et « calc » réfèrent respectivement aux densités observées et recalculées (à partir de $f(g)$). La valeur x est un critère pour apprécier la qualité de l'affinement pour de faibles ou de forts niveaux de densité.

Ces facteurs jugeant de la pertinence de l'affinement de la texture sont évidemment associés aux facteurs de reliabilité de l'affinement Rietveld (basé sur la minimisation par moindres carrés de la somme pondérée des différences d'intensités mesurées (y_i) et des intensités calculées (y_{ci}) pour tous points du diagramme 2θ) :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}} \quad R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

ω_i représente le poids statistique correspondant au $i^{\text{ème}}$ pas, I_k est l'intensité intégrée observée de la $k^{\text{ème}}$ réflexion et I_k^{calc} est l'intensité intégrée calculée de la $k^{\text{ème}}$ réflexion.

Les analyses manuelle (B.III) et combinée (B.IV) de la texture fournissent des données précises sur la qualité de nos échantillons. Aussi, les résultats obtenus doivent impérativement être corrélés avec ceux acquis par d'autres techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage, les mesures magnétiques et électriques...., que le paragraphe suivant décrit.

D. Autres techniques de caractérisation

D. I. Microscopie électronique à balayage

A l'aide d'un microscope électronique à balayage (Philips XL 30), nous avons effectué des caractérisations microstructurales. Les micrographies obtenues ont été faites en électrons secondaires pour des observations concernant la morphologie et la taille des grains, la présence de phases secondaires et, bien sûr, la qualité de la texture des échantillons. Les photos prises en électrons retrodiffusés permettent d'identifier et d'analyser différentes phases.

D. II. Mesure de granulométrie

La répartition granulométrique des poudres a été mesurée à l'aide d'un granulomètre Malvern (MasternSizer) à diffraction laser He-Ne ($\lambda=633$ nm). Il permet de mesurer la proportion volumique de grains de $0.1 \mu\text{m}$ à $600 \mu\text{m}$. Ce n'est qu'une mesure indicative pour les poudres à grains aplatis comme les phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4n+2}$ car le résultat est obtenu par la théorie de diffraction de Mie, en supposant les particules sphériques. Il permet

néanmoins de se rendre compte de la présence d'agglomérats durs (grains non dissociés aux ultra-sons) après broyage.

D. III. Caractérisation de la supraconductivité

D. III. 1. Résistivité

Les mesures ont été effectuées avec un appareil type PPMS Quantum Design® (*Physical Properties Measurements System*). Les mesures de résistance ont été réalisées par la méthode « des 4 points ». Les fils de cuivre, soudés sur les quatre contacts (laque d'argent), assurent la jonction avec le dispositif de mesure. La bobine permet d'appliquer un champ magnétique compris entre 0 T et 7 T. Les mesures peuvent être effectuées en température de 5 à 400K.

La chute brutale de la résistance à zéro à la température de transition est la signature de l'état supraconducteur du matériau. Par ailleurs, la forme de la courbe caractérise le degré de pureté et l'homogénéité de l'échantillon.

Les mesures d'anisotropie résistive ont été effectuées suivant les plans (ab) et l'axe *c*. Compte tenu des faibles épaisseurs des échantillons (0.2 à 1.5 mm), la méthode de Montgomery [35] très utilisée dans la littérature a été appliquée. Cette méthode permet de déterminer la résistivité suivant les deux directions sur le même échantillon.

D. III. 2. Susceptibilité magnétique

Les mesures d'aimantation (avec ou sans champ magnétique appliqué) en fonction de la température permettent d'accéder à la qualité supraconductrice de la céramique par la détermination de sa température critique et de la largeur de transition supraconductrice.

L'appareillage (*Magnétomètre à SQUID Quantum Design®*) permet aussi de tracer des cycles d'hystérésis d'aimantation à température fixe. A partir de ces cycles, en appliquant le modèle de Bean [36] corrigé par Gyorgy et al. [37], on peut déterminer des densités de courant critique J_{cM} dont les valeurs dépendent de la qualité de l'échantillon. Si l'on considère des échantillons supraconducteurs anisotropes ayant la forme d'une plaque (d'épaisseur *e*) et

de dimension $a \times b$ avec $a < b$, la densité de courant critique, lorsque le courant circule dans le plan de la plaque, s'exprime par :

$$J_c \text{ (A/cm}^2\text{)} = \frac{20\Delta M(\text{emu.cm}^{-3})}{a(1-\frac{a}{3b})} \quad a \text{ et } b \text{ en cm}$$

Cette méthode de caractérisation a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre car elle évite les étapes fastidieuses de dépôt des contacts et de soudure des fils nécessaires en transport. Cependant, les valeurs obtenues ne représentent pas toujours les réelles performances des échantillons en transport. Cette technique nous a permis aussi de caractériser la densité de courant critique pour des basses températures (jusqu'à 5K) ce que ne permet pas l'appareillage de mesure en transport.

D. III. 3. Densité de courant critique en transport : J_c

Elle a été mesurée par la méthode des 4 points : 2 contacts extrêmes pour le passage du courant continu I (fils et laque d'argent recuits avec l'échantillon) et 2 contacts intermédiaires pour la mesure de la différence de potentiel V lorsque la céramique transite.

L'installation est composée d'un cryostat à azote liquide avec porte-échantillon entouré d'une bobine supraconductrice à basse température critique générant un champ magnétique variable de 0 à 9 Teslas, d'un générateur de courant continu limité à 100A et d'un nano-voltmètre, le tout piloté par un micro-ordinateur permettant d'acquérir les couples de points (I , V). Il est possible, en pompant sur l'azote du cryostat, d'abaisser sa température de 77 K à 65 K environ, et donc d'effectuer des mesures I - V sous champ magnétique B pour des températures comprises entre ces deux valeurs et suivant deux directions de l'échantillon seulement : $B_{//}$ et $B_{\perp}$. Un critère de transition de $1\mu\text{V/cm}$ a été choisi pour déterminer le courant critique.

Après avoir défini la problématique du sujet et présenté le procédé de texturation et les techniques d'analyse, il reste maintenant à rentrer dans le vif du sujet. Dans le prochain chapitre, les premiers résultats sur la synthèse de la phase Bi2223 et sur la texturation par frittage-forgeage sont ainsi présentés.

Références bibliographiques

- [1] S. Jin, T. M. Tiefel, R. C. Scherwood, R. B. van Dever, M. E. Davis, G. W. Kammoltt, R. A. Fastnacht, *Phys. Rev B* **37** (1987) 7850
- [2] S. Nagaya, *ISTEC J.* **10** (1997) 31
- [3] R. Tournier, E. Beaugnon, O. Belmont, X. Chaud, D. Bourgault, D. Isfort, L. Porcar, P. Tixador, Conférence sur la fabrication et les applications de larges domaines (RE)BaCuO, Morioka, Oct. 1999, *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 886
- [4] C. Leblond, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin, *Physica C* **311** (1999) 211
- [5] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L1856
- [6] H. Ikeda, R. Yoshizaki, K. Yoshikawa, N. Tomita, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **29** (1990) L430
- [7] N. Murayama, Y. Hiramatsu, Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **29** (1990) L875
- [8] A. Tampieri, G. N. Babini, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **30** (1991) L1163
- [9] R. Yoshizaki, H. Ikeda, K. Yoshikawa, N. Tomita, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **29** (1990) L753
- [10] J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, D. Chateigner, R. Tournier, *Physica C* **264** (1996) 325
- [11] J. G. Noudem, J. Beille, E. Beaugnon, D. Bourgault, D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, A. Sulpice, R. Tournier, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 558
- [12] G. S. Grader, H. M. O'Bryan, W. W. Rhodes, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1831
- [13] T. Takenaka, H. Noda, A. Yoneda, K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L1209
- [14] B. M. Moon, G. Kordas, D. J. Van Harlingen, Y. L. Jeng, D. L. Johnson, P. R. Sharpe, K. Goretta, *Mat. Lett.* Vol. **10**, N°11,12 (1991) 481
- [15] A. Tampieri, R. Masini, L. Dimesso, S. Guicciardi, M. C. Malpezzi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4490
- [16] N. Chen, A. C. Biondo, S. E. Dorris, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, C. A. Youngdahl, R. B. Poeppel, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 674
- [17] W. Pachla, P. Kovac, I. Husek, *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 820
- [18] N. Murayama, J. B. Vander Sande, *Physica C* **241** (1995) 235
- [19] A. Tampieri, G. Celestini, G. Celotti, R. Masini, S. Lesca, *Physica C* **306** (1998) 21

- [20] V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 1160
- [21] A. Tampieri, G. N. Babini, *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 1113
- [22] V. Garnier, S. Marinel and G. Desgardin, *Physica C* **372-376** (2002) 1107
- [23] J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, A. sulpice and R. Tournier, *Physica C* **235-240** (1994) 3401
- [24] N. Murayama, W. Shin, *Physica C* **312** (1999) 255
- [25] V. Garnier, *Thèse de doctorat de l'Université de Caen*, 12 Juillet 2001, Caen
- [26] V. Rouessac, J. Wang, J. provost and G. Desgardin, *Physica C* **268** (1996) 225
- [27] V. Rouessac, *Thèse de doctorat de l'Université de Caen*, 17 Novembre 1997, Caen
- [28] F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 113
- [29] M. Field et M.E. Merchant, *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 741
- [30] H.-R. Wenk, D. Chateigner, M.Pernet, J. Bingert, E. Hellstrom and B. Ouladdiaf, *Physica C* **272** (1996) 1
- [31] J. R. Holland, *Adv. X-ray Anal.* **7** (1964) 86
- [32] L. Lutterotti, S. Matthies and H.-R. Wenk, *"Textures of Materials, vol. 2" (Ed J.A. Szpunar), NRC Research Press, Ottawa 1999, 1599*
- [33] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65
- [34] S. Matthies and G. W. Vinel, *Physica Status Solidi B* **112** (1982) 111
- [35] H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2971
- [36] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250
- [37] E. M. Gyorgy, R. B. Van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1987) 421