



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude du matériau supraconducteur à température critique élevée $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques

Léon Nganga

► **To cite this version:**

Léon Nganga. Contribution à l'étude du matériau supraconducteur à température critique élevée  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10620 . tel-00173106

**HAL Id: tel-00173106**

**<https://theses.hal.science/tel-00173106>**

Submitted on 18 Sep 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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

**Léon NGANGA**

---

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MATÉRIAU SUPRACONDUCTEUR A TEMPÉRATURE  
CRITIQUE ÉLEVÉE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) :  
CRISTALLOGÉNÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES**

---

*Soutenue le 14 septembre 1990, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J.P. CHAMINADE .....	} <i>Examineurs.</i>
J.P. COUTURES .....	
P. DORDOR .....	
J. ETOURNEAU .....	
K. FROHLICH .....	
M. POUCHARD .....	

---



A Florence Aude, ma femme

A Lindsay Fanny et Wilfried Didier-Christophe, mes enfants.

En gage de mon profond amour.

A ma mère,

A mon père,

A mes sœurs,

A mes frères,

A ma famille,

En signe de ma grande affection

A ma belle-mère Liliane,

A mon beau-père Pierre,

A mes belles-sœurs Frédérique, Juliette et Sophie,

A ma belle famille,

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde  
affection.

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER,  
Témoignage de ma sincère et  
respectueuse reconnaissance.

A Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU,  
Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide,  
Témoignage de ma sincère gratitude.

A Monsieur le Professeur Michel POUCHARD,  
Témoignage de ma profonde  
reconnaissance.

A Monsieur Jean-Pierre CHAMINADE,  
Témoignage de ma sincère amitié.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux I.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur P. Hagenmuller pour l'accueil qu'il nous a réservé et lui exprimons notre reconnaissance pour avoir accepté de présider notre jury de thèse.

Monsieur le Professeur J. Etourneau, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide nous a accueilli dans le groupe "Supraconducteur". Il a toujours suivi attentivement nos travaux. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos sincères et chaleureux remerciements.

Monsieur J.P. Coutures, Directeur de Recherches au CNRS, Directeur du Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures a bien voulu s'intéresser à nos recherches. Nous le remercions d'avoir accepté d'être Rapporteur et de participer à notre jury de thèse.

Nous tenons à remercier Monsieur K. Frohlich de l'Institute of Electrical Engineering de Bratislava pour sa participation à notre jury de thèse et pour la précieuse contribution qu'il a apportée à la réalisation des études par la technique des susceptibilités alternatives en champ faible.

Monsieur le Professeur M. Pouchard, responsable du groupe "Cristallogénèse" a dirigé notre travail. Il nous a fait profiter de sa grande compétence et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude. Nous lui

sommes très reconnaissant de la confiance, de l'aide constante et de l'appui bienveillant qu'il nous a toujours apportés.

Monsieur J.P. Chaminade, Ingénieur de Recherches au CNRS a dirigé l'élaboration de notre thèse avec une patience et une indulgence inépuisables. Il a su, tout au long de ce travail, nous faire profiter de sa grande expérience en croissance cristalline. Ses conseils quotidiens, sa gentillesse et ses qualités humaines reconnues de tous, ont été pour nous une aide précieuse au cours de ces trois années de recherche. Qu'il veuille trouver ici nos remerciements les plus vifs et les plus sincères.

Monsieur P. Dordor, Maître de Conférence à l'I.U.T. de Bordeaux, a bien voulu nous accorder une collaboration précieuse et efficace, notamment pour l'étude des mesures de susceptibilité alternative en champ faible. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur P.V. Huong, Directeur de Recherches au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux I, nous a fait bénéficier de sa compétence en spectroscopie Raman. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos sincères remerciements pour sa précieuse collaboration.

Messieurs F. Gomory et P. Lobotka de l'Institute of Electrical Engineering de Bratislava ont largement contribué à l'étude des mesures de susceptibilité alternative en champ faible. Nous leur adressons nos profonds remerciements pour leur fructueuse collaboration.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos sincères remerciements à Messieurs H. Rabe, J.P. Rivera et H. Schmid du Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée de l'Université de Genève pour la réalisation des études en microscopie optique de la structure fine des domaines ferroélastiques.

Nous tenons à remercier Messieurs R. Tournier et A. Sulpice du Centre de Recherches sur les très basses températures de Grenoble pour leur contribution à la réalisation des études au magnétomètre à extraction.

Nos remerciements s'adressent également à nos camarades du groupe, Mesdames C. Lestournelle, C. Boudy, Messieurs J.C. Frison, T. Gaewdang, S.Y. Huang, L. Clavier, F. Lestournelle, J.C. Launay, J.F. Lambert, O. Viraphong, F. Estager et M. Dupeyron, pour leur aide constante et amicale.

Nous ne saurions oublier toutes les personnes, étudiants, techniciens et chercheurs du Laboratoire qui nous ont aidé, et en particulier Messieurs M. Lahaye, R. Von Der Muhll, B. Lestienne, L. Trut, J.P. Cazorla, E. Marquestaut, B. Lepine, E. Hickey, les membres du groupe "Supraconducteur", à qui nous exprimons notre plus vive gratitude pour leurs discussions amicales et encouragements chaleureux.

Que ceux qui ont contribué à la mise en forme de ce mémoire, notamment les dactylos et Mme F. Castex en soient remerciés.

INTRODUCTION

La découverte de la supraconductivité dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$  par BEDNORZ et MULLER [1] a conduit à l'identification par CHU [2] et son équipe de l'Université de Houston aux Texas en collaboration avec celle de WU [2] de l'Université d'Huntsville en Alabama, d'un matériau multiphasé supraconducteur à 93 K dans le système composé Y - Ba - Cu - O. Juste après cette identification, trois équipes sont arrivées indépendamment à isoler du système Y - Ba - Cu - O, un échantillon monophasé de composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ) qu'on notera par la suite YBCO : ce sont les équipes de TARASCON [3] aux Laboratoires Bell Communication Research à Red Bank, de GRANT [4] au centre de recherche d'IBM à San José et de CAVA [5] des Laboratoires AT & T de la société Bell.

Les premières caractérisations de ce matériau supraconducteur à température critique élevée ont été réalisées sur des échantillons polycristallins, obtenus par réaction à l'état solide des oxydes et carbonate de départ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{BaCO}_3$ . Ces constituants de départ sous forme de poudre sont, en proportions stœchiométriques bien définies, mélangés, finement broyés puis frittés à des températures comprises généralement entre 940 et 950 °C. Un tel procédé a l'avantage d'être simple et rapide et de fournir des échantillons de taille convenable pour des mesures de caractérisations variées (structurale, électrique, magnétique, etc.). L'inconvénient majeur de ce

procédé est la difficulté d'obtenir des échantillons polycristallins ne contenant que la phase recherchée. En vérité, le diagramme de phase du système Y - Ba - Cu - O montre l'existence de plusieurs phases contiguës, ayant des domaines de stabilité faiblement définies. Leur synthèse pure, y compris celle du composé YBCO est très difficile.

Paradoxalement, nous pouvons dire que la présence des phases d'impuretés dans les échantillons polycristallins a quelquefois joué un rôle positif en contribuant de manière fortuite, à d'importantes découvertes (cas du matériau YBCO qui était obtenu comme phase parasite dans des céramiques de  $Y_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$  [6], puis isolé et identifié quelque temps plus tard). A part de tels cas, relativement rares, la présence de phases parasites, même en faibles quantités, constitue en principe un inconvénient majeur, puisqu'elle altère considérablement les résultats de mesures des différents paramètres physiques. Pour pallier à de tels problèmes, on a recours aux monocristaux qui par définition sont monophasés.

De plus, les monocristaux ont en regard, même des céramiques monophasées, un autre avantage très important : ils permettent l'étude des propriétés d'anisotropie d'un matériau, propriétés qui sont moyennées dans la céramique dont les grains sont plus ou moins orientés aléatoirement. Cet avantage est particulièrement important dans le cas de YBCO qui est fortement anisotrope. En effet, il apparaît fort probable que le mécanisme même de la supraconductivité à température critique élevée (encore très mal élucidé), est fortement lié à cette anisotropie. Aussi est-il nécessaire d'obtenir des monocristaux de dimensions adéquates qui permettent des études physiques fiables, afin non seulement de comprendre le mécanisme qui est à l'origine de la supraconductivité à température critique élevée, mais également éventuellement de découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs ayant

des températures critiques encore plus élevées et (ou) des propriétés plus adaptées aux applications pratiques.

La présente étude concerne donc la cristallisation du matériau  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) et sa caractérisation.

Après un rappel des principales caractéristiques cristallographiques et structurales de la phase YBCO (Chapitre I), nous décrivons la méthode de croissance des monocristaux de YBCO et les nombreux problèmes rencontrés liés à la complexité du diagramme de phase, à l'agressivité du bain fondu vis-à-vis des constituants des creusets et à la récupération des monocristaux (Chapitre II). Nous comparerons nos données de croissance à celles très voisines de deux groupes de recherches et nous préciserons les conditions optimales que nous avons définies. Nous donnerons enfin une description très succincte des méthodes de croissance rencontrées dans la littérature.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation optique. Cette étude fera principalement appel à deux techniques de microscopie : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie optique en lumière polarisée réfléchie. Elle révélera la présence de spirales de croissance et de domaines ferroélastiques dont nous étudierons la morphologie pour les premiers et la structure pour les seconds.

Les caractérisations physico-chimique, cristallographique et électrique seront regroupées au chapitre IV. La composition chimique, les paramètres cristallins et la température de transition critique des monocristaux obtenus seront ainsi déterminés et discutés en relation avec la non stœchiométrie en oxygène. De plus, une corrélation entre les paramètres, taux en or contenus dans les cristaux, paramètre de maille  $c$  et la température critique  $T_C$  sera faite. Dans ce même chapitre, un ensemble de caractérisations

complémentaires sur nos monocristaux sera également présenté. Il s'agira des caractérisations par spectroscopie micro-Raman et par mesures magnétiques (mesures au magnétomètre à extraction et mesures par la technique des susceptibilités alternatives en champ faible). L'effet du recuit des monocristaux sous oxygène sec sera précisé et les propriétés anisotropes de la phase YBCO seront démontrées.

A l'aide des techniques de spectroscopie (Auger, Raman et XPS) nous mettrons en évidence le phénomène de dégradation des monocristaux de YBCO soumis à des agents extérieurs (Chapitre V) et donc l'importance des traitements de passivation.

Enfin dans un dernier chapitre, nous dresserons un bilan de nos résultats et nous proposerons un ensemble de directions d'étude pour progresser dans la connaissance de ces nouveaux oxydes supraconducteurs à température critique élevée.

CHAPITRE I

Principales caractéristiques cristallochimiques et structurales de  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ )

Les premières études ont révélé un large domaine d'existence de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour  $(0 \leq \delta \leq 1)$ . Cette possibilité de non stœchiométrie en oxygène est un caractère essentiel de cette famille de supraconducteurs à température critique élevée. Le matériau  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour  $\delta < 0,6$  présente à la température ambiante une symétrie orthorhombique de groupe d'espace  $\text{Pmmm}$  ( $D_{2h}^1$ ) et à basse température une transition vers un état supraconducteur sans changement apparent de symétrie ; à haute température on note une transition orthorhombique-quadratique dont la température varie avec  $\delta$ . Pour  $\delta > 0,6$  il devient semiconducteur et présente à l'ambiante une symétrie quadratique de groupe d'espace  $\text{P4/mmm}$  ( $D_{4h}^1$ ). Les paramètres cristallographiques des deux phases limites sont rassemblés au tableau 1, la figure 1 représente la variation à 300 K des paramètres cristallins avec  $\delta$  [7].

La structure du composé YBCO est apparentée à celle des matériaux perovskites qui ont été beaucoup étudiés entre autre pour leur aptitude à absorber ou désorber de l'oxygène de manière réversible [8]. L'état d'oxydation du cuivre dans le composé YBCO semble être un paramètre crucial pour la supraconductivité. Formellement il varie de 1,666 pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  à 2,333 pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  si l'on considère l'oxygène au degré d'oxydation (-II) et l'yttrium et le baryum à leur degré d'oxydation classique (+III et +II) ; il peut donc évoluer de façon réversible avec le taux en oxygène. La stœchiométrie en

Tableau 1

Paramètres cristallographiques des phases  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  déterminés par diffraction de neutrons sur poudre [d'après TORARDI (9)].

Composé	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Symétrie	Quadratique	Orthorhombique
Groupe spatial	$P4/mmm (D_{4h}^1)$	$Pmmm (D_{2h}^1)$
Paramètres (Å)	a = 3,852 (1) * b = 3,852 (1) c = 11,804 (4)	a = 3,810 (1) b = 3,883 (1) c = 11,674 (1)
Nombre de motifs par maille	1	1

\* Les écarts types portant sur les parties décimales figurent entre parenthèses.

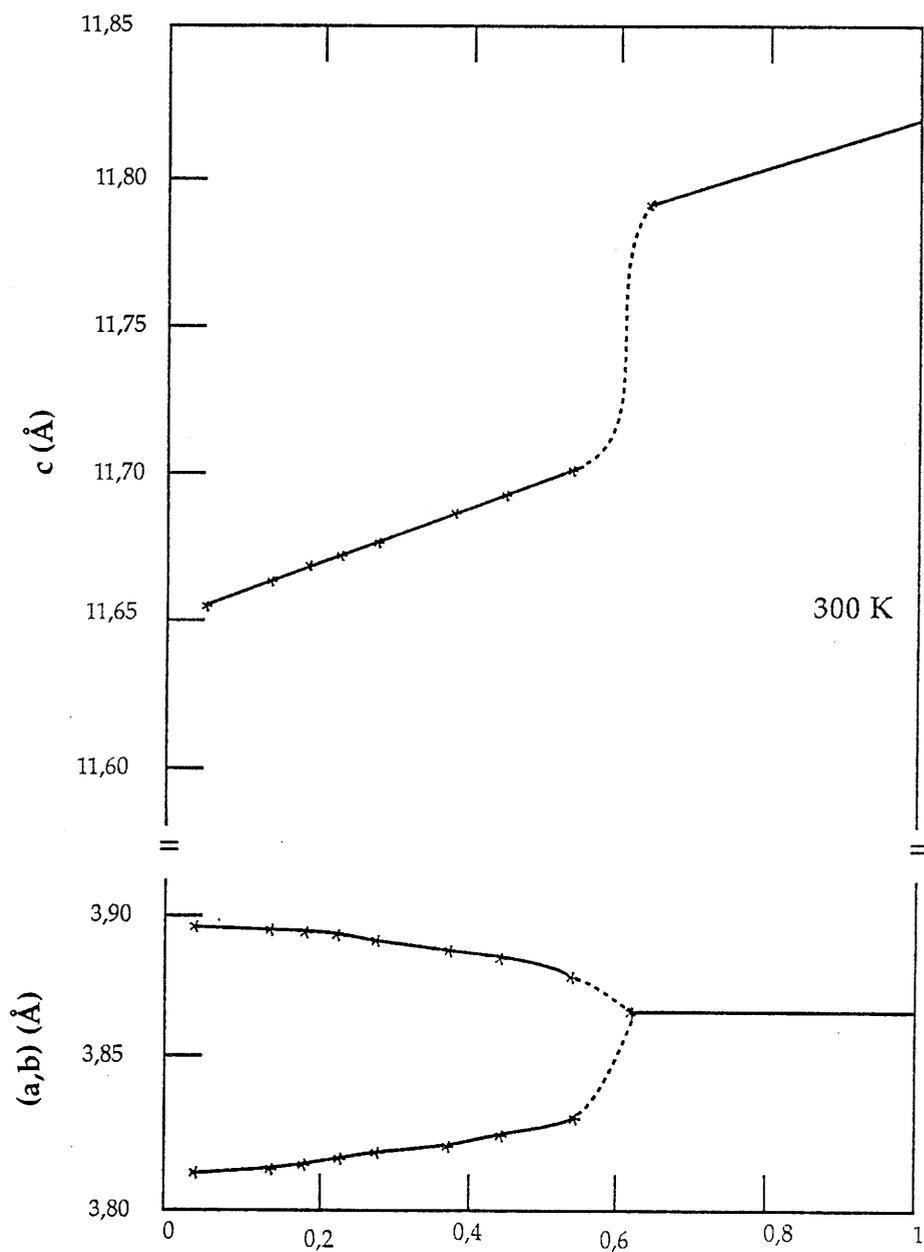


Fig. 1 - Evolution des paramètres cristallins avec le taux en oxygène  $\delta$  [d'après CAVA (7)]

oxygène affecte donc très fortement la supraconductivité dans le matériau YBCO ainsi que le montre la figure 2. Ainsi les caractéristiques physiques des céramiques ou monocristaux étudiés seront fortement corrélées aux traitements thermiques effectués.

Ce type de structure (structure perovskite) permet également un grand nombre de substitutions cationiques. Dans le cas de YBCO on peut remplacer Y par un lanthanide, Ba par Sr, Ca..., Cu par Fe, Ni, Co, Al, Zn, Au, Mg... [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,...]. Ces substitutions entraînent des effets variés sur le comportement supraconducteur, en général elles se traduisent par un abaissement de la température critique.

Les premières déterminations structurales du composé de symétrie orthorhombique ont été réalisées par BENO et al [18], CAPPONI et al [19], FRANÇOIS et al [20], TORARDI et al [9], JORGENSEN et al [21], ... par diffraction de neutrons sur poudre, par SIMON et al [22], par diffraction des rayons X sur cristal monodomaine et par COLLIN et al [23], CALESTANI et al [24], ... par diffraction des rayons X sur cristaux maclés.

Celles du composé de symétrie quadratique ont été faites par YAN et al [25], HEWAT et al [26], ... par diffraction de neutrons sur poudre, par RENAULT et al [27] par diffraction neutronique sur monocristal, par SATO et al [28], ROTH et al [29], ... par diffraction des rayons X sur monocristal. Tous ces résultats ont été récapitulés récemment dans un article de synthèse par YVON et FRANÇOIS [30].

La structure de YBCO peut-être décrite comme celle d'une perovskite déficitaire en oxygène. Par élimination ordonnée de 2/9 des atomes d'oxygène du réseau idéal de la perovskite  $ABO_3$  "YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub>" on obtient le composé le plus riche en oxygène YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (fig. 3). La maille élémentaire de

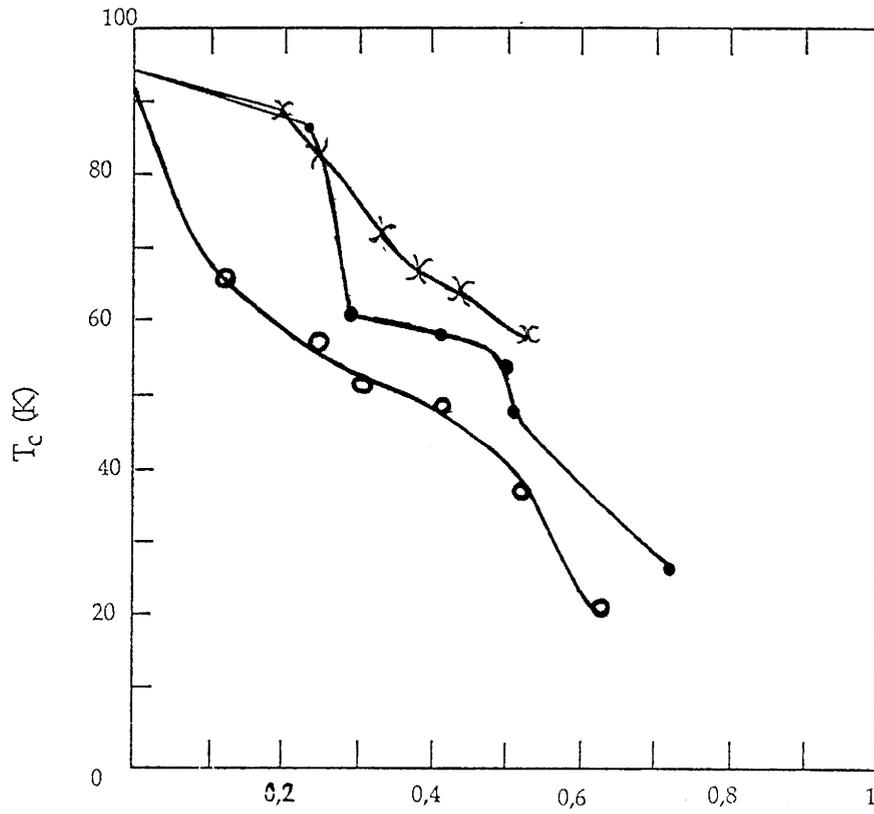


Fig. 2 - Evolution de la température de transition critique  $T_c$  avec le taux en oxygène  $\delta$

- CAVA [7]
- x RAVEAU [31]
- o TARASCON [32]

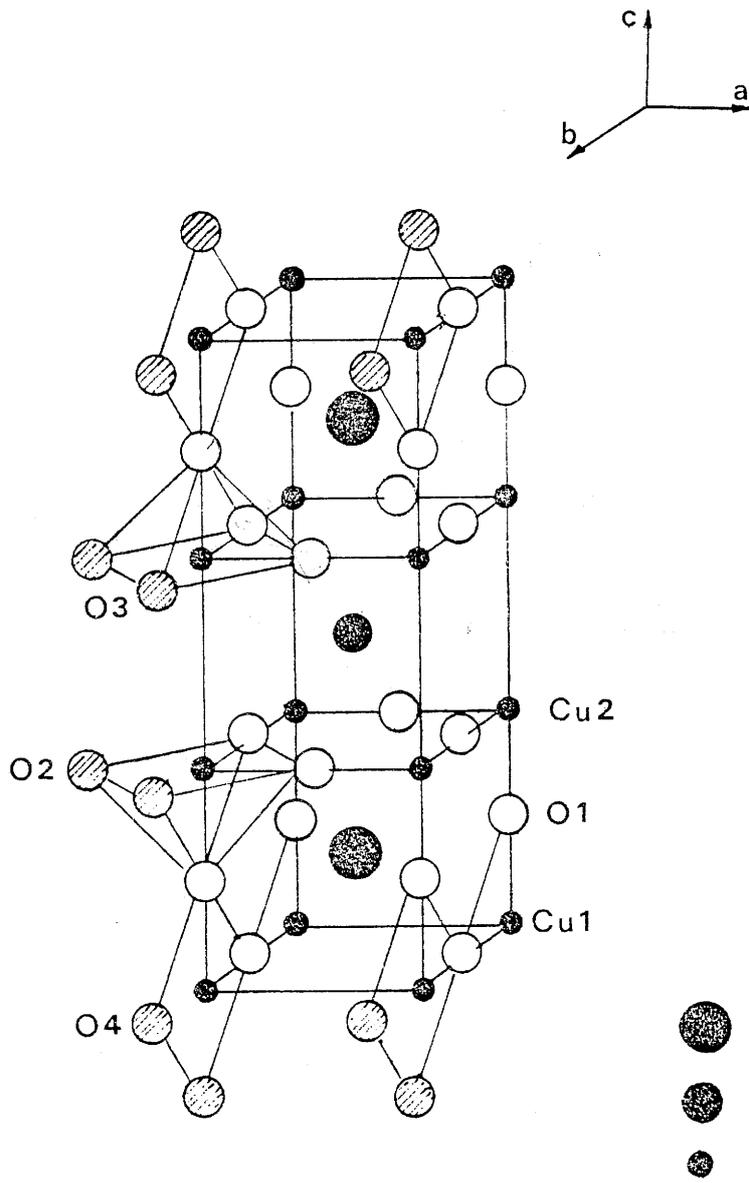


Fig. 3 - Structure du composé orthorhombique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

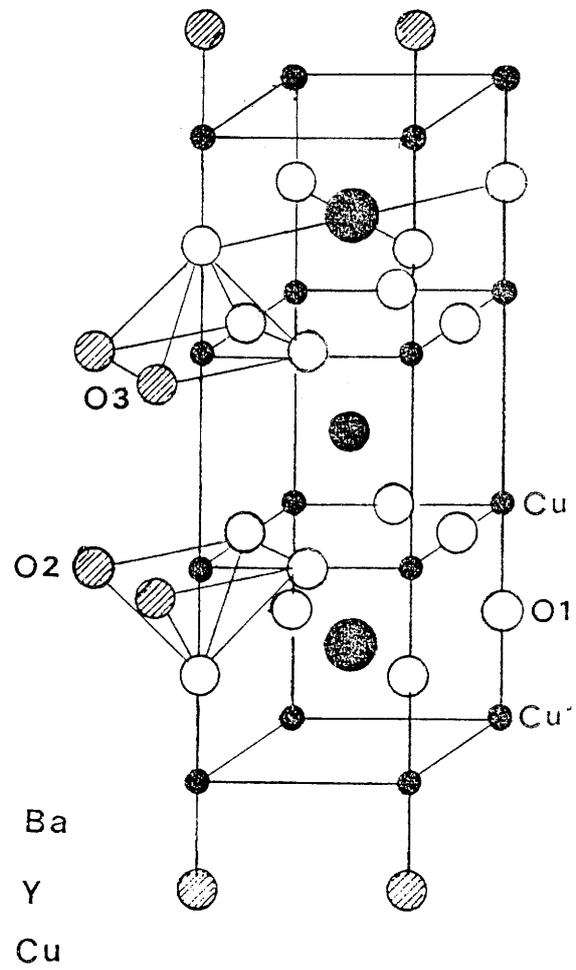


Fig. 4 - Structure du composé tétragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

ce composé peut-être décrite schématiquement par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  :

~~X~~ - CuO<sub>2</sub> - BaO - CuO - BaO - CuO<sub>2</sub> - Y -, ou encore

Y<sup>3+</sup> - (CuO<sub>2</sub>)<sup>n-</sup> - Ba<sup>2+</sup> - (CuO<sub>3-δ</sub>)<sup>P-</sup> - Ba<sup>2+</sup> - (CuO<sub>2</sub>)<sup>n-</sup> - Y<sup>3+</sup>.

(CuO<sub>2</sub>)<sup>n-</sup> représentant un réseau 2D de plan-carré CuO<sub>4</sub> à sommets communs,

(CuO<sub>3-δ</sub>)<sup>P-</sup> représentant des files lacunaires de plan-carré mettant 2 sommets en commun selon Oy et  $(2n + p) = 7$ .

Le triplement du paramètre c provient de l'ordre cationique Y - Ba - Ba - Y - Ba - Ba sur le site A de la perovskite. Cette structure est caractérisée également par l'ordonnement des lacunes d'oxygène : la couche d'atomes d'yttrium ne contient pas d'oxygène, la couche relative aux chaînes (CuO<sub>3</sub>)<sup>P-</sup> contient des atomes d'oxygène dans la direction b, site O(4) et des lacunes dans la direction a, site O(5).

La phase de symétrie quadratique YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Fig.4) se caractérise par l'absence d'oxygène en site O(4).

La phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> comporte donc deux types de site pour les atomes de cuivre, Cu(1) en coordinence 4 au sein d'un plan sensiblement carré d'oxygène O(1) et O(4), dans le plan (b,c), Cu(2) en coordinence 5 (4+1) au sein d'une pyramide à base carrée déformée constituée des atomes O(1) sommets de la pyramide, et O(2) et O(3) sommets du plan carré de base dans le plan (a,b).

Dans la phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, le site Cu(1) est en coordinence 2 linéaire, les atomes O(1) forment avec Cu une liaison O(1)-Cu(1)-O(1) caractéristique de la coordinence du cuivre monovalent (Cu<sub>2</sub>O, CuAlO<sub>2</sub> et les delafossites à base de Cu).

Dans les deux cas de symétrie, les atomes O(1) forment un pont entre les atomes Cu(1) et Cu(2) ; la liaison O(1)-Cu(1) étant de loin la plus forte.

Le passage de la stœchiométrie  $O_6$  à la stœchiométrie  $O_7$  se fait en première approximation par le remplissage progressif du site O(4).

Les distances interatomiques des deux phases limites sont regroupées au tableau 2. Dans le composé supraconducteur, la distance Cu(2)-O(1) d'environ 2,29Å est plus grande que la distance moyenne Cu(2)-O des oxygènes O(2)-O(3) du plan carré de base qui est de 1,944Å. Ceci rend les interactions Cu(2)-O(1) relativement faibles et l'on peut donc considérer que les atomes Cu(2) et [O(2), O(3)] des plans (a,b) forment une structure à caractère bidimensionnel. Dans la phase semiconductrice, la longueur de la liaison Cu(2)-O(1) est encore plus importante (2,463 Å) et renforce le caractère bidimensionnel de la couche  $CuO_2$ , par contre la chaîne  $CuO_3$  dans le plan (b,c) n'existe plus ; elle est remplacée par des groupements linéaires  $(CuO_2)^{3-}$ .

Dans les deux phases limites, les distances Ba-O et Y-O correspondent respectivement à celles des oxydes correspondants. L'atome de Ba a dix premiers voisins avec des distances comprises entre 2,74 Å et 2,98 Å pour  $YBa_2Cu_3O_7$ , huit voisins avec des distances comprises entre 2,77 et 2,91 pour  $YBa_2Cu_3O_6$ . L'atome d'Y est entouré de huit premiers voisins avec des distances Y-O très voisines variant de 2,38 Å à 2,41 Å.

L'anisotropie du matériau YBCO découle donc directement de sa structure cristallographique qui présente des éléments de basses dimensionnalités : couches  $CuO_2$  (D=2) et chaînes  $CuO_3$  (D=1) (Fig. 5). Ce caractère qui le distingue des supraconducteurs classiques presque tous isotropes, se retrouvera dans toutes ses propriétés physiques.

Tableau 2

Distances interatomiques (Å) dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   
[d'après TORARDI (9)].

d(Å)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Ba-O(1)	4 x 2,772(2)*	4 x 2,738(1)
Ba-O(2)	4 x 2,905(4)	2 x 2,986(4)
Ba-O(3)		2 x 2,962(4)
Ba-O(4)		2 x 2,871(3)
Y-O(2)	8 x 2,395(1)	4 x 2,406(2)
Y-O(3)		4 x 2,382(2)
Cu(1)-O(1)	2 x 1,792 (5)	2 x 1,853(3)
Cu(1)-O(4)		2 x 1,941(1)
Cu(2)-O(1)	2,463(4)	2,285(4)
Cu(2)-O(2)	4 x 1,939(1)	2 x 1,928(1)
Cu(2)-O(3)		2 x 1,960(1)

\* Les écarts-types portant sur les parties décimales figurent entre parenthèses.

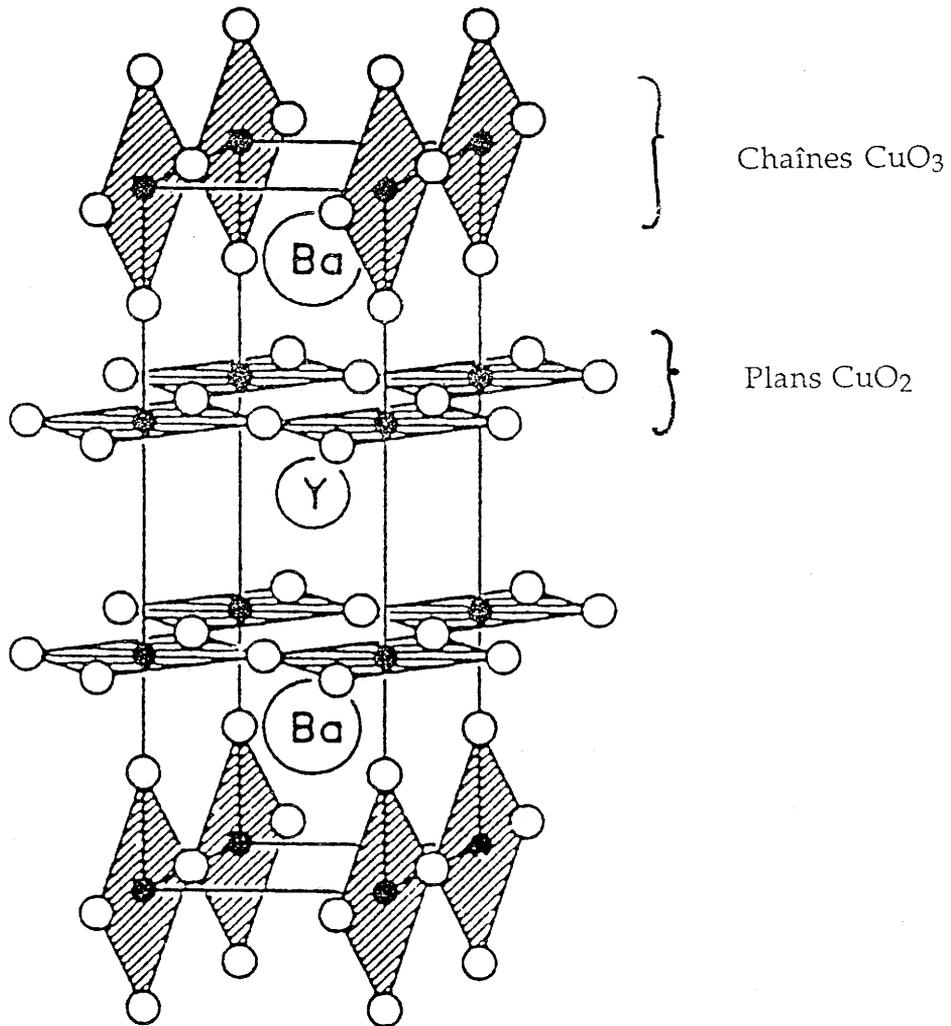


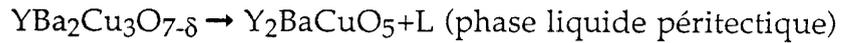
Fig. 5 - Éléments de basse dimensionnalité de la structure de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

[d'après HOLTZBERG et FEILD (33)]

CHAPITRE II

**Cristallogénèse de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : méthode de flux**

Le matériau supraconducteur à température critique élevée YBCO présente une décomposition péritectique dont la température voisine de 1020 °C dépend légèrement de l'atmosphère environnante (air ou oxygène) selon la réaction :



ce qui exclut pour la croissance, les techniques faisant intervenir une phase liquide homogène de même composition que le solide telles que celles de Czochralsky ou de Bridgman-Stockbarger. L'obtention de monocristaux nécessite donc l'utilisation d'une technique de flux à plus basse température dont le principe sera développé à l'annexe I.

La technique de flux implique de résoudre un certain nombre de problèmes tels que :

- choix du solvant et de sa composition,
- compatibilité du creuset avec la solution,
- récupération des monocristaux.

Notre recherche s'est alors décomposée en une phase exploratoire où divers essais de croissance ont été effectués, puis une phase d'optimisation après le choix du solvant et du creuset.

## II-1 - CHOIX DU FLUX

Différents flux présentant des composés ou des eutectiques à bas point de fusion ont été testés ( $\text{PbO-PbF}_2$ ,  $\text{BaF}_2\text{-BaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2\text{-YCl}_3$ ,  $\text{LiBO}_2$  et  $\text{K}_2\text{Cu(PO}_4)_3$ ). Dans les conditions expérimentales mises en œuvre, des cristaux de YBCO n'ont pu être obtenus.

Les premiers résultats obtenus par KAISER et al [34], nous ont incités à choisir un mélange appartenant au diagramme pseudo-ternaire

BaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO et plus précisément situé dans le triangle de compositions CuO-BaCuO<sub>2</sub>-YBCO (Fig. 6).

Une première étude a permis la détermination d'une zone du diagramme de phases CuO-BaCuO<sub>2</sub>-YBCO à partir de laquelle la croissance des monocristaux de YBCO par refroidissement lent était possible. La zone étudiée, (zone hachurée de la figure 7) se situe de part et d'autre de la droite joignant les compositions YBCO et la composition eutectique de la droite BaO-CuO ( $\approx 870^{\circ}\text{C}$  pour 28 moles % BaO - 72 moles % CuO selon BALESTRINO et al [35]). Les diagrammes pseudo-binaires correspondants y sont représentés.

Cette zone du diagramme de phases s'avère extrêmement complexe, comme l'indiquent les deux coupes (Fig. 8 et 9) du diagramme BaO-YO<sub>1,5</sub>-CuO de la figure 6 déterminé par ROTH et al [36] et dont les points limites sont respectivement les points a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>1</sub>, et c<sub>2</sub> (Fig. 11). Ainsi que le révèle l'analyse de ces diagrammes, la zone primaire de cristallisation (YBCO en équilibre avec une phase liquide) est très étroite en température et en composition (Fig. 10 et 11). Il est aussi possible d'envisager la croissance à partir de domaines ternaires où la phase YBCO est en équilibre avec une autre phase solide (Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub>, CuO selon le domaine de composition) et une phase liquide, un abaissement de la température dans une telle zone entraîne à la fois la précipitation de cristaux de YBCO et de l'autre phase solide en présence. Cette complexité explique les divergences entre les diagrammes publiés dans la littérature [37, 38] (Fig. 12 et 13). L'utilisation de tels diagrammes de phases est délicate, en effet son établissement est sujet à de nombreux paramètres :

- pureté des produits chimiques utilisés,
- atmosphère environnante (O<sub>2</sub>, air, avec ou sans CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O),

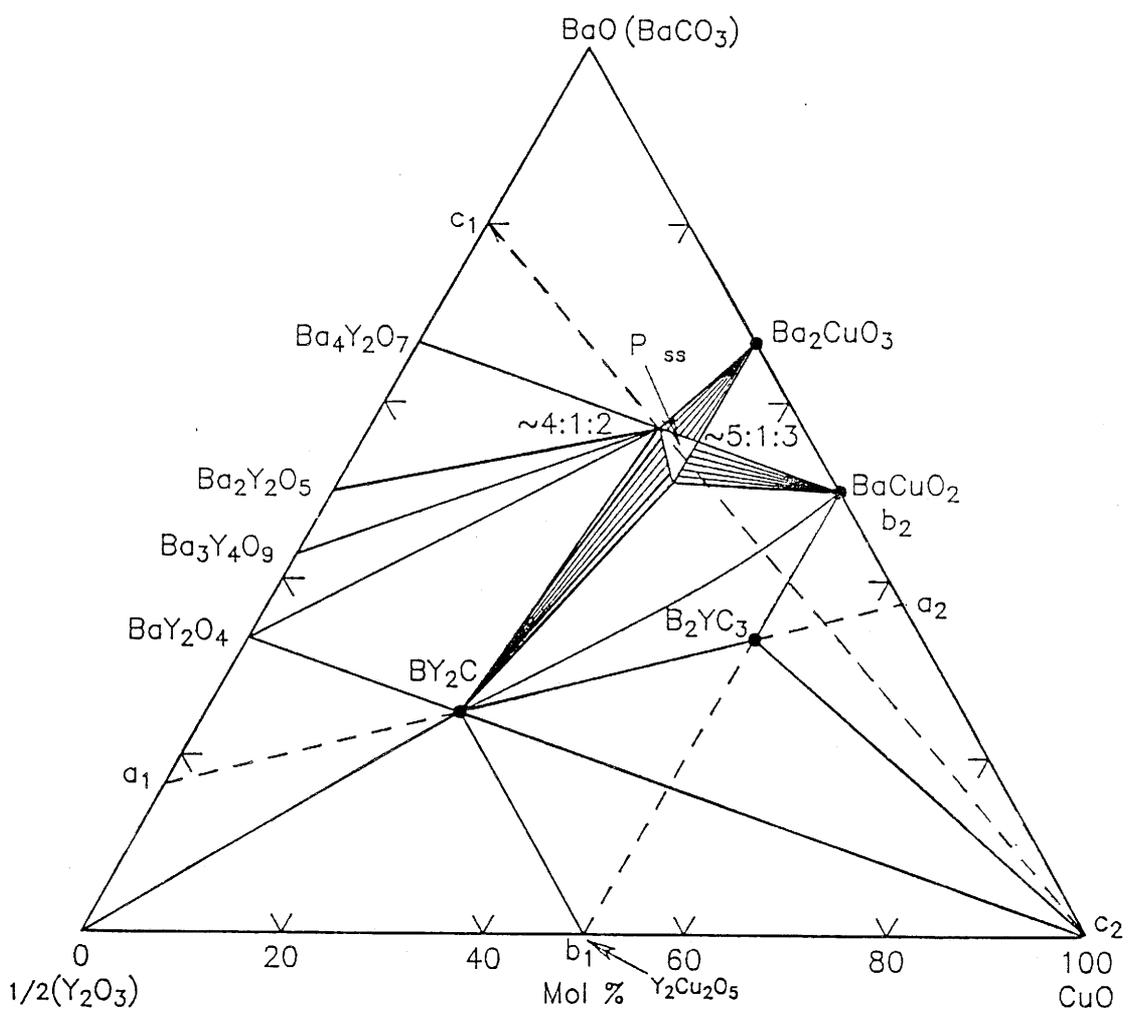


Fig. 6 - Diagramme de phase pseudo-ternaire BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub> établi à 950 °C  
 [d'après ROTH et al (36)].  
 (B<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> : Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, BY<sub>2</sub>C : BaY<sub>2</sub>CuO<sub>5</sub>).

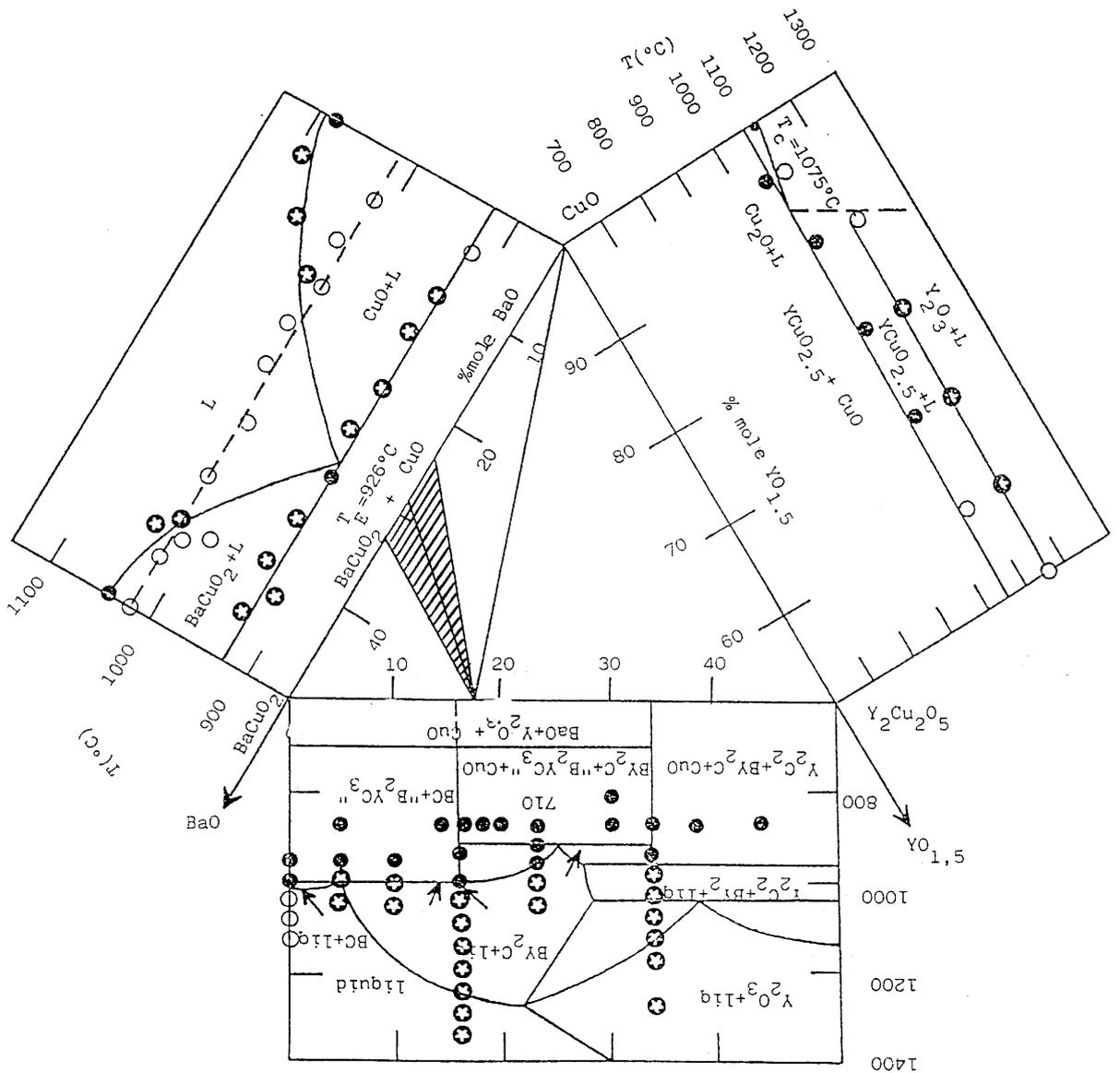


Fig. 7 - Diagramme de phase BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub> avec la représentation des diagrammes pseudo-binaires correspondants selon ROTH [36] et NEVRIVA [37].

(la zone hachurée est la zone étudiée pour la croissance cristalline).

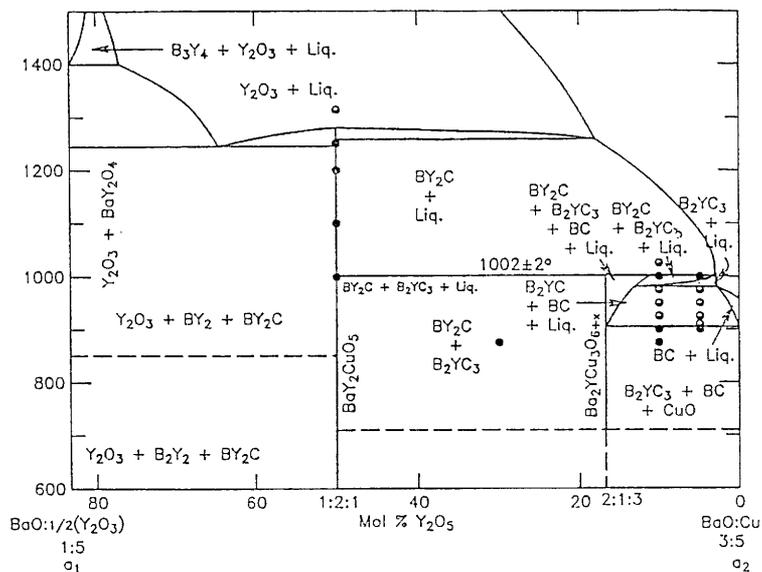


Fig. 8 - Coupe du diagramme BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub>  
 (droite de composition a<sub>1</sub> - a<sub>2</sub> de la figure 6).  
 (B<sub>2</sub>YC<sub>3</sub> : Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub>, BY<sub>2</sub>C : BaY<sub>2</sub>CuO<sub>5</sub>, B<sub>3</sub>Y<sub>4</sub> : Ba<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, BC : BaCuO<sub>2</sub>).

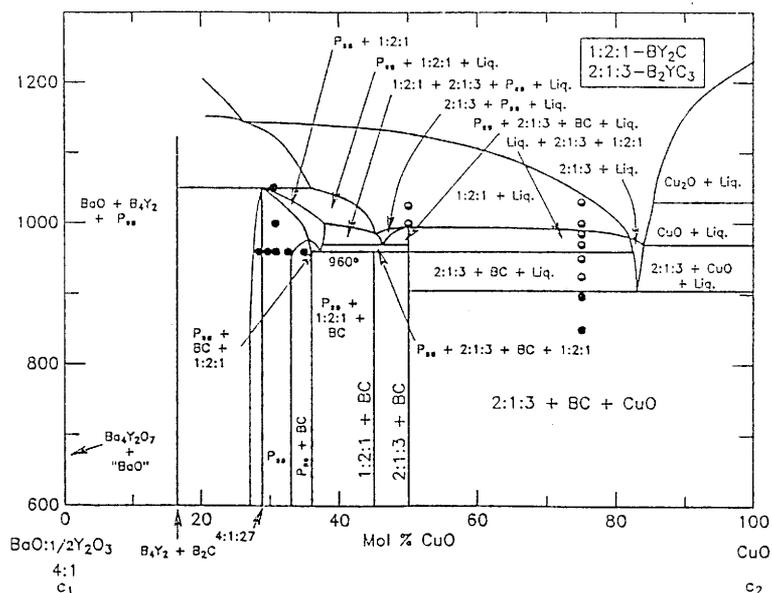


Fig. 9 - Coupe du diagramme BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub>  
 (droite de composition c<sub>1</sub> - c<sub>2</sub> de la figure 6).  
 (Ba<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> : Ba<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1 : 2 : 1 - BY<sub>2</sub>C, 2 : 1 : 3 - B<sub>2</sub>YC<sub>3</sub>).

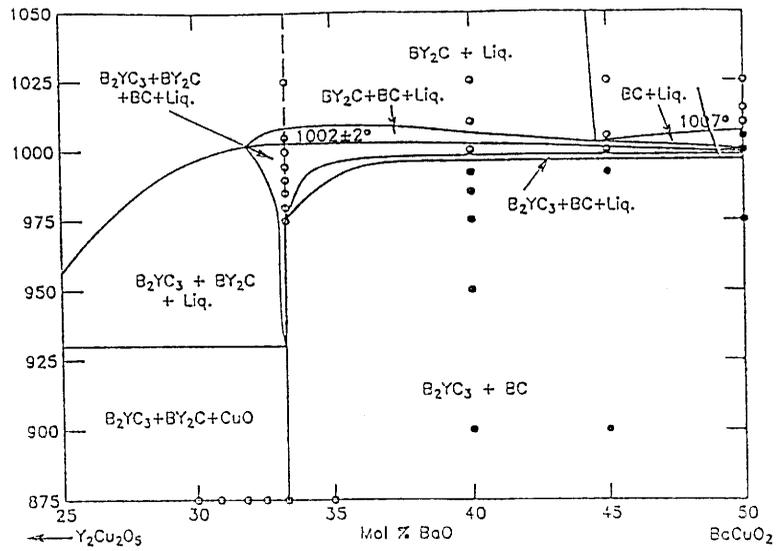


Fig. 10 - Coupe du diagramme BaO -  $YO_{1,5}$  -  $CuO_x$   
(droite de composition  $b_1$ - $b_2$  de la figure 6).

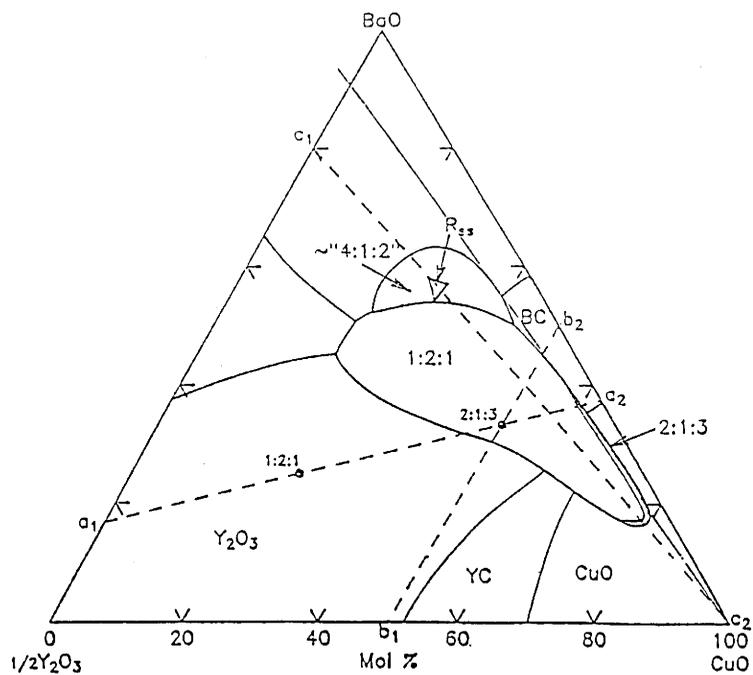


Fig. 11 - Diagramme pseudo-ternaire BaO -  $YO_{1,5}$  -  $CuO_x$  et zone primaire de cristallisation de la phase YBCO (notée 2 : 1 : 3) (1 : 2 : 1 -  $BY_2C$ , 2 : 1 : 3 -  $B_2YC_3$ , 4 : 1 : 2 : -  $Ba_4YCu_2O_8$ ) [d'après ROTH (36)].

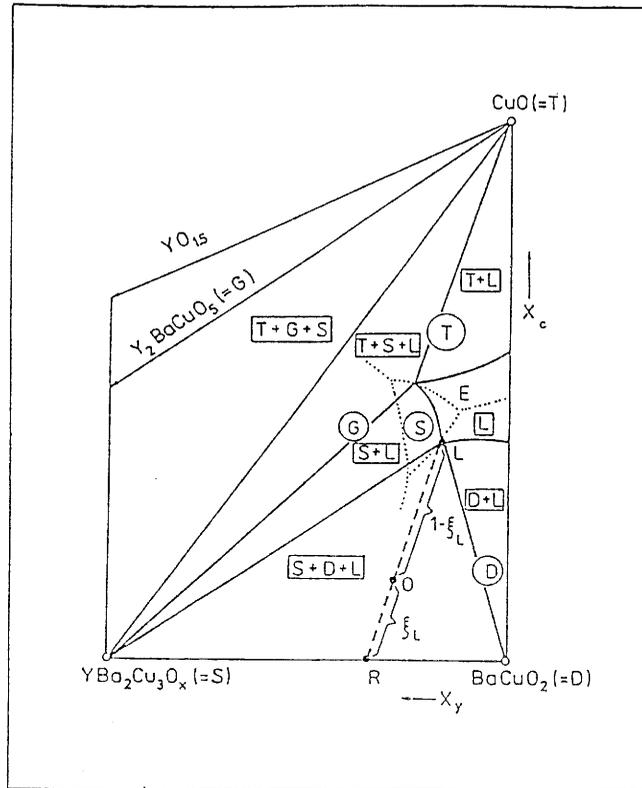


Fig. 12 - Diagramme de la phase pseudo-ternaire établi à 950° à l'air. (S -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , D -  $\text{BaCuO}_2$ , G -  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , T -  $\text{CuO}$ , E - Eutectique ternaire, L - liquide). [d'après NEVRIVA et al (37)].

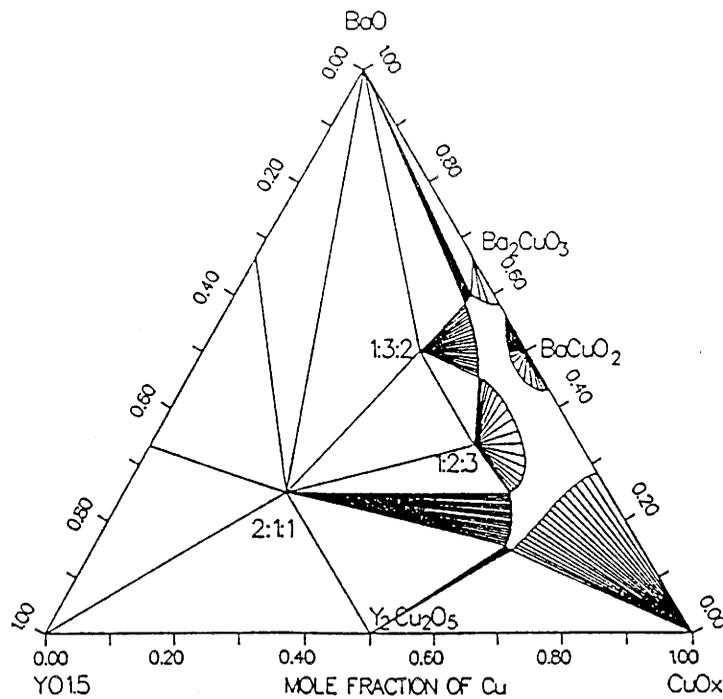


Fig. 13 - Diagramme de phase  $\text{BaO} - \text{YO}_{1,5} - \text{CuO}_x$  calculé à  $T = 975^\circ\text{C}$  [d'après B.J. LEE et al (38)].

- creuset utilisé (modification de la composition du bain lors de l'attaque du matériau constitutif du creuset),
- présence de carbonates ou d'oxycarbonates dans les phases solides et liquides,
- cinétique des réactions (l'équilibre est relativement lent à s'établir).

Certains auteurs [39, 40] signalent l'obtention de monocristaux de YBCO à partir de mélanges appartenant à la droite de composition YBCO-CuO, mais les teneurs plus importantes en  $Y_2O_3$  entraînent une augmentation notable de la température d'apparition de la phase liquide et conduisent à des systèmes plus complexes. En effet, ainsi que le révèle le diagramme de phase de la figure 14, représentant les domaines d'existence de Cu et des oxydes CuO et  $Cu_2O$  en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, l'équilibre  $2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2 O_2$  est déplacé vers  $Cu_2O$  à haute température.

Une température inférieure à celle de la décomposition péritectique de YBCO éliminant ainsi la présence parasite des phases  $Y_2BaCuO_5$  et de  $Cu_2O$ , a alors été retenue pour la croissance de YBCO.

## II-2 - CHOIX DU CREUSET

Différents creusets ont été testés pour la croissance de YBCO (platine, alumine, or ...)

Les creusets de platine sont d'autant plus attaqués par le liquide que la température de croissance est élevée. Les réactions qui ont lieu donnent naissance à des composés de formulation  $Y_2Ba_2CuPtO_8$ ,  $Y_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$  [41].

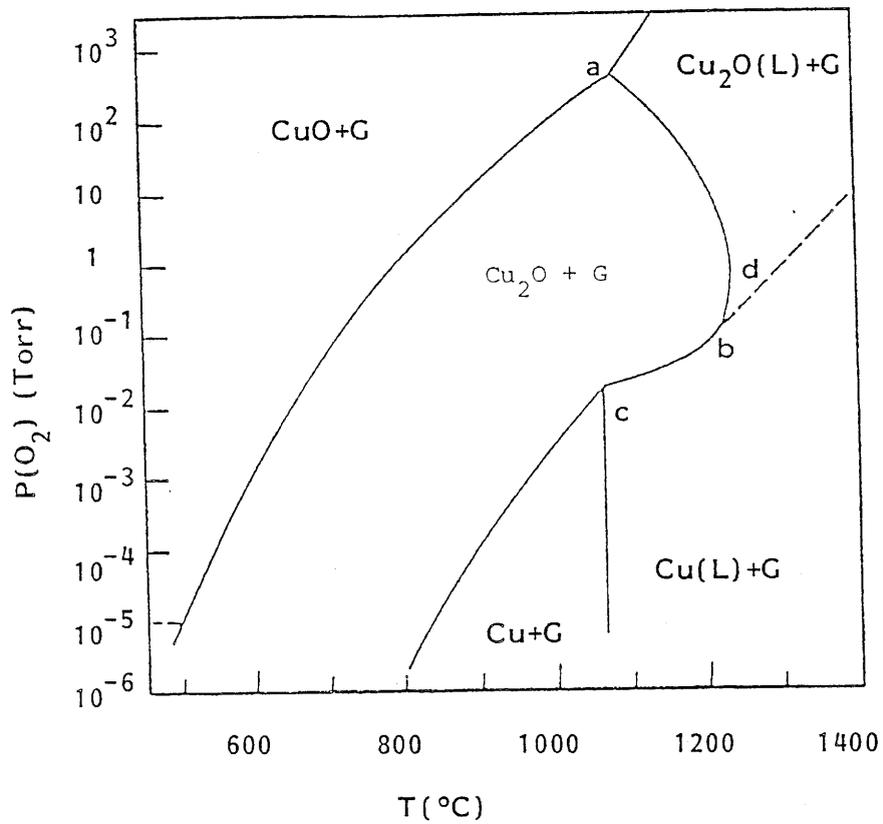


Fig. 14 - DIAGRAMME DE PHASE Cu-O EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE (d'après Schmidt-Whitley (42)).

G : gaz

L : liquide

Avec les creusets en alumine, une contamination par l'aluminium est observée avec formation de cristaux de la solution solide  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ , entraînant un abaissement de la température de transition supraconductrice [11]. De plus, la récupération des cristaux exige la destruction des creusets.

Notons que pour leur faible contamination, certains auteurs [34,43, 44, 45] utilisent des creusets en  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$  ou en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , mais ils impliquent également le bris du creuset pour séparer les cristaux formés du flux.

Une voie originale a été choisie par un groupe français, à partir de creusets de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  servant à la fois d'enceinte et d'apport de matière en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [46] et évitant le dopage en impuretés des cristaux obtenus, mais ceux-ci sont de faibles dimensions.

Le choix du creuset s'avère en fait un compromis, il s'agit :

- de limiter l'attaque du creuset et la contamination des cristaux,
- de choisir un matériau dont l'influence sur les propriétés supraconductrices est faible ou nulle,
- de faciliter la récupération des cristaux.

De plus, la phase fluide obtenue lors de la fusion partielle (zone binaire ou ternaire du diagramme de phase) possède des propriétés de fluidité particulières liées à sa composition, à la température et à la nature du creuset, l'observation de ces propriétés nous a conduits à utiliser l'or comme matériau de creuset. En effet, pour des températures voisines de  $970\text{ }^\circ\text{C}$ , la phase liquide du fait de sa tension superficielle élevée mouille les parois du creuset et s'en échappe facilement. Cette propriété particulière de la phase liquide n'a pas été jusqu'ici parfaitement comprise. Elle pourrait être liée à une réaction

préférentielle d'un des constituants, le baryum, vis à vis du creuset, créant un gradient de concentration et une augmentation locale de la tension superficielle entraînant le mouvement du liquide. Une telle propriété a été aussi observée en creuset d'alumine, mais avec moins d'intensité. Ce phénomène nous a incités à utiliser un système à deux creusets (Fig. 15).

- Un creuset interne, feuille, grille ou creuset en or.

- Un creuset externe récepteur au sein duquel se développe la croissance des cristaux, à partir d'une phase liquide de composition différente par rapport au mélange de départ. De nombreux auteurs ont signalé ce phénomène (Annexe II) et ont tenté d'analyser la composition de cette phase liquide fluide. HOLTZBERG et FEILD [33] proposent 1 mole % Y, 25 moles % Ba et 74 moles % Cu.

### II-3 - RECUPERATION DES CRISTAUX DE YBCO

Après formation des cristaux de YBCO, l'élimination du flux ne peut se faire par mise en solution dans la mesure où ces cristaux réagissent avec l'eau et les acides. La récupération des cristaux de YBCO constitue donc une opération délicate et diverses solutions ont été envisagées : décantation du flux à haute température avant solidification, utilisation d'alumine poreuse pour "aspérer" le flux ... [47, 48]. Aucune des solutions ne s'est avérée satisfaisante du fait des problèmes de choc thermique et de pollution. L'emploi de creusets en or permettait de résoudre en partie les problèmes rencontrés. Au cours du refroidissement et de la précipitation des cristaux de YBCO, la composition de la phase fluide évolue entraînant une modification de ses propriétés de tensions superficielles, le flux résiduel ne mouille pas les cristaux et s'en

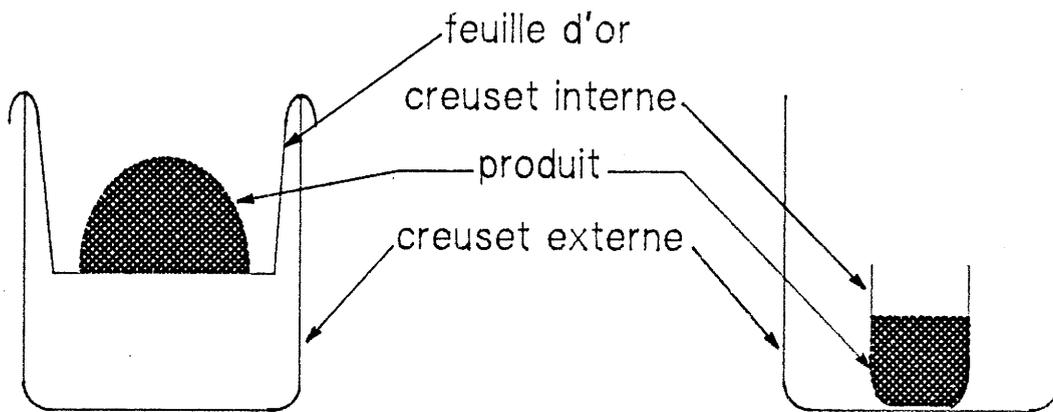


Fig. 15 - Schéma de principe du dispositif de croissance.



Fig. 16 - Creuset récepteur montrant les cristaux de YBCO et le flux solidifié (expérience 192).

sépare, se rassemblant en gouttes qui se solidifient. Les cristaux (Fig. 16) n'étant que peu souillés par le flux sont plus facilement récupérables, récupération d'autant plus aisée que les creusets en or de relativement faible épaisseur (0,2 à 0,4 mm) sont malléables.

En définitive, les choix aussi bien du flux que du creuset pour lesquels nous avons opté correspondent à des compromis qui tiennent compte à la fois de la complexité du diagramme de phase, des propriétés de la phase fluide et de la facile récupération des cristaux.

## **II-4 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **II-4 - 1 - Fours et régulations**

Les fours utilisés fonctionnent avec des résistances de Kanthal ou de chromite de lanthane permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1300 °C. Ils comportent des tubes en alumine étanche équipés de flasques refroidis à l'eau permettant d'effectuer les réactions chimiques sous gaz inerte ou réactif. Les régulations de température sont assurées par des unités Eurotherm commandées par des thermocouples Pt/PtRh 10 %. Les vitesses de montée et descente en température sont programmées entre 0,5 °C / h et 300 °C / h.

### **II-4 - 2 - Produits de départ**

Les oxydes  $Y_2O_3$ , CuO et le carbonate  $BaCO_3$  sont des produits titrant 99,9 % de pureté. Ils sont préalablement desséchés, puis stockés en atmosphère anhydre (dessicateur, boîte à gants).

### II- 4 - 3 - Préparation des poudres

La croissance de YBCO s'effectue à partir des produits YBCO et BaCuO<sub>2</sub> préalablement réagis et de CuO. En effet, cette étape est essentielle car elle permet d'éliminer la présence de carbonates ou d'oxycarbonates qui perturbe la cristallogénèse (diagramme de phase plus complexe avec l'apparition d'un composant supplémentaire CO<sub>2</sub>) et qui de plus favorise la dégradation des cristaux (chapitre V). Une variante consisterait à utiliser BaO<sub>2</sub> comme produit de départ.

La préparation de YBCO s'effectue en mélangeant en proportions stœchiométriques les oxydes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO et le carbonate BaCO<sub>3</sub>, qui dans les conditions thermiques utilisées se décompose en BaO + CO<sub>2</sub>. Le mélange est réalisé par broyage prolongé en mortier d'agate, puis la poudre est introduite dans des creusets en alumine. Un mélange plus intime peut être assuré par l'utilisation d'un vibreur. Les constituants de départ sont introduits dans un récipient en polyéthylène contenant un peu d'acétone pur et des billes d'agate. Celui-ci est alors animé d'un mouvement de vibration pendant 24 heures. La poudre obtenue est desséchée au bain-marie, puis placée dans un creuset en alumine introduit dans le four de réaction.

La synthèse de BaCuO<sub>2</sub> s'effectue à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques de l'oxyde CuO et du carbonate BaCO<sub>3</sub> selon le processus décrit ci-dessus.

Les cycles thermiques de réaction sont les suivants :

- YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> : 24 h à 950 °C, broyage et recuit 12 h à 950 °C.
- BaCuO<sub>2</sub> : 48 h à 900 °C, broyage et recuit 24 h à 900 °C.

Les différentes phases obtenues sont contrôlées par leurs spectres de poudres de rayons X (Fig. 17 et 18)) réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS, utilisant le rayonnement K<sub>α</sub> d'une anticathode de cuivre.

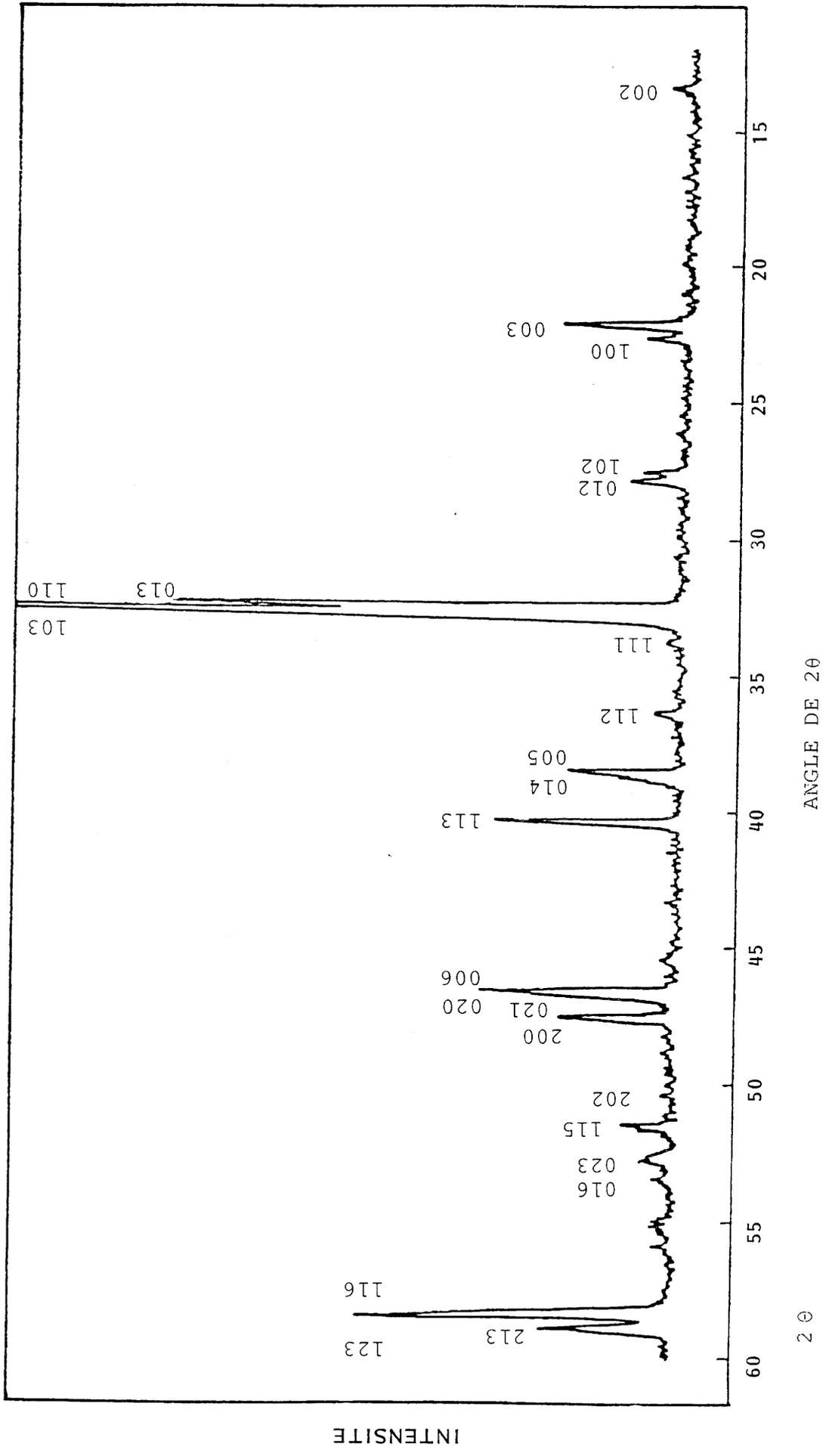


Fig. 17- SPECTRE DE DIFFRACTION X DU COMPOSE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

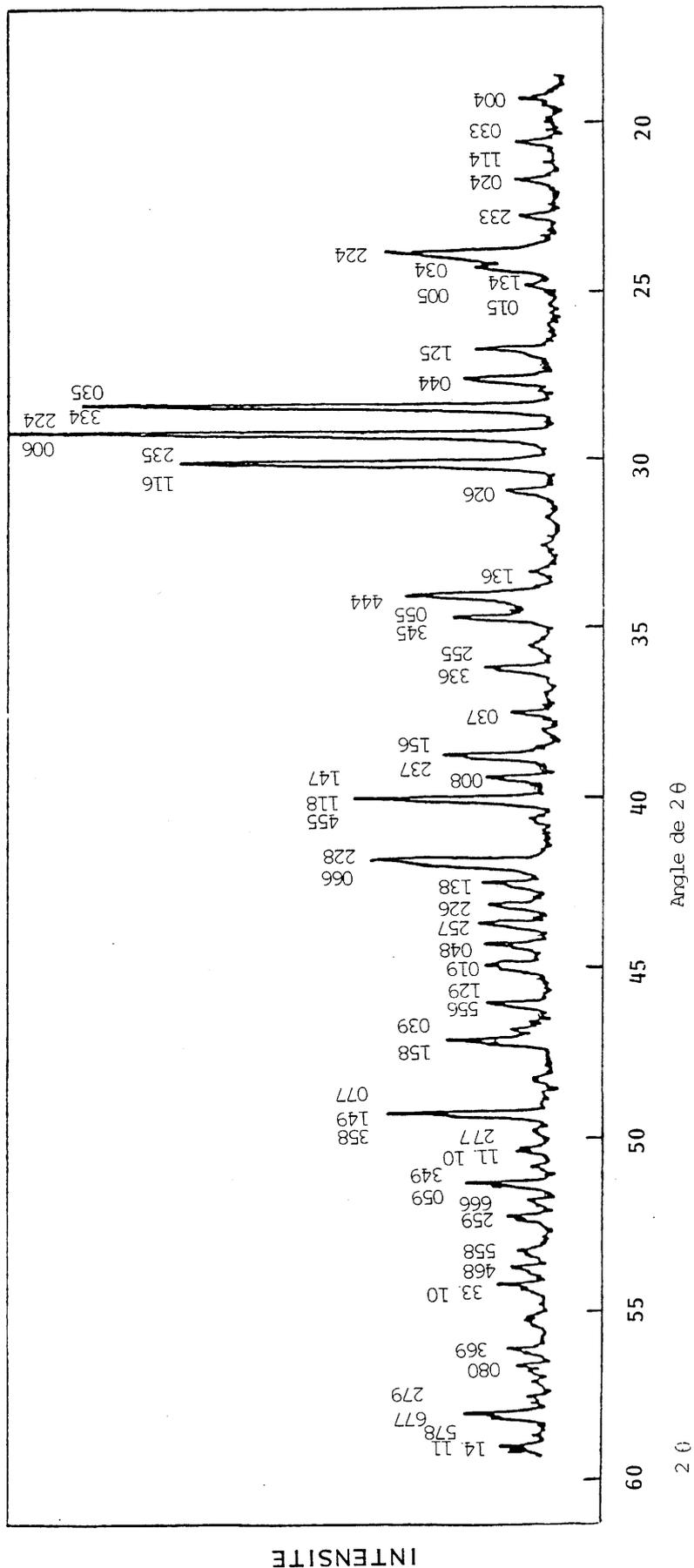


Fig. 18 - SPECTRE DE DIFFRACTION X DU COMPOSE  $BaCuO_2$ .

## II - 5 - EXPERIENCE DE CROISSANCE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Le mélange en proportions définies de YBCO,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$  est finement broyé et ensuite fritté à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  à l'air. La pastille de masse comprise entre 10 et 20 g, suivant la géométrie des creusets, est alors introduite dans le creuset interne (Fig. 15). La manipulation comporte les opérations suivantes :

- montée en température
- palier de la température
- refroidissement lent jusqu'à la température de solidification du flux
- refroidissement rapide jusqu'à l'ambiante.

Les divers paramètres expérimentaux pris en compte lors des différents essais sont les suivants :

- proportion flux/soluté (composition du mélange)
- température maximale de chauffe  $965^\circ\text{C} \leq T_{\text{max}} \leq 990^\circ\text{C}$
- durée du palier de température  $5\text{ h} \leq t \leq 35\text{ h}$
- vitesse de refroidissement  $0,5^\circ\text{C/h} \leq dT/dt \leq 10^\circ\text{C/h}$ .

Plusieurs compositions comprises dans la zone hachurée de la figure 7, paragraphe II-1, ont été testées. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'un mélange de 3 moles de YBCO, 21 moles de  $\text{BaCuO}_2$  et 40 moles de  $\text{CuO}$ . Le tableau 3 compare diverses compositions de la littérature. Le point choisi correspond à celui de KAISER [34], il est voisin de celui de LICCI [47], mais par contre assez différent de celui de SCHNEEMEYER [49], ce dernier plus riche en YBCO, donc augmentant la concentration en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nécessite une température de palier plus élevée non compatible avec le choix d'un creuset en or.

**TABLEAU 3**

Comparaison des diverses compositions choisies pour la croissance des monocristaux de YBCO

		KAISER [34] Ce travail	LICCI [47]	SCHNEEMEYER [49]
Composition globale (mole %)	YO <sub>1,5</sub>	3	2,60	6,67
	CuO	70	68,56	66,70
	BaO	27	28,84	26,63
Composition (mole)	Soluté YBCO	3	2,61	6,67
	Solvant BaCuO <sub>2</sub> CuO	21 40	23,62 37,11	13,34 33,35
Rapport Cationique	Ba / Cu	0,38	0,42	0,40
	Ba / Y	9	12	4
	(Ba + Y) / Cu	0,43	0,46	0,50

Pour une composition donnée, le domaine de température de palier optimale est relativement étroit et se situe pour notre cas vers  $973 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La durée du palier choisie est relativement longue (24 h). Elle permet d'assurer l'homogénéisation du bain et d'atteindre l'équilibre du système.

La vitesse de refroidissement apparaît comme un paramètre essentiel, en effet un refroidissement très lent favorise l'obtention de cristaux de grandes dimensions et relativement épais. Toutefois des vitesses voisines ou inférieures à  $0,5^\circ\text{C/h}$  entraînent des temps d'expérience très longs, aussi avons-nous choisi pour nos expériences une vitesse de refroidissement de l'ordre de  $1^\circ\text{C/h}$ .

L'abaissement de la température après la solidification complète du flux constitue également une étape importante. En effet, le cristal s'enrichit en oxygène, franchit la transition de phase quadratique - orthorhombique puis continue à s'enrichir en oxygène. Les propriétés supraconductrices des cristaux bruts de croissance sont fortement dépendantes de leur histoire thermique. Ainsi dans la littérature peut-on trouver des cristaux non supraconducteurs et des cristaux supraconducteurs avec des températures critiques variant de 20 à 92 K, ceci étant lié à la méthode de croissance utilisée et à la réoxygénation facile ou non au cours du refroidissement. Pour notre cas où les cristaux sont pour la plupart bien séparés du flux, ils présentent une température critique de début de transition comprise entre 60 et 90 K (chapitre IV) selon les conditions du refroidissement, nécessitant cependant un recuit ultérieur sous oxygène. Nous avons opté pour une vitesse de  $20^\circ\text{C/h}$  de  $900^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ , puis de  $50^\circ\text{C/h}$  jusqu'à la température ambiante.

Les paramètres expérimentaux qui ont conduit aux meilleurs résultats (taille et  $T_c$ ) sont rassemblés au tableau 4.

**TABLEAU 4**  
**Conditions optimales de croissance de YBCO**

Composition	% mole	4,7 YBCO	32,8 BaCuO <sub>2</sub>	62,5 CuO
	% (pondéral)	19,6 YBCO	48,7 BaCuO <sub>2</sub>	31,7 CuO
<b>Cycle thermique</b>  (à l' air)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Montée de 100°C/h jusqu'à 972°C</li><li>• Stabilisation à cette température pendant 24 h</li><li>• Descente lente de 1°C/h jusqu'à 900°C</li><li>• Descente assez rapide de 100°C/h jusqu'à 400°C</li><li>• Descente rapide de 50°C/h jusqu'à l'ambiante</li></ul>			

Chaque expérience permet d'obtenir une vingtaine de monocristaux ne représentant qu'une masse faible par rapport au mélange de départ. Aussi, la même charge est-elle soumise plusieurs fois au cycle thermique de croissance.

Comme nous l'avons signalé précédemment, les cristaux étant séparés du flux, sont facilement extraits (Fig. 16). La plupart des cristaux croissent sur le fond et le bord des parois du creuset externe, d'autres cristaux par contre, emprisonnés dans le flux, sont plus difficilement récupérables.

Les cristaux obtenus de couleur noire, avec un éclat miroir présentent tous des faces bien développées perpendiculaires à l'axe c. Deux types de morphologie peuvent cependant être distingués :

- des plaquettes rectangulaires de dimension dans le plan (a, b) pouvant atteindre le cm et plus, d'épaisseur variant de 20 à 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 19, 20, 21). Ces cristaux pour les plus minces sont relativement fragiles et peuvent se casser au cours de leur extraction.

- Des cristaux plus massifs en forme de parallélépipède à base carrée ou rectangulaire (face (001)), de dimensions dans le plan (a, b) comprises entre 0,5 et 3 mm et d'épaisseur de 200 à 400  $\mu\text{m}$  avec des faces latérales bien définies (Fig. 22 - 24).

A titre d'exemple, le tableau 5 rassemble les dimensions approchées de 12 cristaux de l'expérience 149. Les deux types de morphologie décrites ci-dessus peuvent être remarqués.

Une observation au microscope optique de la face (001) révèle la présence de gradins et de spirales de croissance sur la plupart des cristaux obtenus. L'adjonction de polariseurs croisés met en évidence une structure en domaines caractéristique d'une transition structurale de type ferroélastique. Une analyse détaillée de ces observations sera faite au chapitre III.

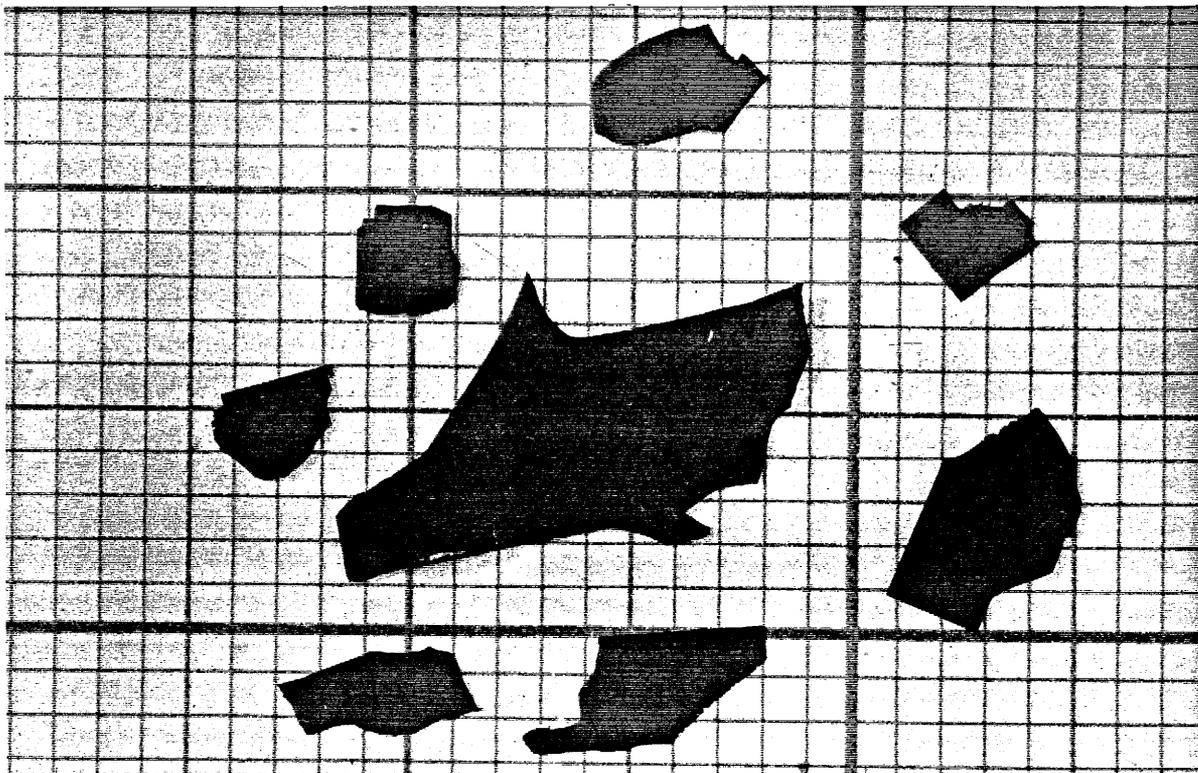


Fig. 19 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 183 (1 carreau = 1mm).

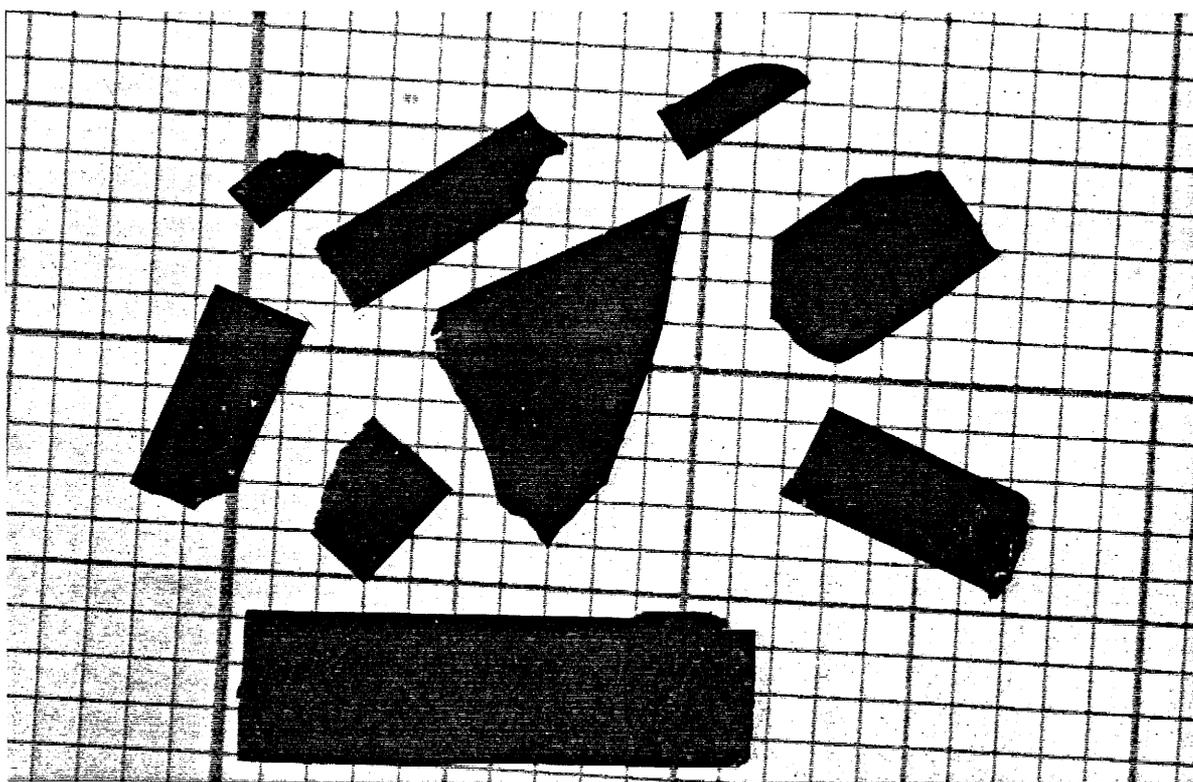


Fig. 20 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 29 (1 carreau = 1mm).

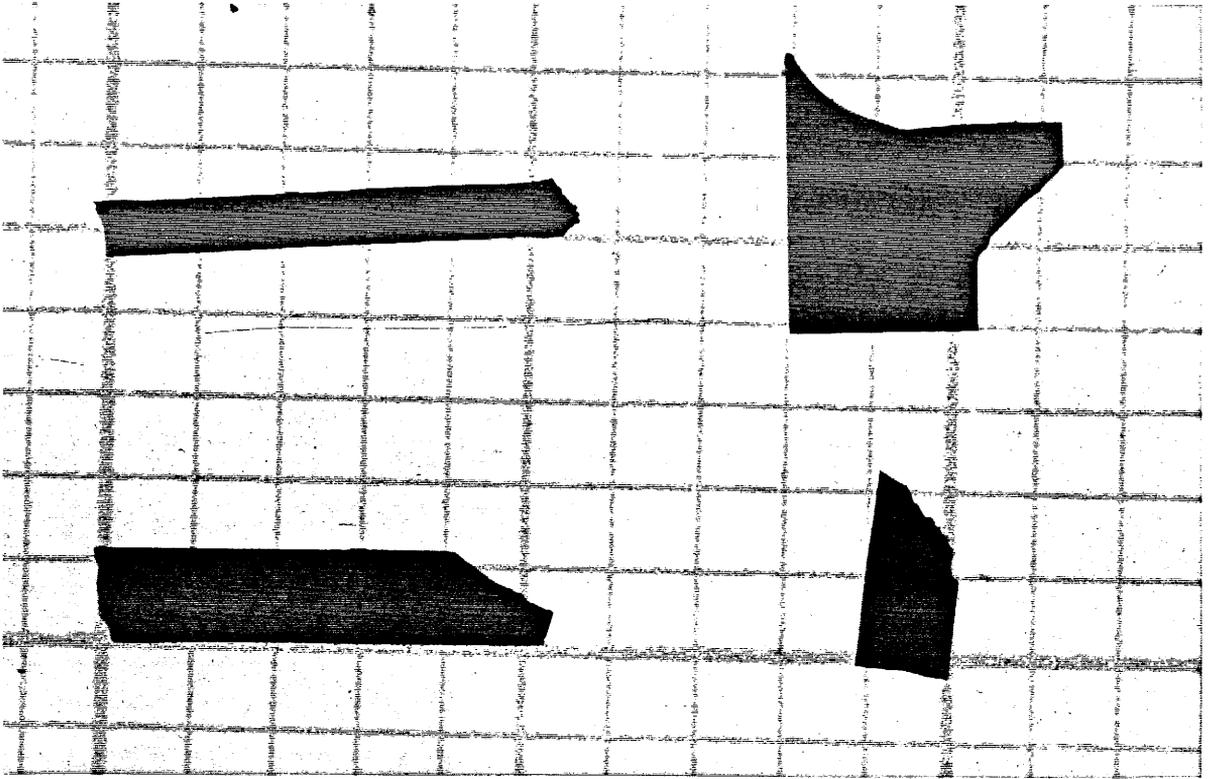


Fig. 21 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 24 (1 carreau = 1 mm).

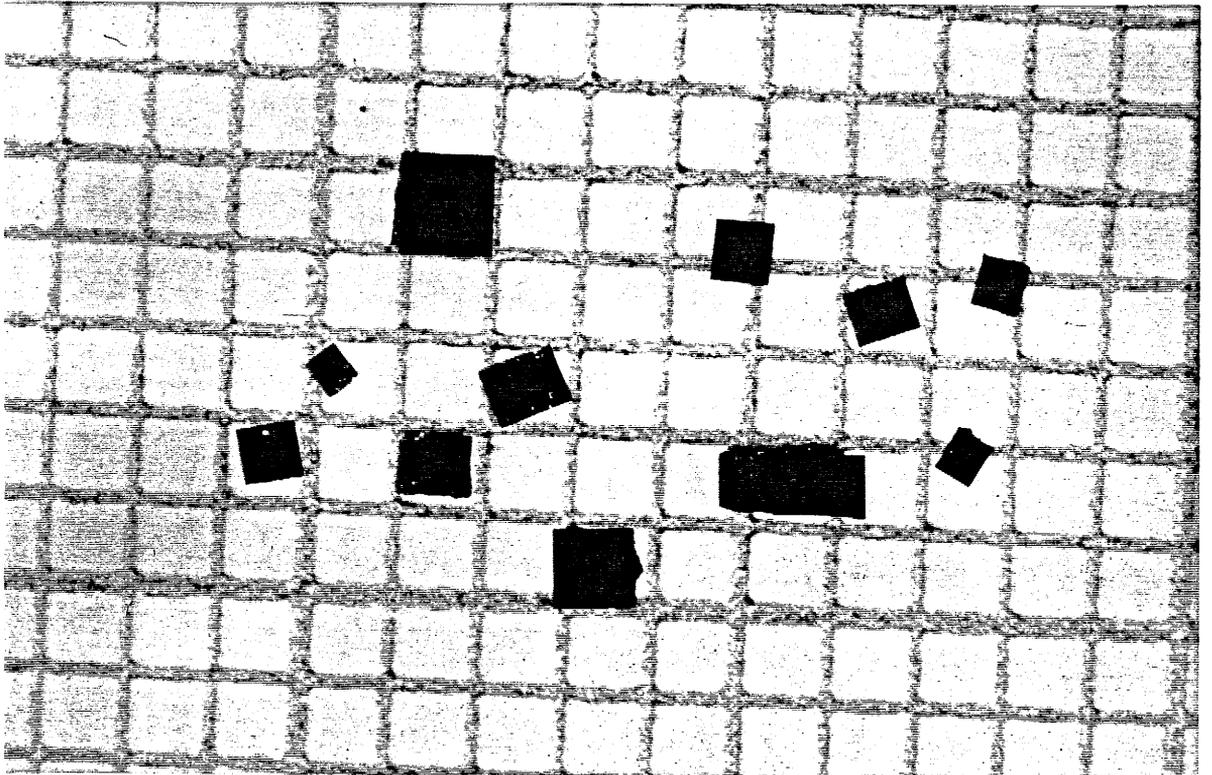


Fig. 22 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 192 (1 carreau = 1 mm).

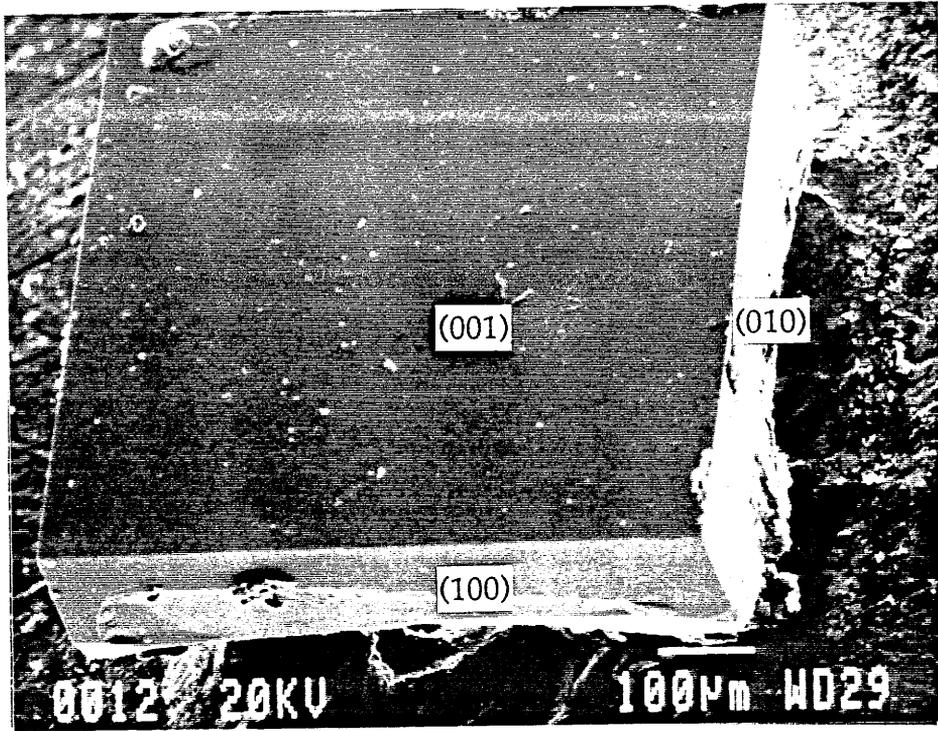


Fig. 23 - Cristal brut de croissance, expérience 870.

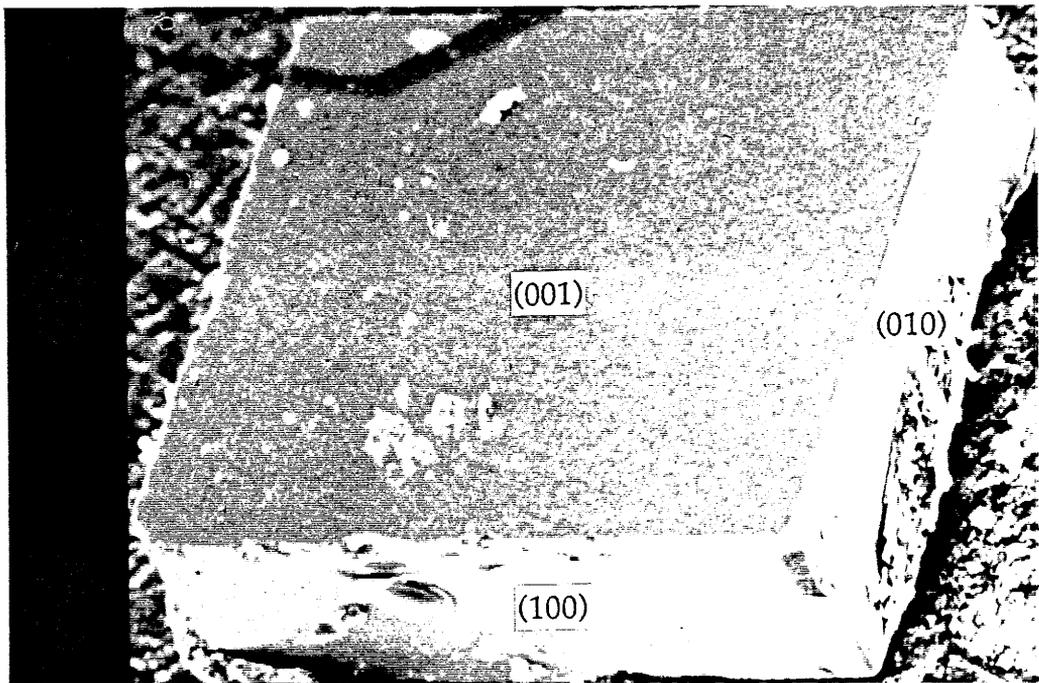


Fig. 24 - Cristal brut de croissance, expérience 870.

TABLEAU 5

Dimensions approchées de 12 cristaux de l'expérience 149  
(données par ordre croissant de leurs épaisseurs)

DIMENSIONS (mm <sup>3</sup> )
3 x 2 x 0,02
2 x 2 x 0,03
5 x 3 x 0,06
3 x 2,30 x 0,10
1 x 1 x 0,15
1,50 x 1,50 x 0,19
2 x 2 x 0,20
3 x 3 x 0,20
1 x 1,20 x 0,24
0,30 x 0,20 x 0,25
2 x 1,50 x 0,28
1 x 1 x 0,30

A côté des cristaux de YBCO apparaissent des cristaux de CuO (Tenorite), de symétrie monoclinique, parfaitement reconnaissables par leur forme en baguette prismatique pouvant atteindre des dimensions de l'ordre de 5 mm de long et de 1 mm de section, couleur noire bleutée (Fig. 25).

L'analyse du spectre de rayons X de la partie solidifiée après précipitation des cristaux a montré la présence majoritaire des deux phases BaCuO<sub>2</sub> et CuO et d'une phase en faible quantité YBCO. La charge non fondue contient également ces trois phases, mais dans une proportion différente avec un accroissement des raies caractéristiques de la phase YBCO.

## II - 6- TRAVAUX EN CROISSANCE CRISTALLINE SUR LA PHASE YBCO

Des résultats significatifs obtenus depuis 1987 sur la croissance cristalline de la phase YBCO ont été rassemblés sous forme de tableau en Annexe II.

Nous y avons fait figurer : la composition du mélange initial, la nature du creuset, la température du palier haut, la vitesse de refroidissement au cours de l'étape de croissance et enfin les dimensions optimales des cristaux synthétisés. La température critique  $T_c$  ainsi que la largeur de la transition  $\Delta T_c$  n'y figurent pas, étant dépendantes de nombreux paramètres comme le recuit sous oxygène etc, et par conséquent très disparates.

On peut noter en première analyse plusieurs types de techniques :

- mélange de départ appartenant au diagramme de phase YBCO - BaCuO<sub>2</sub>-CuO, température de palier haut plus basse que la température de décomposition péritectique de YBCO, fusion partielle du mélange [32, 45, 47, 49, 52, 53, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 69, ce travail].

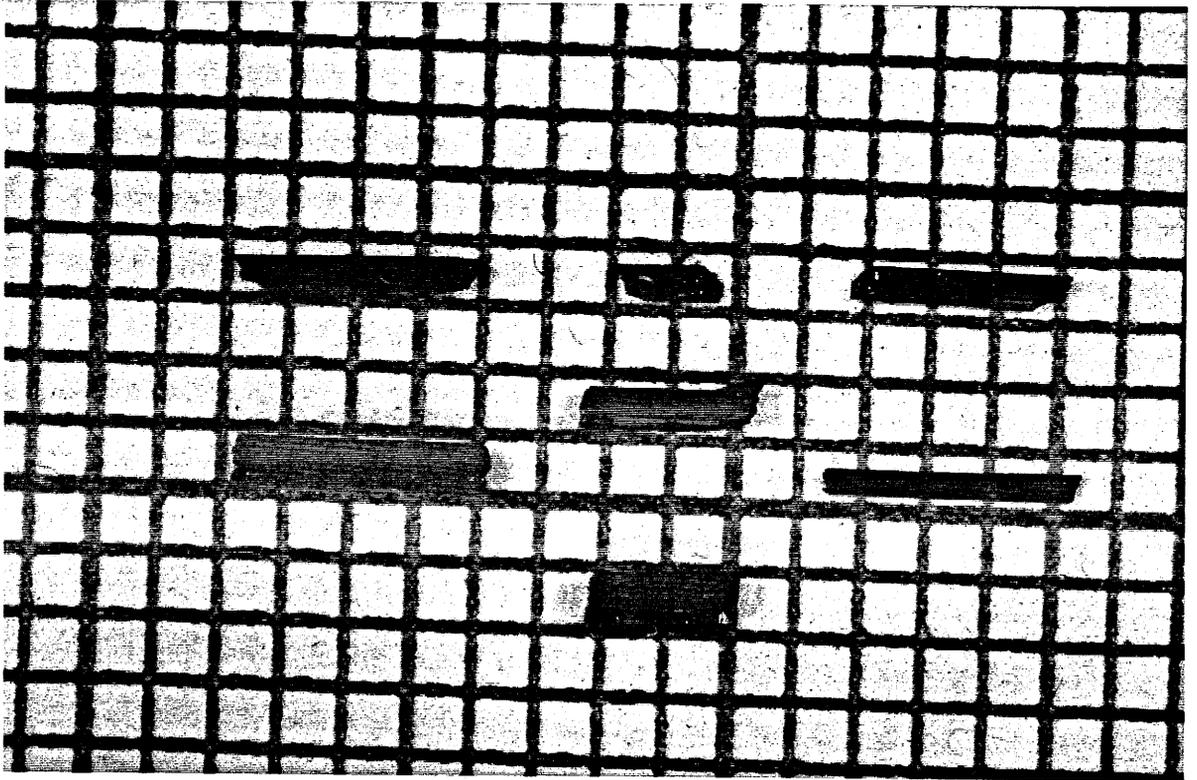


Fig. 25 - Cristaux de CuO (1 carreau = 1mm).

- mélange de départ appartenant au diagramme de phase YBCO - BaCuO<sub>2</sub>-CuO ou à la droite de composition YBCO-CuO, température élevée conduisant à une fusion totale du mélange, croissance par refroidissement lent au sein des cavités créées par le départ de composés gazeux CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, de carbonates, CuO ← Cu<sub>2</sub>O, présence de nombreuses phases parasites [39, 44, 50, 51, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 67, 68, 70, 71]. Certains auteurs effectuent des ajouts au mélange initial, citons Cu<sub>2</sub>O [68], B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [51], PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [71].

- Mélange stœchiométrique et cristallisation en phase solide très légèrement en dessous du point de décomposition péritectique soit seul, soit en présence d'un minéralisateur conduisant à des blocs de dimensions supérieures aux méthodes précédentes, blocs constitués en fait de polycristaux orientés avec une faible mosaïcité, mais contenant des phases d'impureté comme Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaCuO<sub>2</sub>, CuO [61, 72] et un dopage par les agents minéralisateurs (K, Na). Ces techniques sont appelées croissance par minéralisation et croissance par grossissement de grains.

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS OPTIQUES

Les études de microscopie optique en lumière polarisée réfléchie et de microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé la présence de spirales de croissance et de domaines ferroélastiques sur les cristaux de YBCO dont nous allons étudier respectivement la morphologie et la structure.

Dans une première partie, nous montrerons qu'à partir de la théorie PBC "Periodic Bond Chain" d'HARTMAN et de PERDOCK [79] [Annexe III] on peut déduire la morphologie des cristaux de YBCO ; ensuite dans une deuxième partie, nous décrirons la structure en domaines caractéristiques du matériau YBCO (dimensions, orientations,...). Cette structure complexe constitue un ensemble de défauts microscopiques et macroscopiques dont l'influence sur les propriétés physiques doit être prise en compte.

### III - 1 - ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES SPIRALES DE CROISSANCE

L'examen de la morphologie des cristaux de YBCO bruts de croissance est un des moyens permettant une meilleure compréhension des mécanismes de croissance susceptibles d'influencer ses propriétés physiques.

Les clichés de la figure 26 représentent la face {001} de cristaux de YBCO bruts de croissance. La figure 26-a montre trois spirales isolées régulières, la figure 26-b une succession de spirales coopératives qui prennent naissance sur une chaîne de dislocations vis.

Les clichés de la figure 27 a et b donnent une vue plus précise de l'émergence de plusieurs spirales. Dans un cas apparaît l'interpénétration de deux spirales de sens opposé (a), dans le second cas au contraire un ensemble de spirales de même sens à partir de plusieurs dislocations (b).

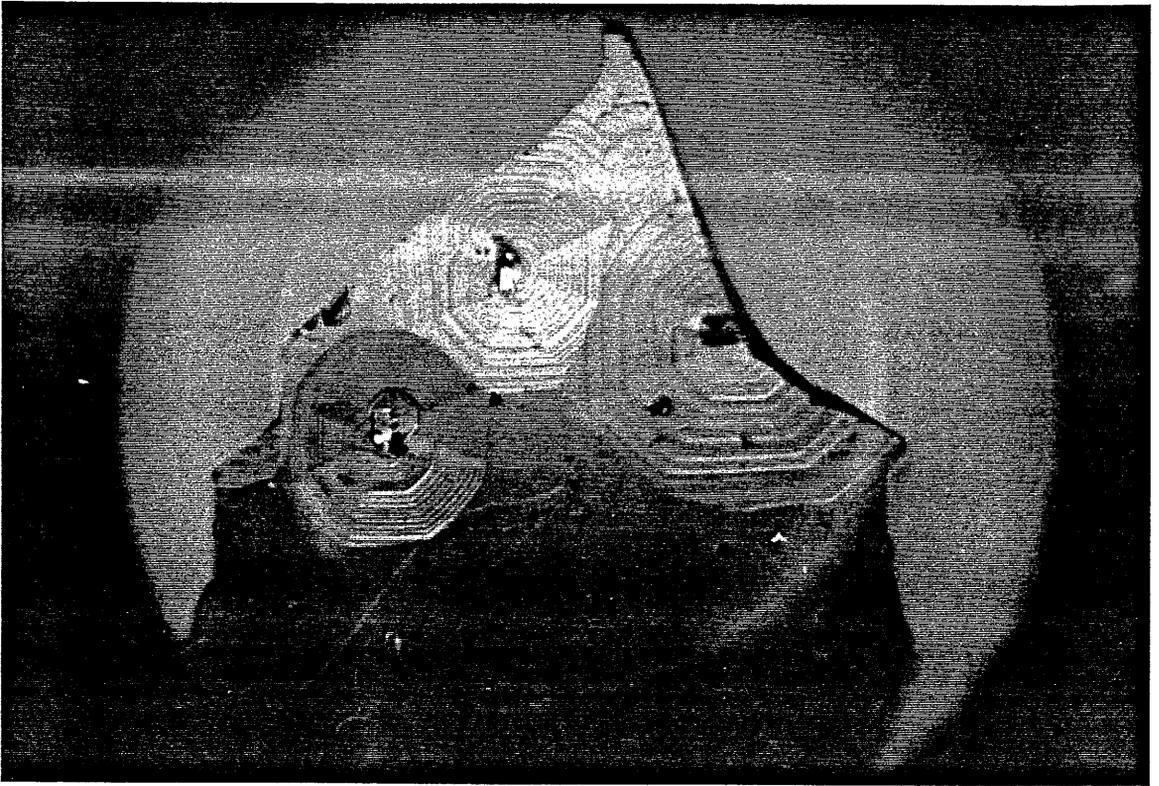


Fig. 26 a - Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée réfléchie montrant 3 spirales de croissance isolées régulières).

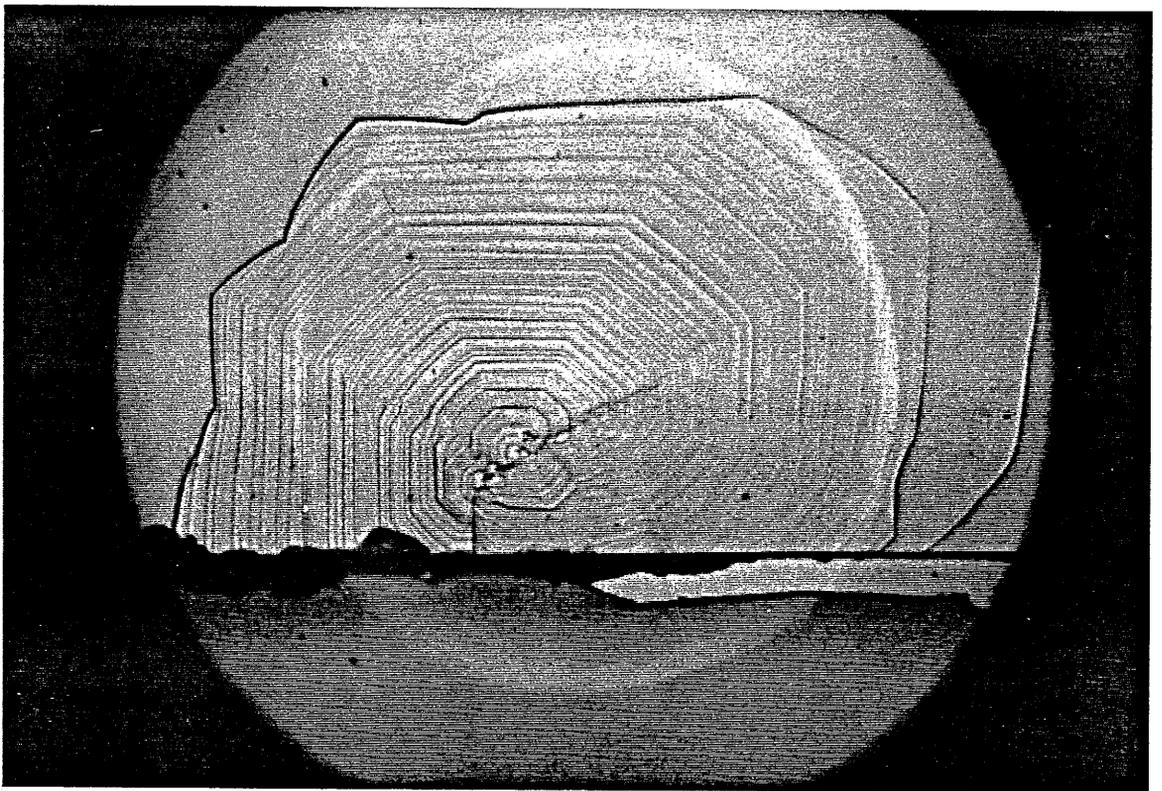


Fig. 26 b - Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée réfléchie) montrant une succession de spirales coopératives à partir d'une chaîne de dislocations vis.



Fig. 27 a - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant l'interpénétration de deux spirales de sens opposé à partir de deux dislocations de signes contraires.

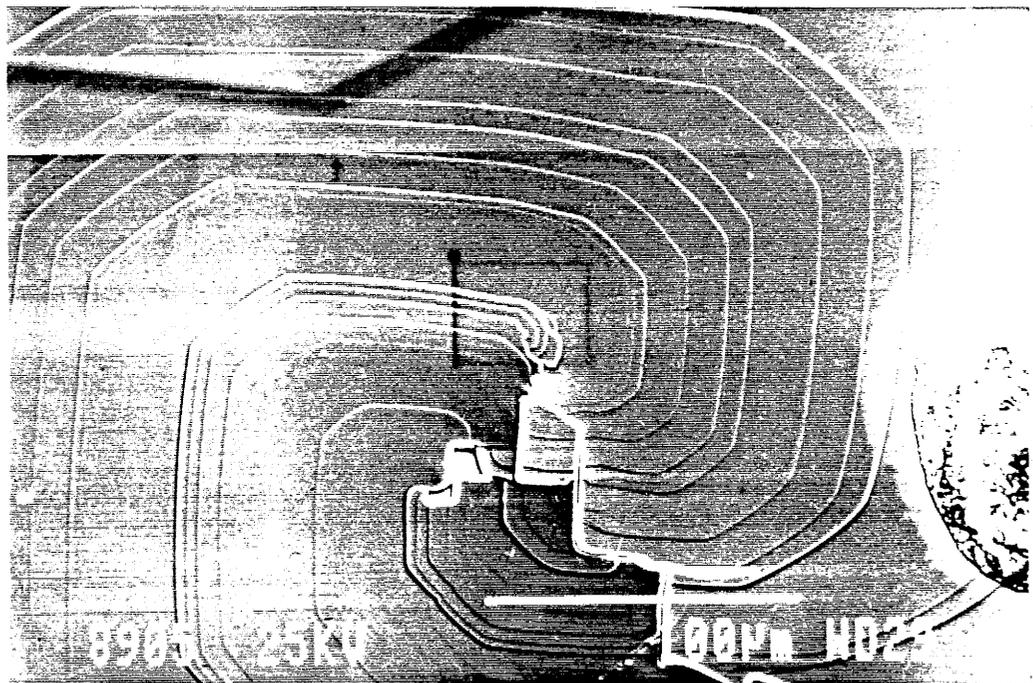


Fig. 27 b - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant un ensemble de spirales de croissance de mêmes sens prenant naissance sur plusieurs dislocations de mêmes signes.

Les spirales présentent une forme octogonale. Cette forme de spirale particulière peut s'expliquer à partir d'une analyse simple de la théorie PBC [69]. En première approximation un "PBC" est une chaîne ininterrompue de liaisons fortes (liaisons formées au cours de la croissance) qui se répètent périodiquement selon une direction cristallographique donnée.

Du point de vue théorique, l'apparition d'une telle spirale polygonisée plutôt qu'une spirale circulaire est liée à la rugosité des gradins. En effet un gradin rugueux entraîne une densité de crans forte et une avance du gradin indépendante des directions cristallographiques ; en revanche un gradin lisse (faible densité de crans) se déplace selon des directions cristallographiques en relation avec des liaisons fortes. De telles liaisons fortes doivent être mises en évidence pour conforter cette analyse.

Si l'on considère la structure quadratique de YBCO (Fig. 28), phase thermodynamiquement stable dans le domaine de température envisagée pour la croissance (950 - 1000 °C), deux PBC peuvent être distingués ainsi que l'ont montré SUN et al [69].

- Le premier parallèle à l'axe [100] (ou [010]) constitué des chaînes Cu(2) - O (3) - Cu (2) - O (3).

- Le second parallèle à la direction [110] constitué par les chaînes Ba - O (1) - Ba - O (1).

Nos propres observations sont en accord avec cette analyse (Fig. 26 et 27). La figure 29 montre bien l'accord avec la direction des PBC envisagée.

Le long d'une chaîne de dislocations naissent des spirales qui s'interpénètrent donnant un ensemble de gradins déformé dont les principales arêtes sont parallèles aux directions [100] et [010], les petites arêtes ou troncatures parallèles aux directions [110] et [ $\bar{1}\bar{1}0$ ].

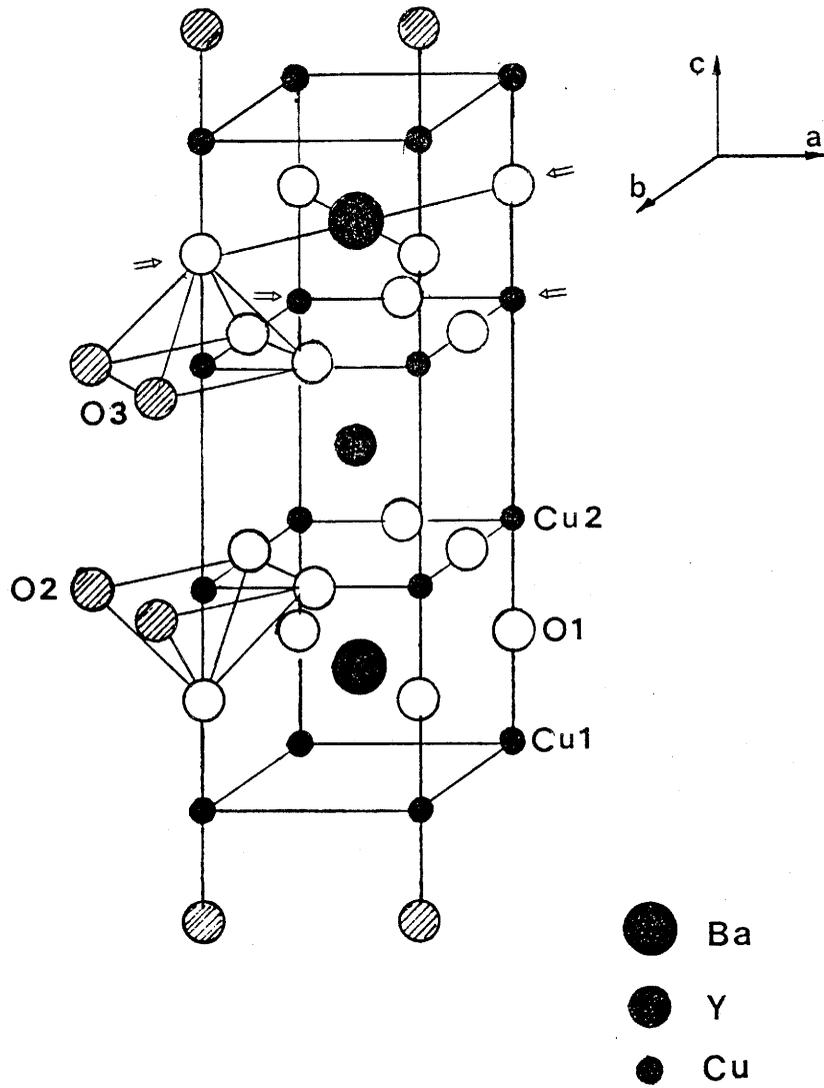


Fig. 28 - Structure du composé quadratique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , avec indication des deux directions "PBC".

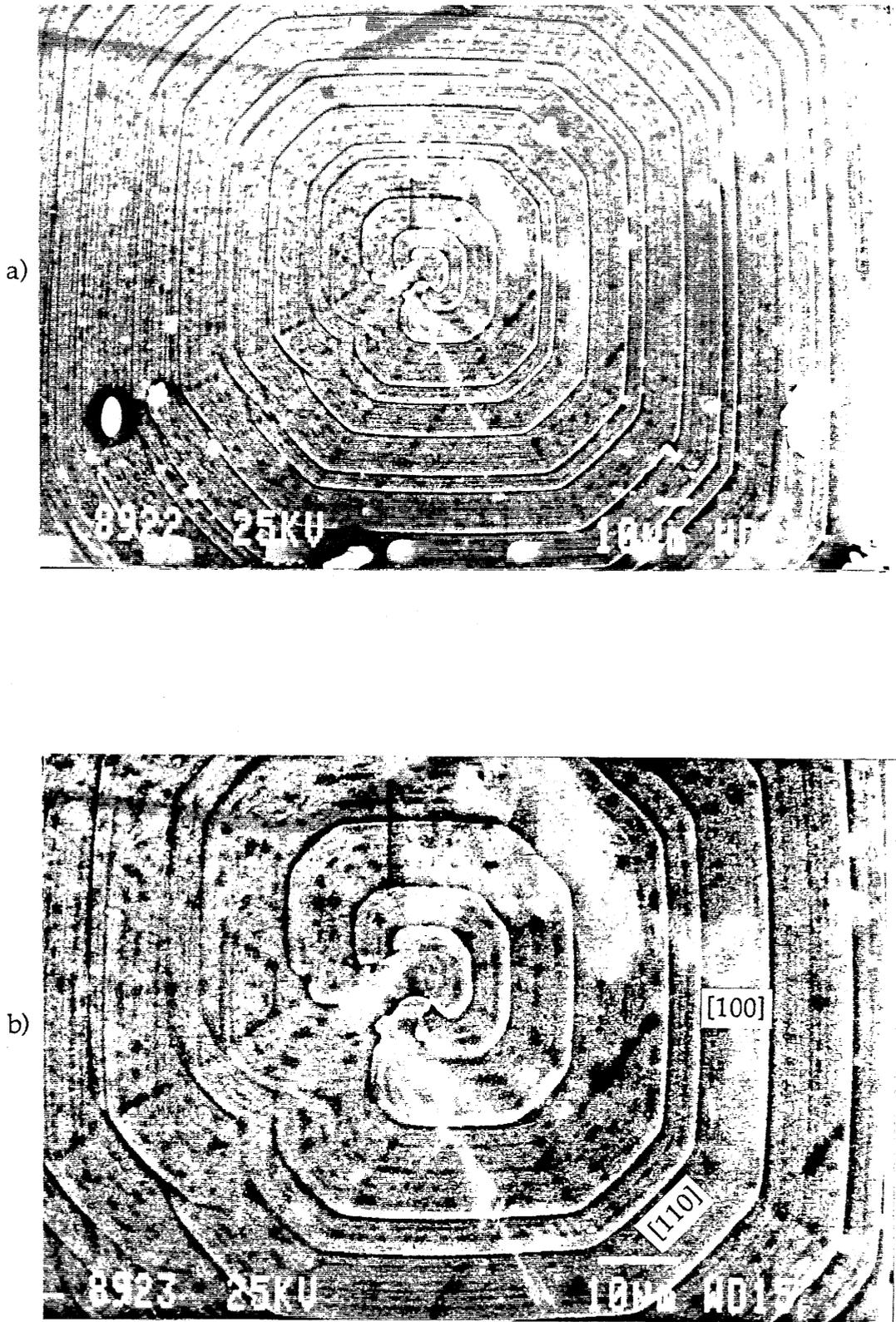


Fig. 29 - Spirales de croissance vues en microscopie électronique à balayage.

Ce mécanisme de croissance en spirale contrôlé par des dislocations vis est caractéristique, comme le mécanisme de germination bidimensionnelle, des faces de type F (Annexe III). Ces faces {001}, {100} et {010}, croissent avec les vitesses les plus lentes, elles déterminent ainsi la forme et la morphologie du cristal.

Une étude plus détaillée à partir de la théorie PBC a été effectuée par VAN DE LEENPUT et al [80]. Ces auteurs ont déterminé les faces caractéristiques des cristaux de YBCO ainsi que leur importance relative soit  $\{001\} \approx 8 \{010\} \gg \{103\} > \{110\}$ .

La figure 30 représente un cristal de YBCO où les faces en présence correspondent respectivement aux plans (001), (100) et (010) dans le rapport de surface prévu par la théorie PBC. La figure 31 montre également ces plans ainsi qu'une troncature correspondant au plan (013) (extrêmement rare) signalé ci-dessus.

Il est à noter l'obtention par HOLTZBERG et FEILD [33] à côté de cristaux en plaquettes, de cristaux de YBCO dont les faces principales sont toujours {001}, {100} et {010}, mais avec des surfaces de dimensions voisines (cubes). SCHEEL [81] signale l'augmentation de l'épaisseur des cristaux de YBCO avec la diminution de la vitesse de refroidissement (inférieure à 0,5°C/h) et propose pour la croissance des plaquettes un mécanisme à forte sursaturation entraînant un régime de croissances instable.

Des études systématiques en fonction des conditions de croissance et en particulier de la nature du creuset et des impuretés présentes, sont donc à envisager pour une meilleure compréhension des phénomènes.

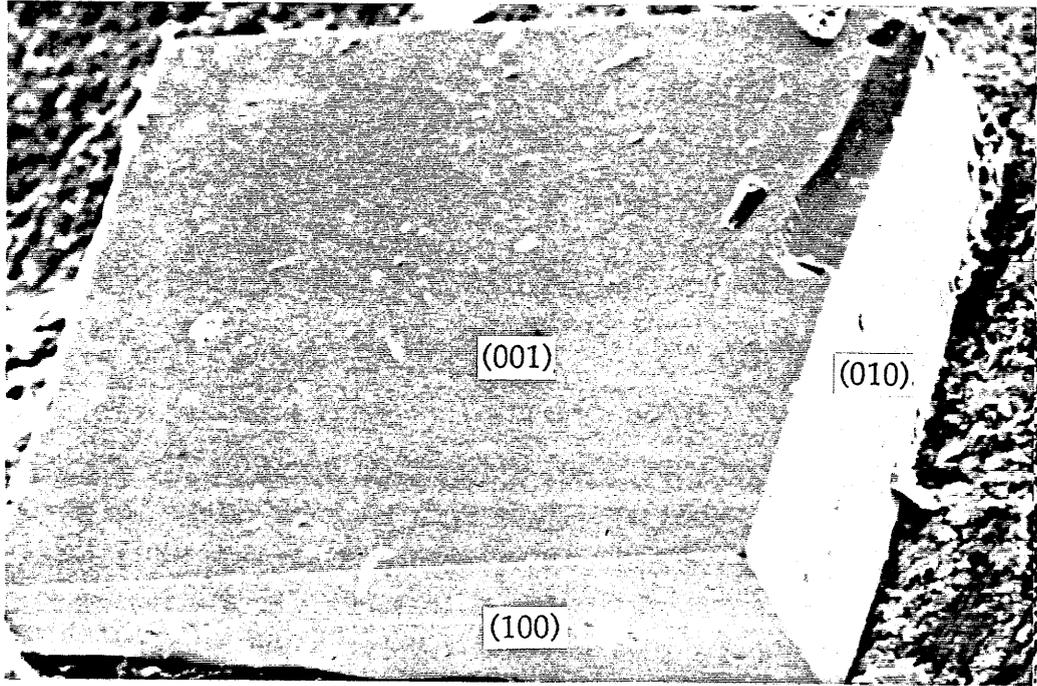


Fig. 30 - Cristal YBCO montrant les plans (001), (100) et (010).

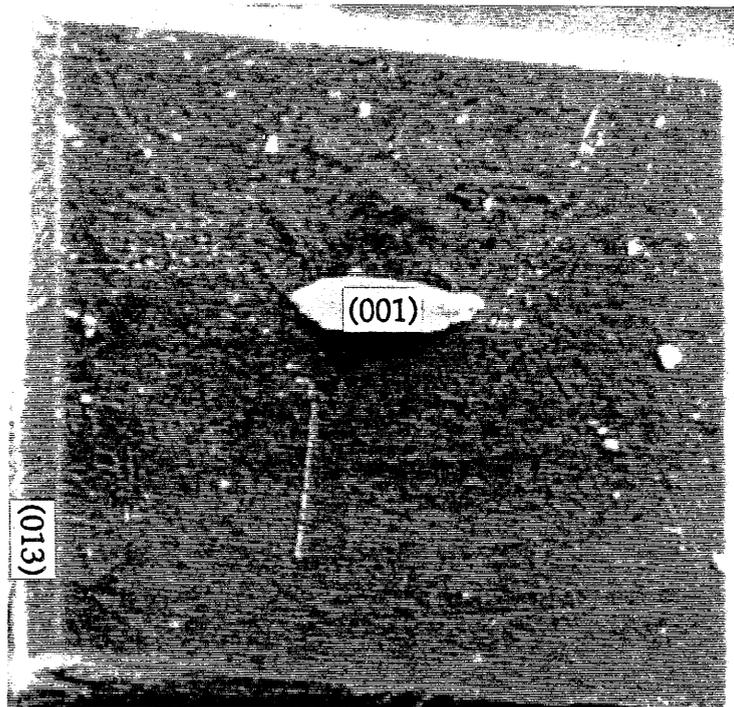


Fig. 31 - Cristal YBCO montrant les plans (001) et (013).

### III - 2 - ETUDES DES DOMAINES FERROELASTIQUES

Comme il a été précédemment signalé, au cours du refroidissement, la phase YBCO s'enrichit en oxygène et une transition structurale entre la phase quadratique et la phase orthorhombique basse température apparaît (P4/mmm - Pmmm). Cette transition de phase s'accompagne de l'apparition de domaines ferroélastiques qui peuvent être révélés par microscopie optique en lumière polarisée.

Une étude de la structure en domaine sur la base des travaux de SCHMID et al [82, 83, 84] a été menée par voie optique.

Les cristaux présentent des structures en domaine différentes pour une même préparation et ceci quels que soient le cycle thermique et l'atmosphère utilisés (oxygène ou air). On peut trouver ainsi :

- des cristaux comportant de larges zones monodomaines de plusieurs dizaines de mm avec seulement un type de parois parallèles à (110).

- des cristaux contenant à la fois des zones monodomaines associées à des zones où la densité des lamelles de domaines est forte avec des parois perpendiculaires (110) et ( $1\bar{1}0$ ). Ces domaines en lamelles observés par microscopie électronique n'excèdent pas dans certains cas quelques nm d'épaisseur [85].

- des cristaux dans lesquels ces dernières zones de forte densité de domaines dominant. La plupart des cristaux examinés comportent une telle structure en domaine. Les propriétés optiques liées à cette structure en

domaine [face (001)] dépendront fortement de la largeur des domaines (de quelques nm à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ).

Les photographies 32-a et b montrent respectivement les deux derniers cas. Elles ont été obtenues avec les polariseurs croisés parallèlement aux directions [110] et  $[1\bar{1}0]$  du cristal. Par rotation du cristal sur la platine porte objet du microscope, on observe avec les polariseurs croisés quatre positions de maximum et de minimum tous les  $90^\circ$  (Fig. 33-a, b, c et d). Il apparaît deux directions de parois à  $90^\circ$ . La trace de ces parois sur les plans (001) est parallèle aux directions [110] et  $[1\bar{1}0]$  en accord avec les tables de SAPRIEL [86]. La continuité de la structure en domaine est illustrée sur les figures 34-a et b, elles représentent les deux faces opposées (001) d'un cristal YBCO. Ceci constitue un test de la qualité cristalline.

Selon la classification de AIZU [87], la transition  $4/mmm - mmm$  conduit à deux types de domaines. Des travaux récents [88] ont montré que le nombre de domaines pouvait être plus important, ce qui justifie qu'on ait dénombré quatre types de domaines d'orientation différente. Ils sont illustrés par le schéma de la figure 35 a (deux paires de domaines parallèles séparées par des parois (110) et  $(1\bar{1}0)$  et dont les axes a et b orthorhombiques sont inclinés dans des domaines adjacents de  $\alpha/2$ ;  $\alpha$  l'angle de cisaillement est défini par :  $\alpha = 90^\circ - 2 \arctg(a/b)$ , de l'ordre de  $1^\circ$  pour le matériau YBCO. Ces quatre types de domaines ont également été mis en évidence par des diagrammes de précession de rayons X où l'on peut observer un quadruplement des taches du réseau réciproque [82] (Fig. 36).

Deux types de parois peuvent être mis en évidence (Fig. 37).

- d'une part, les parois mécaniquement permises qui ne sont pas sous contrainte et qui séparent des lamelles de domaines parallèles,

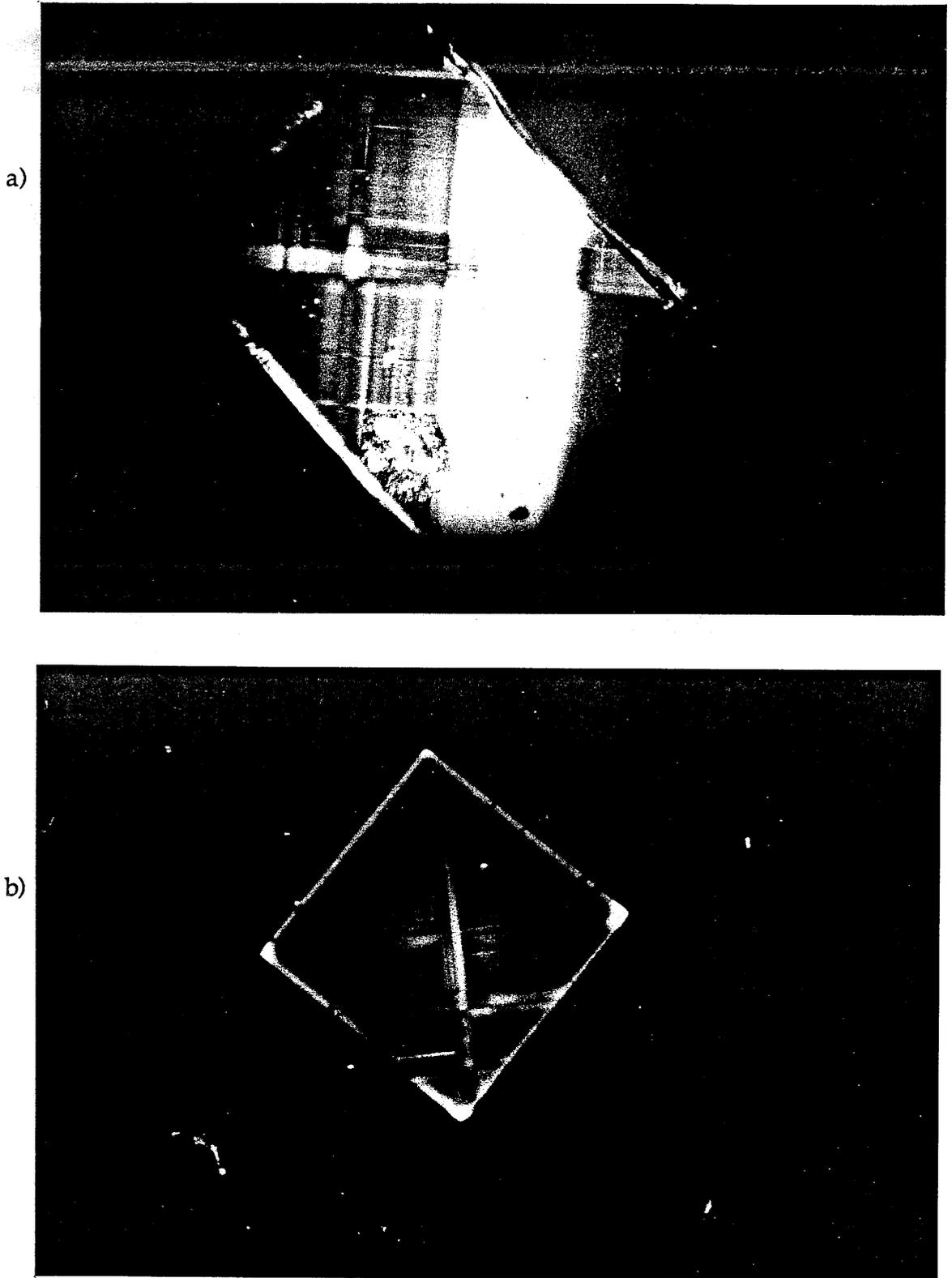
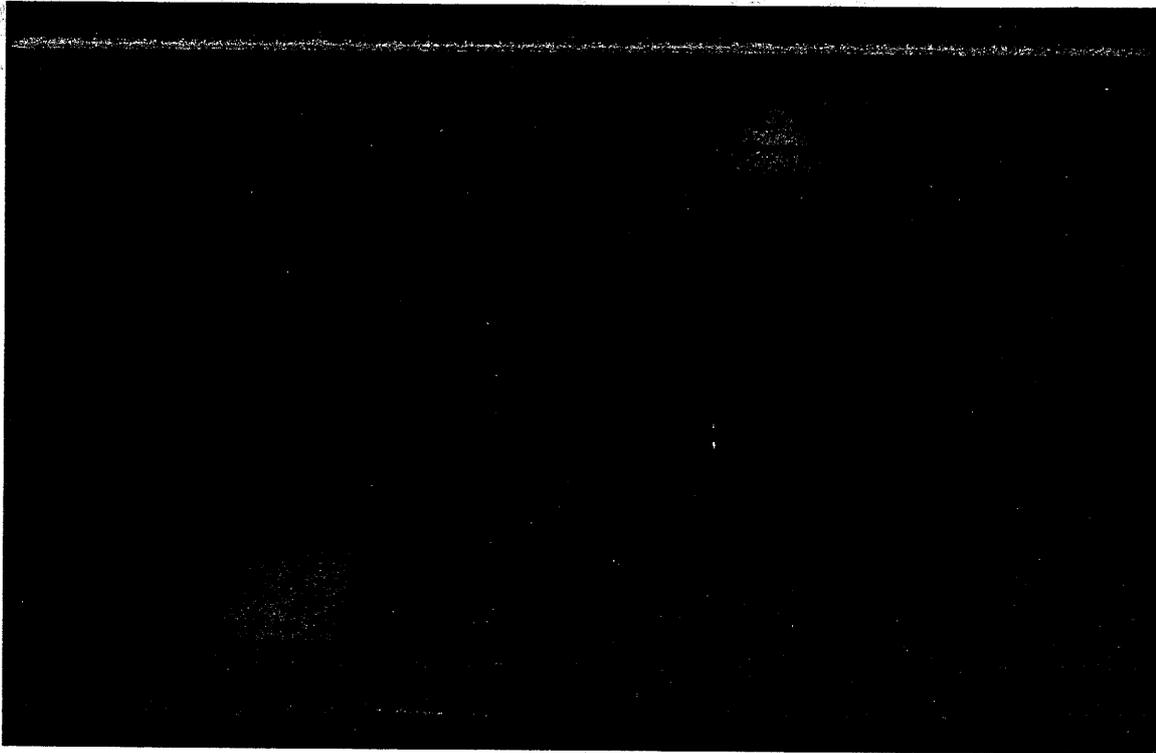


Fig. 32 - Structure en domaines, face (001) de cristaux de YBCO

- a) Cristal contenant une large zone monodomaine associée à des zones à forte densité de domaines.
- b) Cristal présentant des domaines à 90°.

a)



b)

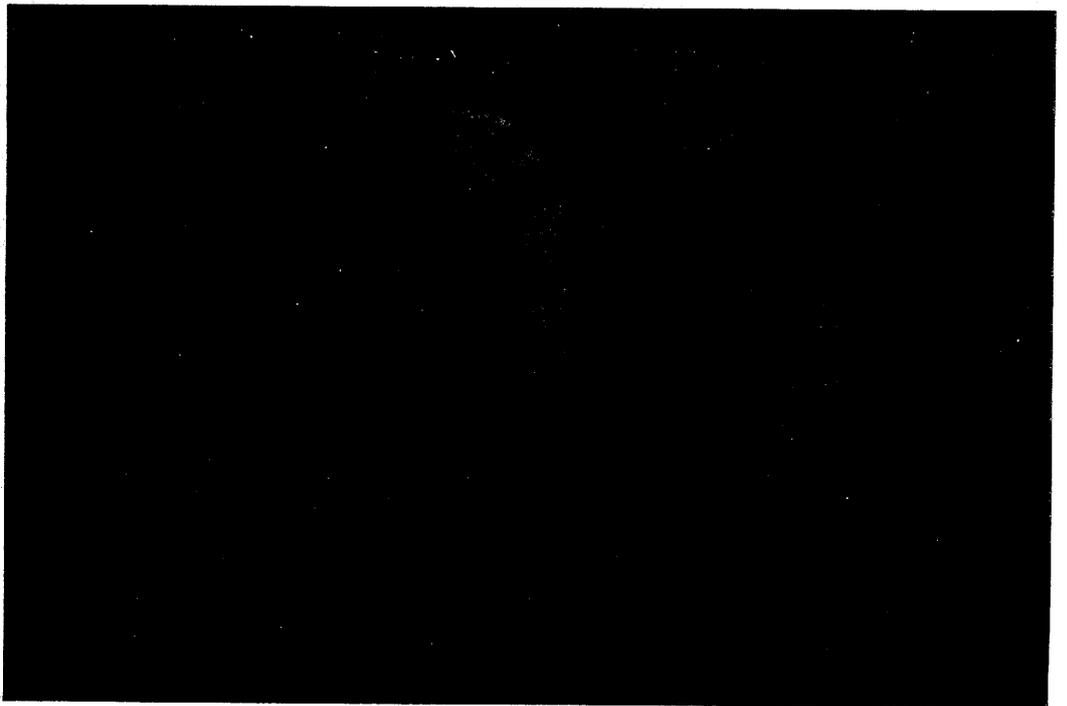
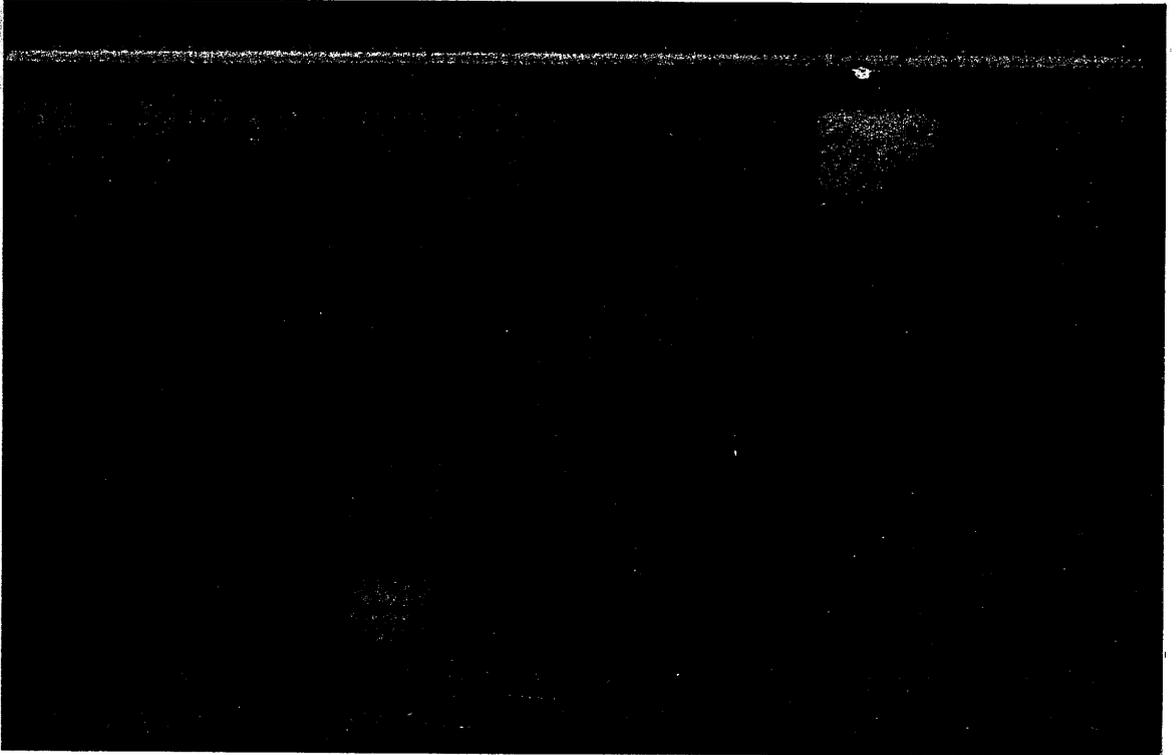


Fig. 33 - Structure en domaines de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> face (001) pour quatre orientations du cristal à 90°, nicols croisés // et ⊥ aux directions [110] et [1 $\bar{1}$ 0].

c)



d)



Fig. 33 - Structure en domaines de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> face (001) pour quatre orientations du cristal à 90°, nicols croisés // et ⊥ aux directions [110] et [1 $\bar{1}$ 0].

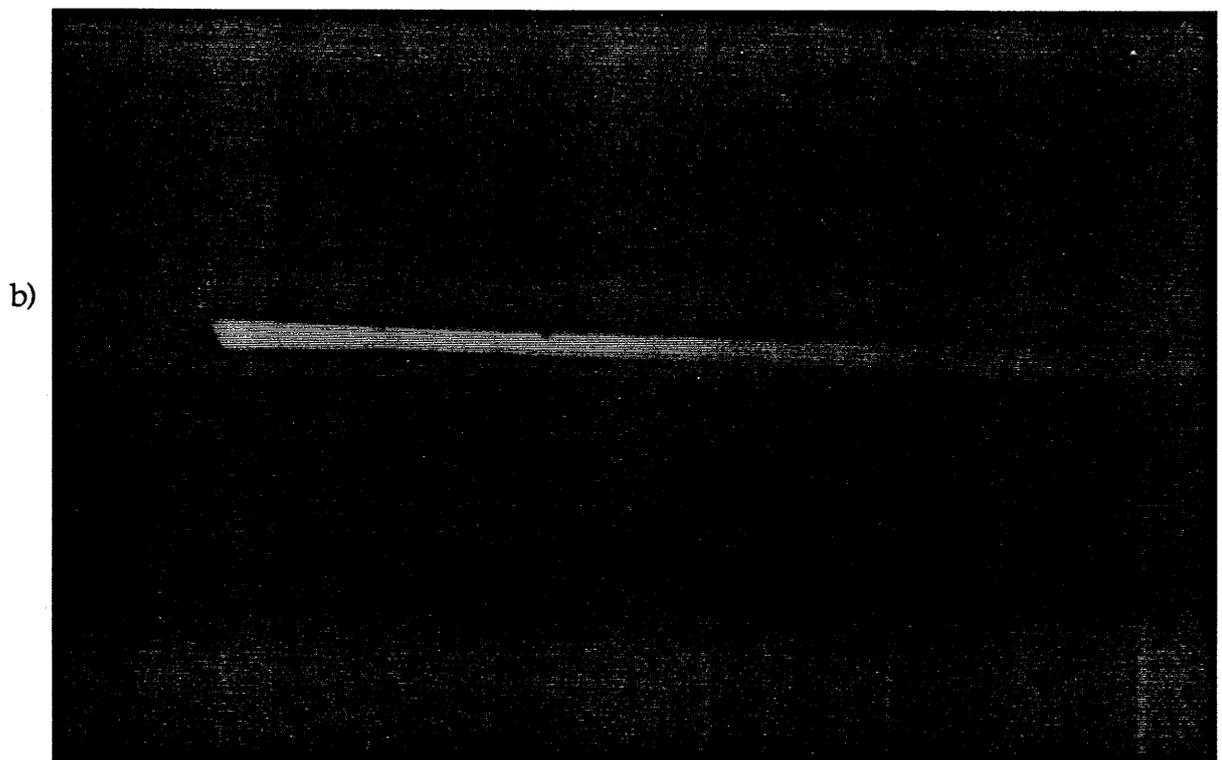
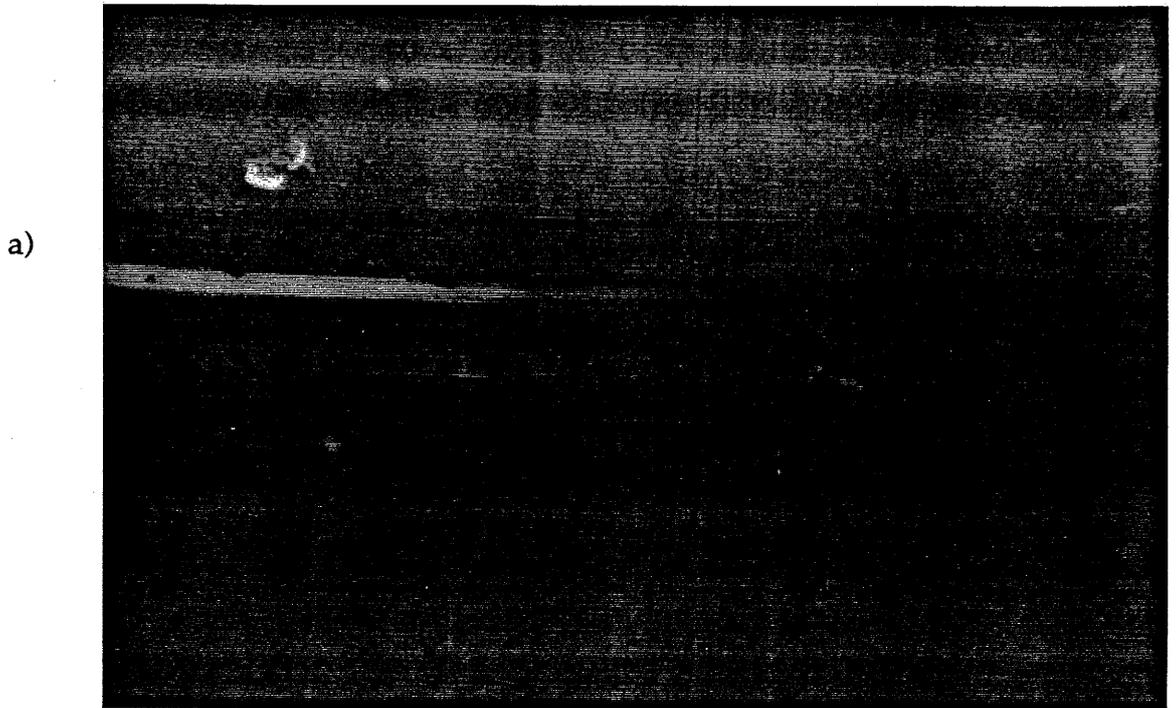


Fig. 34 - Micrographies (microscopie optique en lumière polarisée réfléchie) montrant la continuité de la structure en domaine sur les deux faces opposées (001) d'un cristal YBCO.

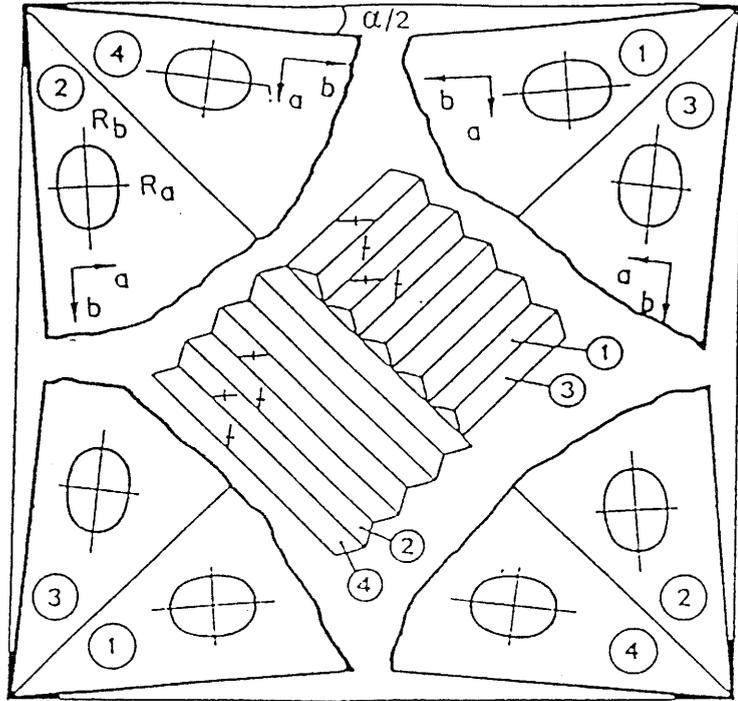


Fig. 35 a - Dénombrement des quatre types de domaines et angle de raccordement entre les domaines orientés parallèlement ( $\alpha = 90^\circ - 2 \arctg (a/b)$ ) [d'après SCHMID (82)].

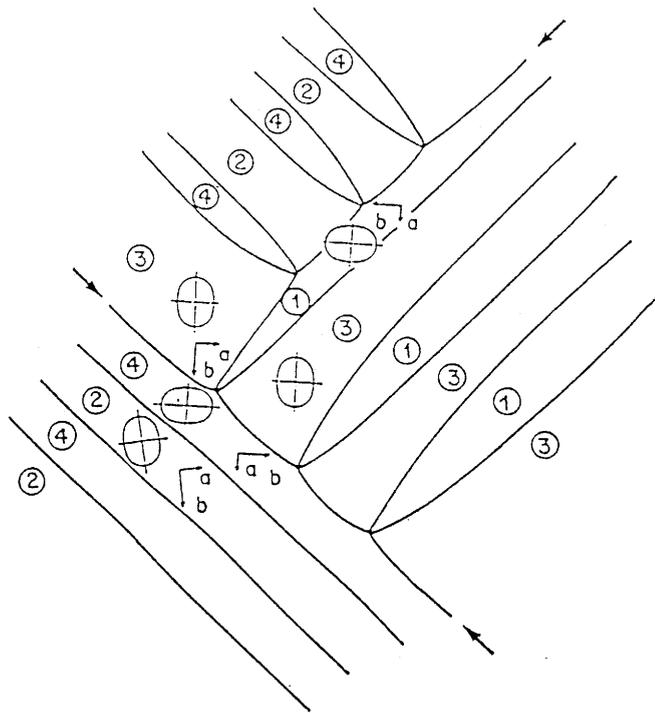


Fig. 35 B - Représentation des différents types de parois. Parois permises entre domaines de même orientation et parois frustrées (incompatibilité d'orientation des deux réseaux de part et d'autre de la paroi) [d'après SCHMID (82)].

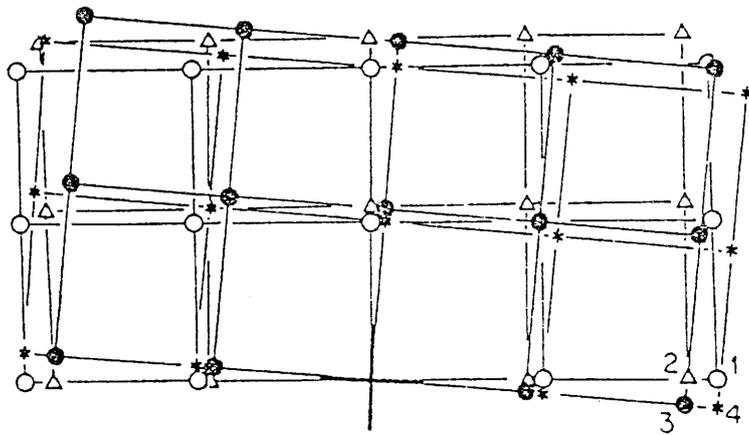


Fig. 36 - Diagrammes de précession de rayons X montrant un quadruplement des taches du réseau réciproque [d'après SCHMID (82)].

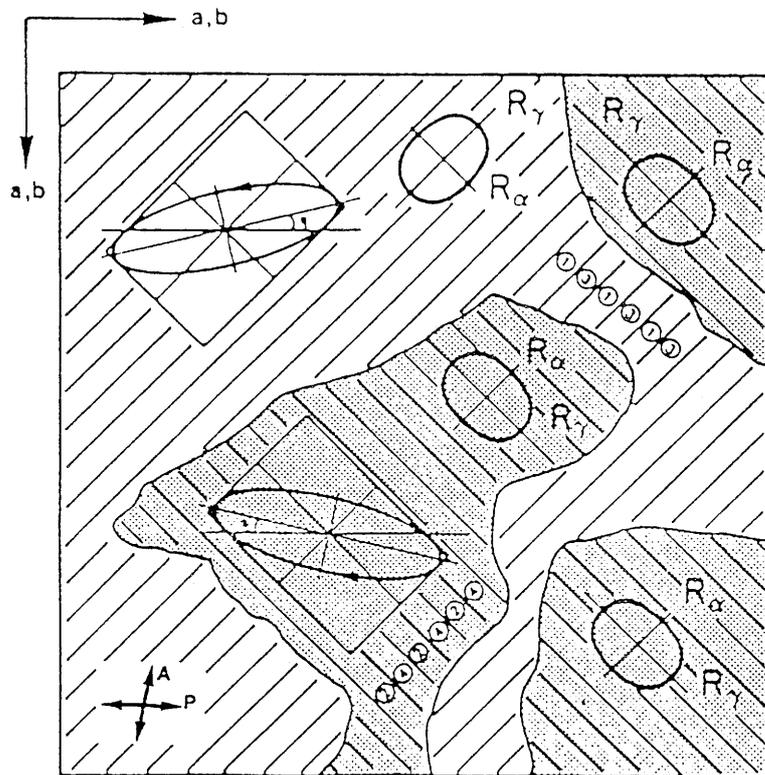


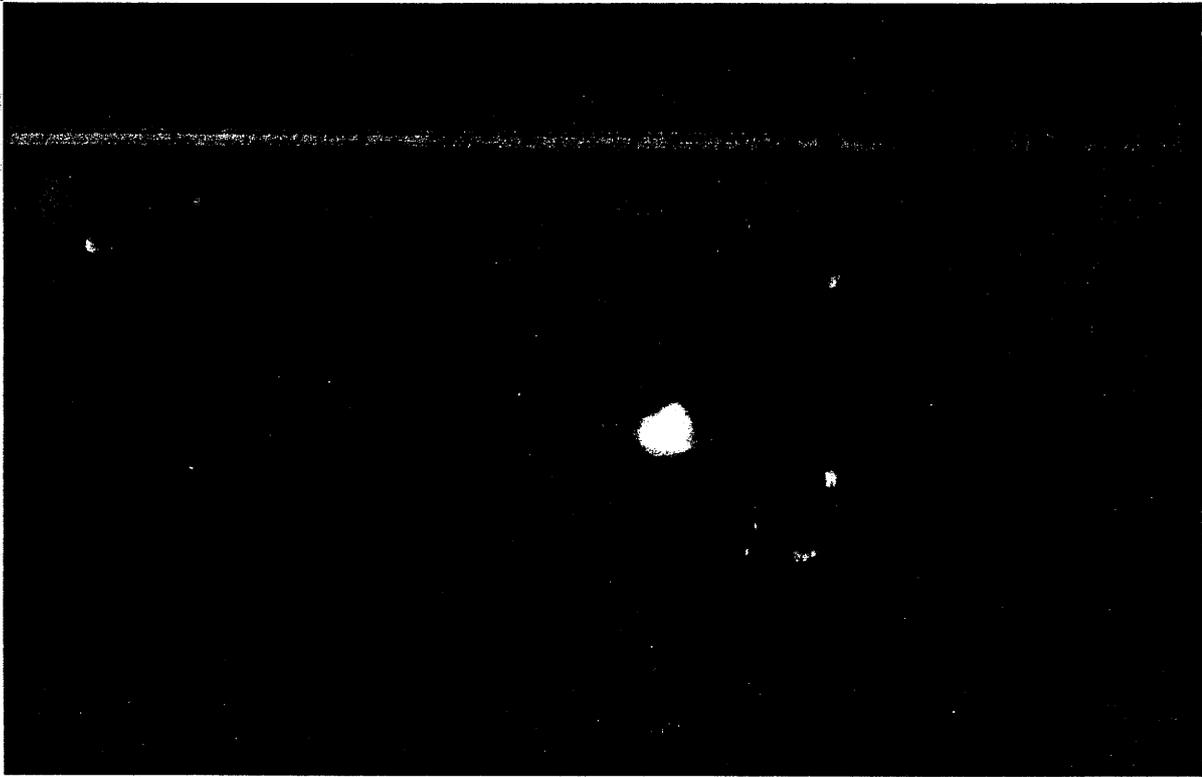
Fig. 37 - Représentation schématique des "puzzle domains" séparés par des parois frustrées [d'après SCHMID (82)].

- d'autre part des parois "frustrées" sous contrainte mécanique due à une certaine incompatibilité d'orientation des deux réseaux de part et d'autre de ces parois (Fig. 35-b).

Pour une position des polariseurs croisés parallèle aux directions [100] et [010] du cristal, un faible contraste apparaît entre une zone éclairée et une zone sombre, ce contraste est fortement renforcé si l'on décroise légèrement (2 à 3 °) l'analyseur du polariseur, il apparaît alors des plages claires et sombres qui constituent des domaines appelés "puzzle domains". Ils sont en fait des pseudo-domaines car ils contiennent chacun deux types de domaines avec des parois parallèles à [110] ou à  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . La figure 37 présente un tel phénomène. Ces "puzzle domains" comme dans le cas des lamelles comportent des maxima et des minima d'éclairement tous les 90° quand on fait tourner la platine du microscope. En décroisant de part et d'autre les polariseurs par rapport à la position parallèle à [100] et [010], le contraste s'inverse ainsi que le montre la figure 38-a et b. Les clichés de la figure 39-a et b montrent également ce type de contraste entre "puzzle domain". La comparaison de ces clichés montre leurs formes et dimensions variées. Les parois séparant ces pseudo-domaines sont les parois frustrées décrites précédemment.

Une étude en microscopie optique réalisée en collaboration avec le groupe de SCHMID de Genève sur la face (001) d'un monocristal de YBCO révèle plus finement cette structure en domaine (Fig. 40-a, b, c et d). L'utilisation d'un objectif à immersion d'huile permet d'augmenter le pouvoir de résolution du microscope (200nm). Sur la figure 40 a, on peut voir les lamelles de domaines et les "puzzle domains". Les premières montrent un contraste maximal quand les facteurs de réflexion  $R_a$  et  $R_b$  sont respectivement parallèle et perpendiculaire aux diagonales 1 et 2 du système de référence (fixé).

a)



b)

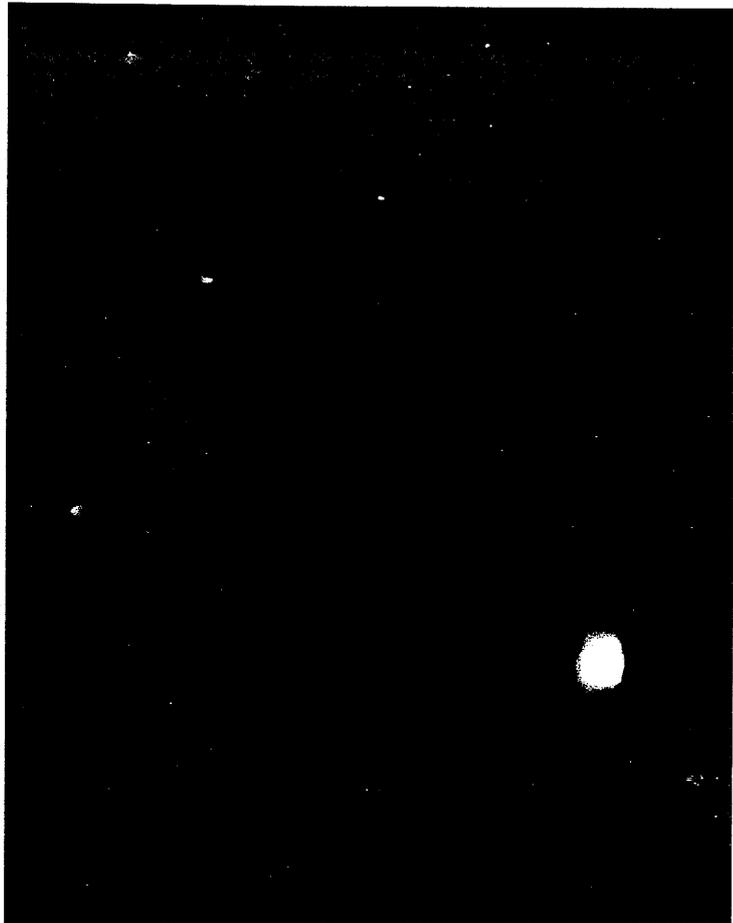
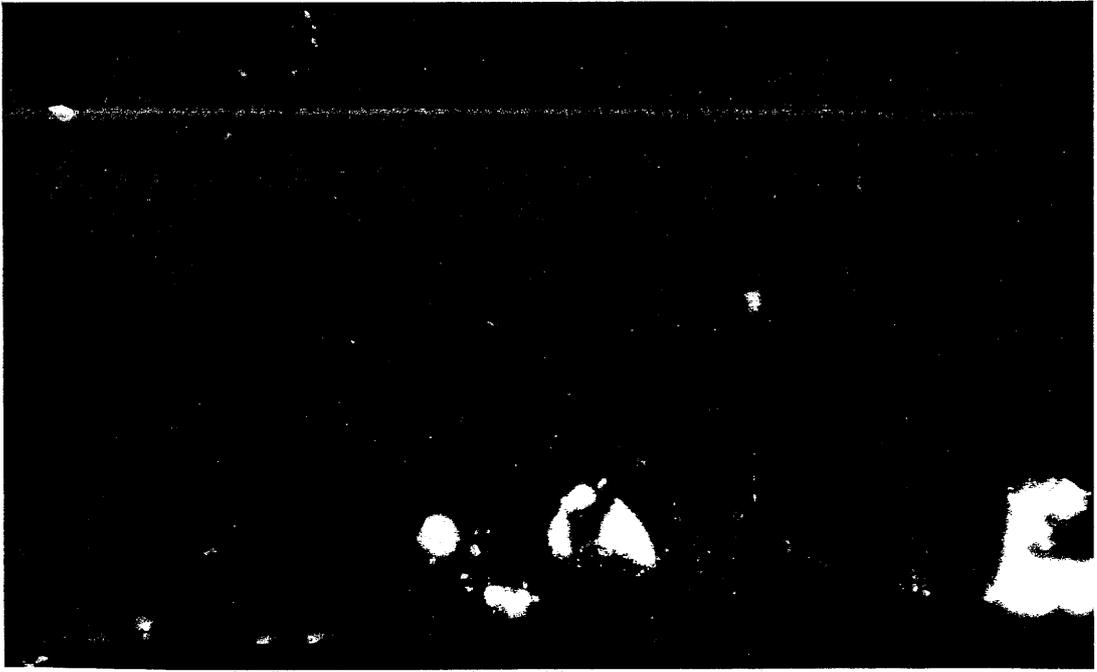


Fig. 38 - "Puzzle domains" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie (nicols légèrement décroisés // et  $\perp$  à [100] et [010]).

a)



b)

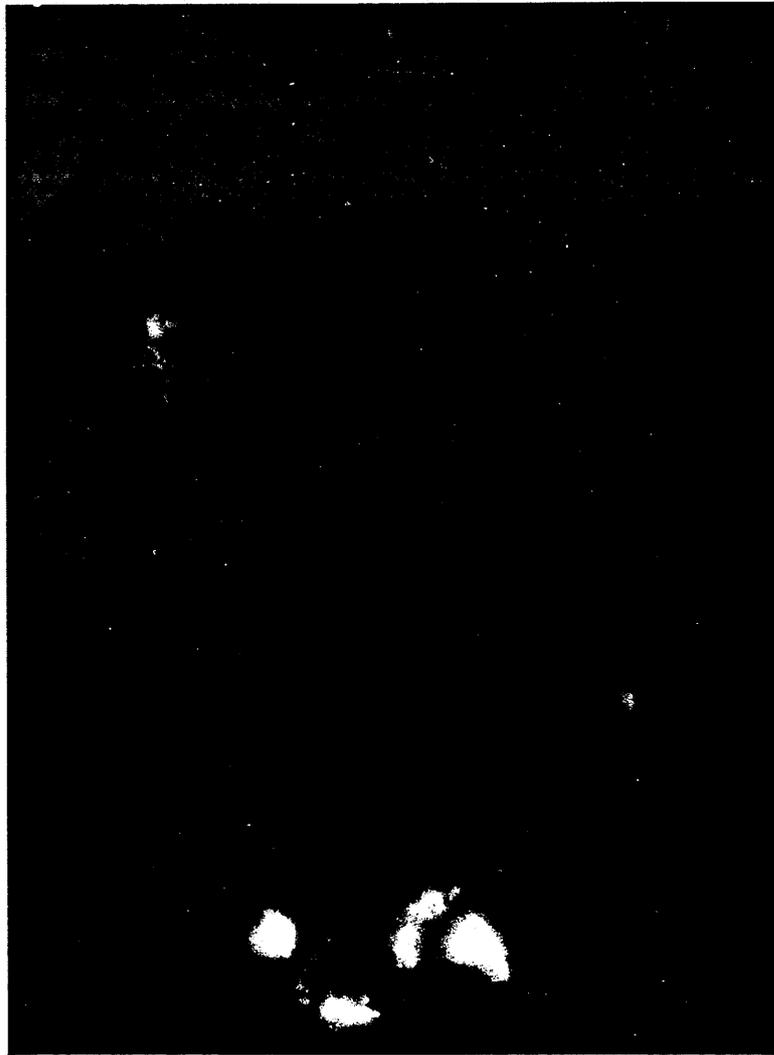


Fig. 39 - "Puzzle domains" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie (nicols légèrement décroisés // et  $\perp$  à [100] et [010]).

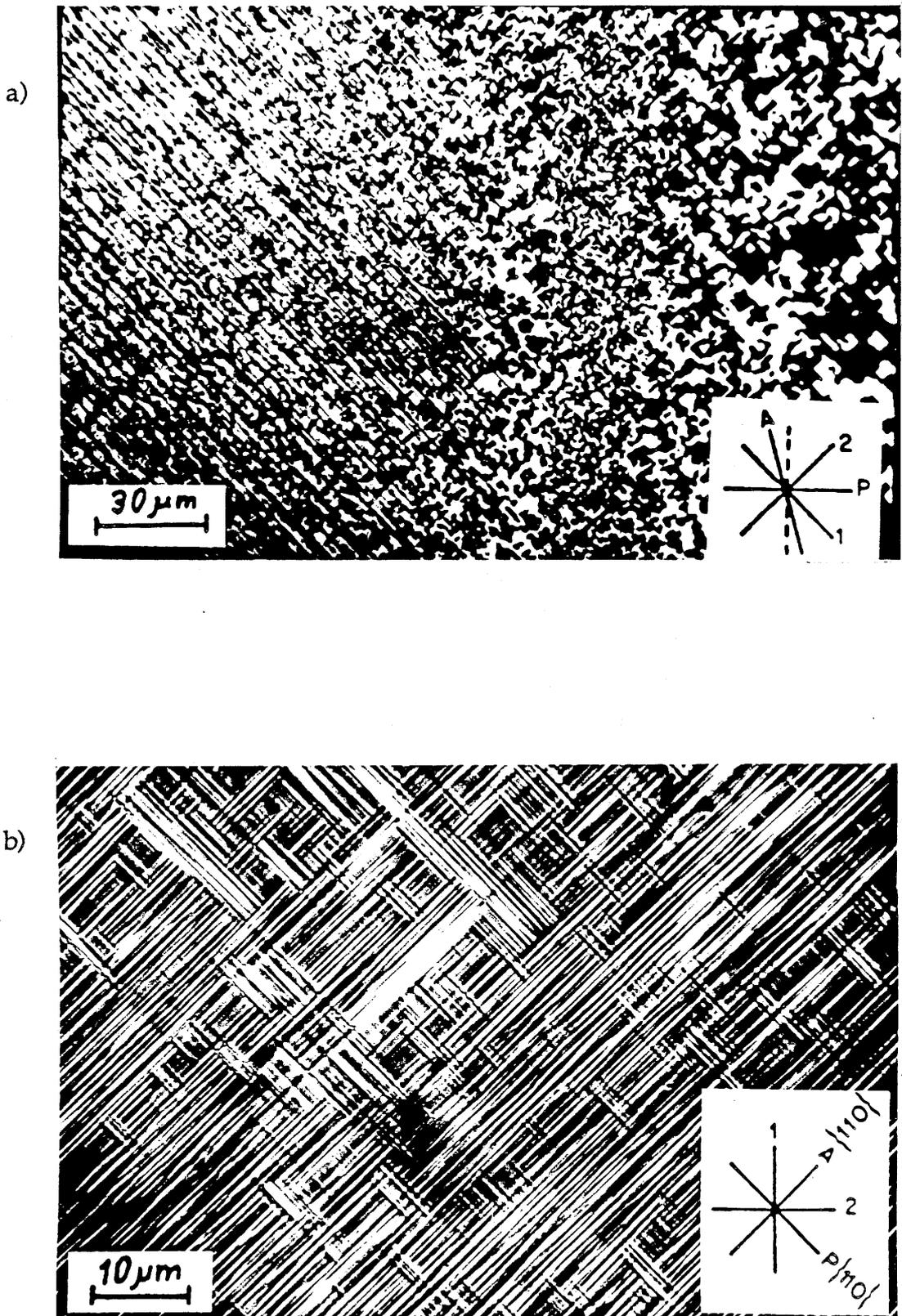


Fig. 40- "Puzzle domains" et "lamelles de domaines" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie en utilisant un objectif à immersion d'huile.

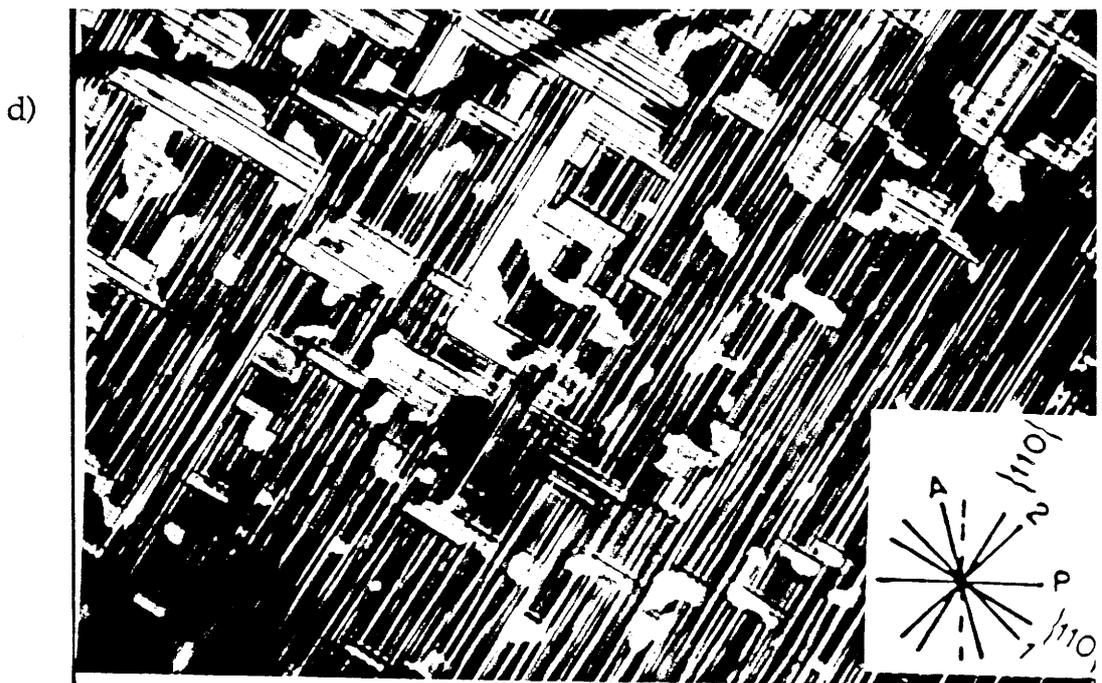
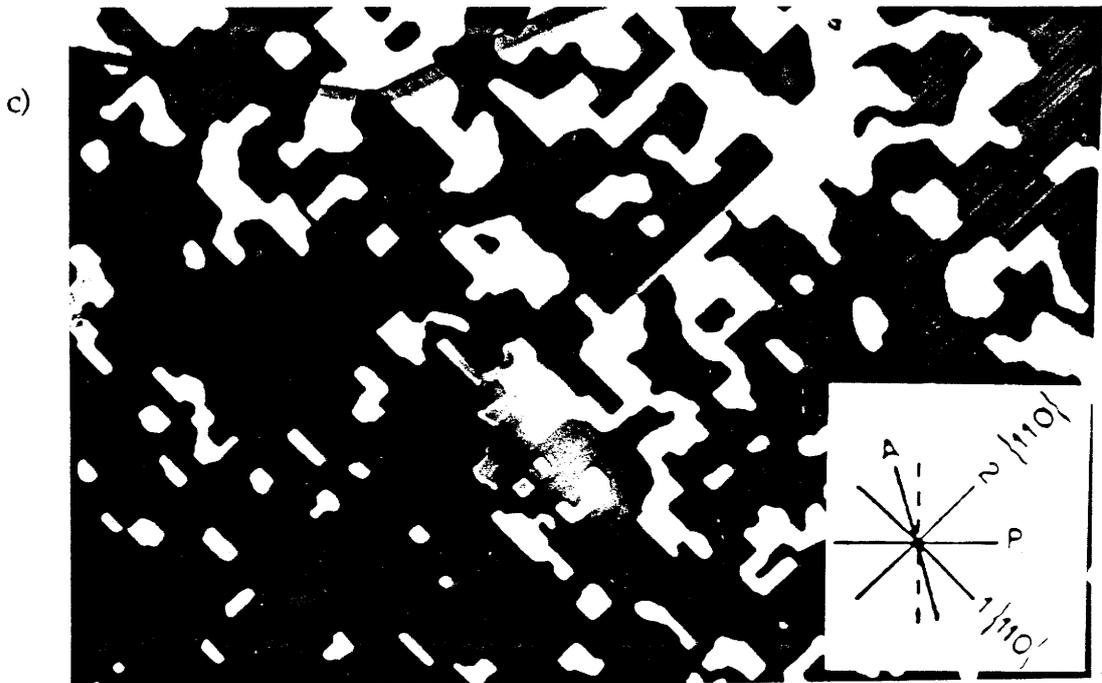


Fig. 40 - "Puzzle domains" et "lamelles de domaines" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie en utilisant un objectif à immersion d'huile.

Les seconds présentent un fort contraste quand  $R_a$  et  $R_b$  sont respectivement parallèles et perpendiculaires aux directions de vibration des polariseurs légèrement décroisés (Fig. 40-b). Cette structure en domaine se différencie des précédentes (Fig. 38 et 39) par les dimensions des "puzzle domains" et l'orientation de leurs parois. La figure 40-c montre que les parois (110) des "puzzle domains" sombres sont toujours parallèles à la diagonale 2 et celles des "puzzle domains" clairs sont toujours parallèles à la diagonale 1, dès lors que l'angle de l'analyseur est  $\varnothing_A > 90^\circ$ .

La figure 40-d présente une position intermédiaire entre le contraste relevé à la figure 40 b (lamelles de domaines bien séparées) et le contraste caractéristique de la figure 40 c ("puzzle domains"). On peut constater que chaque "puzzle domain" est constitué d'un empilement de domaines orientés parallèlement et ceci est lié au fait que la dimension des domaines au sein des puzzles est suffisamment grande pour être résolue par le microscope optique. Mais dans la plupart des cristaux obtenus en creuset d'alumine, la faible dimension des domaines en lamelles parallèles ne permet pas leur observation en microscopie optique.

Ce phénomène particulier de formation de contrastes résultant d'empilements de domaines lamellaires à forte densité de parois a été interprété par le modèle de biréflexion de forme par analogie à la biréfringence de forme [89].

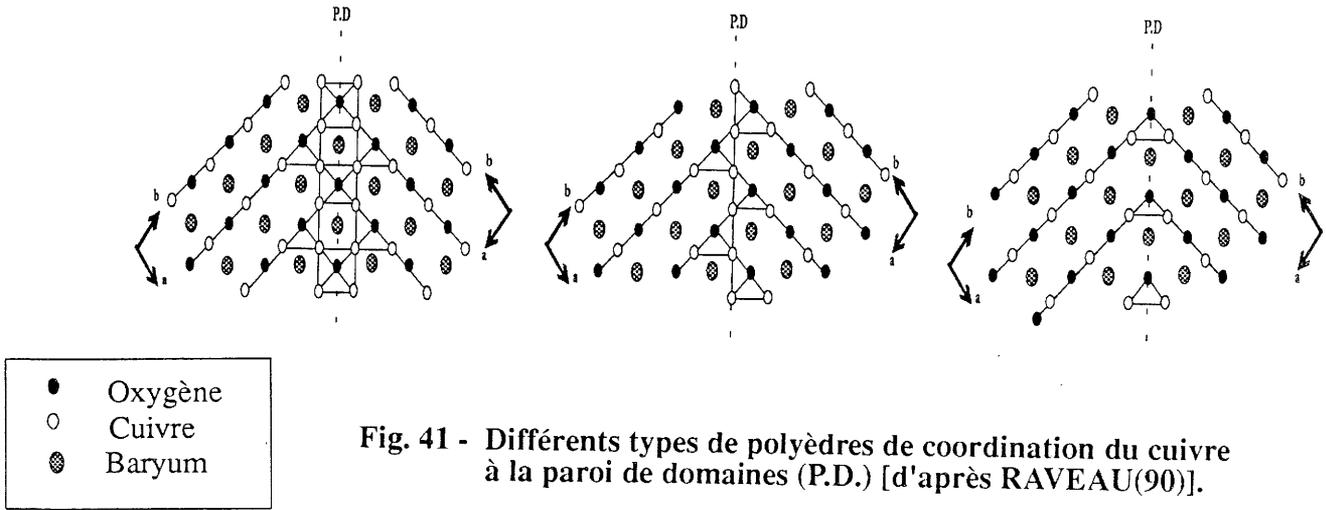
Il est à noter l'intérêt du contraste "puzzle domain" qui permet, même si la densité des domaines est forte, de séparer les différentes zones de domaine présentant des directions de parois parallèles et de visualiser les parois de domaine frustrées. Toutefois la diversité des observations effectuées ne nous permet pas, à ce stade de notre étude, de relier les dimensions des

domaines et les orientations particulières des parois aux conditions de croissance, à la présence d'une impureté (Al, Pt, Au introduite par attaque du creuset) et aux propriétés supraconductrices. Si le phénomène moteur de la supraconductivité n'est pas lié à l'existence des domaines, leurs présences cependant influent sur les propriétés telles que température de transition, largeur de la transition, densité de courant, etc. On peut en effet envisager une ségrégation des impuretés ou des dopants aux parois de domaines (cas du dopage en Fe et de l'analyse Mossbauer), une modification locale de la stœchiométrie à la paroi. RAVEAU et al [90] ont proposé différents modèles des polyèdres de coordination du cuivre aux parois de domaines qui sont représentés à la figure 41. Des études récentes des propriétés magnétiques sur un cristal de YBCO ont montré pour des champs appliqués perpendiculairement à l'axe c, une influence des parois de domaines sur l'ancrage des vortex [91].

### III - 3 - ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE ORTHORHOMBIQUE QUADRATIQUE

La transition structurale orthorhombique-quadratique, qui se traduit par la disparition des domaines ferroélastiques précédemment décrits, a été suivie en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène grâce à une platine chauffante sous microscope polarisant. Une régulation permettant des réglages fins en température a été mise au point au laboratoire. Un dispositif photographique permet la prise de clichés.

La température de cette transition diminue lorsque la pression partielle en oxygène décroît (tableau 6). La figure 42-a montre la structure en domaines à 25 °C, la figure 42-b le cristal devenu isotrope après la transition de phase orthorhombique-quadratique.

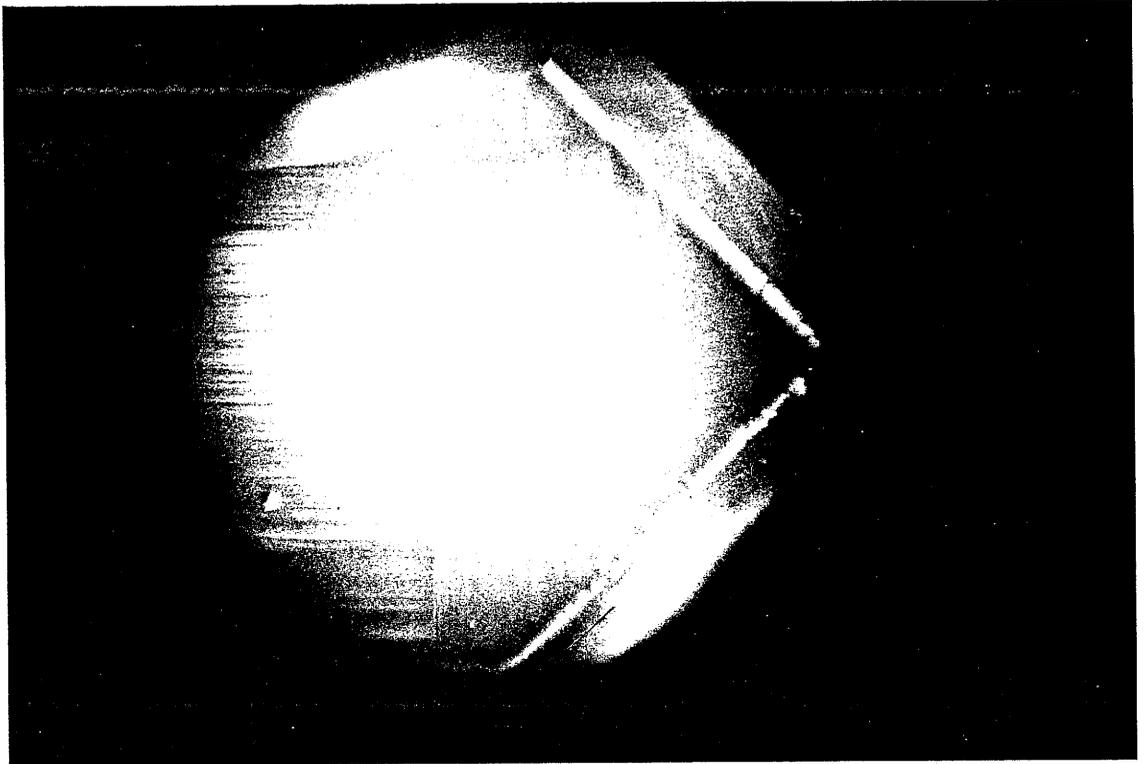


**TABEAU 6**

**Variation de la température de la transition orthorhombique-quadratique de YBCO, en fonction de la pression partielle d'oxygène**

Atmosphère	$P_{O_2}$ (atm)	$T_{tr}$ ( $\pm 10^\circ C$ )
O <sub>2</sub>	1	714
Air	0,2	664
He commercial	0,01	642

(a)  
à  
25°C



(b)  
à  
714°C

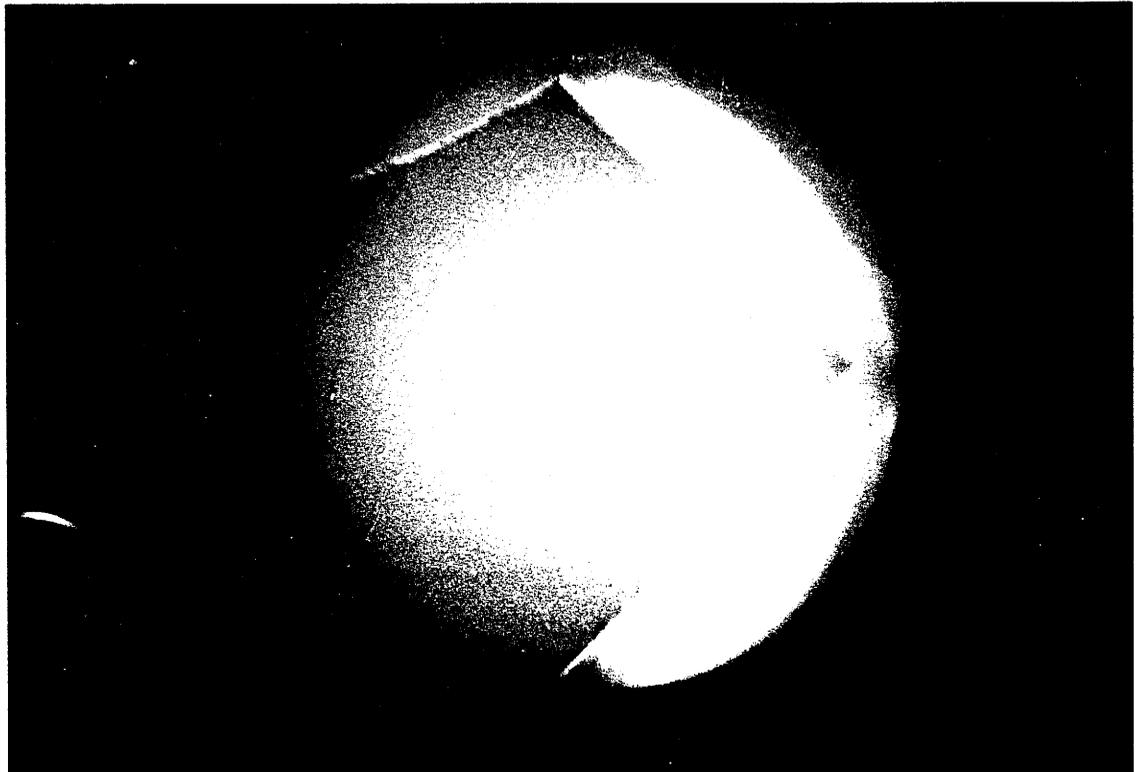


Fig. 42- Micrographies obtenues en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie (face (001) d'un cristal YBCO) sous courant d'oxygène.

REFERENCES

Introduction, Chapitre I, II et III

## Introduction

- 1 - J.G. BEDNORZ et K.A. MÜLLER,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 64, 189 (1986)
  
- 2 - M.K.Wu, J.R. ASHBURN et C.J. TORNG, P.H. HOR, R.L. MENG,  
L. GAO, Z.J. HUANG, Y.Q. WANG et C.W. CHU,  
Phys. Rev. Lett., 58, 908 (1987)
  
- 3 - W.R. MC KINNON, J.M. TARASCON, L.H. GREENE, G.W. HULL et  
D.M. HWANG,  
Phys. Rev. B, 35, 7245 (1987)
  
- 4 - P.M. GRANT, R.B. BEYERS, E.M. ENGLER, G. LIM, S.S.P. PARKIN,  
M.L. RAMIREZ, V.Y. LEE, A. NAZZAL, J.E. VAZQUEZ et R.J. SAVOY,  
Phys. Rev. B, 35, 7242 (1987)
  
- 5 - R.J. CAVA, B. BATLOGG, R.B. VAN DOVER, D.W. MURPHY,  
S. SUNSHINE, T. SIEGRIST, J.P. REMEIKA, E.A. RIETMAN, S. ZAHURAK  
et G.P. ESPINOSA,  
Phys. Rev. Lett., 58, 1676 (1987)
  
- 6 - T.P. ORLANDO, K.A. DELIN, S. FONER, E.J. MCNIFF, JR, J.M. TARASCON  
L.H. GREENE, W.R. MC KINNON et G. W. HULL,  
Phys. Rev. B, 35, 7249 (1987)

## Chapitre I

- 7 - R.J. CAVA, B. BATLOGG, C.H. CHEN, E.A. RIETMAN, S.M. ZAHURAK et  
D. WERDER  
Nature, 329, 423 (1987)  
R.J. CAVA, A.W. HEWAT, E.A. HEWAT, B. BATLOGG, M. MAREZIO,  
K.M. RABE, J.J. KRAJEWSKI, W.F. PECK, JR et L.W. RUPP,  
Physica C, (1990), en cours de publication.
- 8 - P. HAGENMULLER, M. POUCHARD et J.C. GRENIER,  
Reactivity of solids, (1990), en cours de publication.
- 9 - C.C. TORARDI, E.M. MC CARRON, P.E. BIERSTEDT, A.W. SLEIGHT et  
D.E. COX,  
Solid State Comm., 64, 497 (1987)
- 10 - T. SIEGRIST, L.F. SCHNEEMEYER, J.V. WASZCZAK, N.P. SINGH,  
R.L. OPILA, B. BATLOGG, L.W. RUPP et D.W. MURPHY  
Phys. Rev. B, 36, 8365 (1987).
- 11 - P. STROBEL, C. PAULSEN et J.L. THOLENCE,  
Solid State Comm., 65, 585 (1988).
- 12 - J.M. TARASCON, P. BARBOUX, P.F. MICELI, L.H. GREENE, G.W. HULL,  
M. EIBSCHUTZ et S.A. SUNSHINE,  
Phys. Rev. B, 37, 7458 (1988).

- 13 - T.J. KISTENMACHER,  
Phys. Rev. B, 38, 8862 (1988).
- 14 - S. CHITTIPEDDI, Y. SONG, D.L. COX, J.R. GAINES, J.P. GOLBEN et  
A.J. EPSTEIN,  
Phys. Rev. B, 87, 7454 (1988)
- 15 - Y. UEDA, A. MITUSHIMA, H. TODA, N. KOJIMA, M. YOSHIKAWA et  
K. KOSUGE,  
Mat. Res. Bull. , 23, 1409 (1988).
- 16 - B.R. ZHAO, Y.H. SHI, Y.Y. ZHAO et L. LI,  
Phys. Rev. B, 38, 2486 (1988)
- 17 - R.J. CAVA, B. BATLOGG, R.M. FLEMING, S.A. SUNSHINE, A. RAMIREZ,  
E.A. RIETMAN, S.M. ZAHURAK et R.B. VAN DOVER,  
Phys. Rev. B, 37, 5912 (1988).
- 18 - M.A. BENO, L. SODERHOLM, D.W. CAPONE II, D.G. HINKS,  
J.D. JORGENSEN, J.D. GRACE, I.K. SCHULLER, C.U. SEGRE, K. ZHANG,  
Appl. Phys. Lett., 51, 57 (1987).
- 19 - J.J. CAPPONI, C. CHAILLOUT, A.W. HEWAT, P. LEJAY, M. MAREZIO,  
N. NGUYEN, B. RAVEAU, J.L. SOUBEYROUX, J.L. THOLENCE et  
R. TOURNIER,  
Europhys. Lett., 12, 1301 (1987).

- 20 - M. FRANCOIS, A. JUNOD, K. YVON, A.W. HEWAT, J.J. CAPPONI,  
P. STROBEL, M. MAREZIO et P. FISCHER,  
Solid State Comm., 66, 1117 (1988).
- 21 - J.D. JORGENSEN, M.A. BENO, D.G. HINKS, L. SODERHOLM, K.J. VOLIN,  
R.L. HITTERMAN, J.D. GRACE, I.K. SCHULLER, C.U. SEGRE, K. ZHANG  
et M.S. KLEEFISCH,  
Phys. Rev. B, 36, 3608 (1987).
- 22 - A. SIMON, J. KÖHLER, H. BORRMANN, B. GEGENHEIMER et  
R. KREMER  
J. Solid State Chem. 77, 200 (1988).
- 23 - G. COLLIN, A.C. AUDIER et R. COMES,  
J. Phys., 49, 383 (1988).
- 24 - G. CALESTANI et C. RIZZOLI,  
Nature, 328, 606 (1987).
- 25 - Q.W. YAN, P.L. ZHANG, Z.G. SHEN, J.K. ZHAO, Y. REN, Y.N. WEI,  
C.X. LIU, T.S. NING, K. SUN et S.W. NIU,  
Phys. Rev. B, 37, 5845 (1988).
- 26 - A.W. HEWAT, J.J. CAPPONI, C. CHAILLOUT, M. MAREZIO et  
E.A. HEWAT,  
Solid State Comm., 64, 301 (1987).

- 27 - A. RENAULT, G.J. MC INTYRE, G. COLLIN, J.P. POUGET et R. COMES,  
J. Phys. , 48, 1407 (1987).
- 28 - SH. SATO, I. NAKADA, T. KOHARA et Y. ODA,  
*Acta Cryst. C*, 44, 11 (1988).
- 29 - G. ROTH, B. RENKER, G. HEGER, M. HERVIEU, B. DOMENGES et  
B. RAVEAU,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 69, 53 (1987).
- 30 - K. YVON et M. FRANCOIS,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 76, 413 (1989).
- 31 - B. RAVEAU, F. DESLANDES, C. MICHEL et M. HERVIEU,  
High T<sub>c</sub> Superconductors, Ed. H.W. Weber, Plenum Press, New-York,  
3 (1988).
- 32 - J.M. TARASCON, L.H. GREENE, B.G. BAGLEY, W.R. MC KINNON,  
P. BARBOUX et G.W. HULL,  
Novel Super conductivity, Ed. A. Wolf et V. Kresin, Plenum Press,  
New-York, 105 (1987).
- 33 - F. HOLTZBERG et C. FEILD,  
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 27, 107 (1990).

- 34 - D.L. KAISER, F. HOLTZBERG, B.A. SCOTT et T.R. MC GUIRE,  
Appl. Phys. Lett., 51, 1040 (1987).
- 35 - G. BALESTRINO, S. BARBANERA et P. PAROLI,  
J. Cryst. Growth, 85, 585 (1987).
- 36 - R.S. ROTH, C.J. RAWN, F. BEECH, J.D. WHITLER et J.O. ANDERSON,  
"Ceramic Superconductors II", M.F. Yan, Ed., American Ceramic Society :  
Westerville, OH, p 13 (1988).
- 37 - M. NEVRIVA, E. POLLERT, L. MATEJKOVA et A. TRISKA,  
J. Cryst. Growth, 91, 434 (1988).  
M. NEVRIVA, P. HOLBA, S. DURCOK, D. ZEMANOVA, E. POLLERT et  
A. TRISKA,  
Physica c, 157, 334 (1989).
- 38 - B.J. LEE et D.N. LEE,  
J. Am. Ceram. Soc., 72, 314 (1989).
- 39 - S. HAYASHI, H. KOMATSU, T. INOUE, T. ONO, K. SASAKI, Y. KOIKE et  
T. FUKASE,  
Ipn. J. Appl. Phys., 26, L 1197 (1987).
- 40 - M.A. DAMENTO, K.A. GSCHNEIDNER, JR., et R.W. MC CALLUM,  
Appl. Phys. Lett., 51, 690 (1987).

- 41 - H.J. SCHEEL et F. LICCI,  
High Temperature Superconductors, edited by M.B. Brodsky, R.C. Dynes,  
K. Kitazawa et H.L. Tuller (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 99, Pittsburg, PA.,  
1987) p. 595.
- 42 - R.D. SCHMIDT-WHITLEY, M. MARTINEZ - CLEMENTE et A.  
REVCOLEVSCHI,  
J.C. Growth, 23, 113 (1974).
- 43 - K.L. KEESTER, R.M. HOUSLEY et D.B. MARSHALL  
J. Cryst. Growth, 91, 295 (1988).
- 44 - B.M. WANKLYN, C. CHEN, B.E. WATTS, P. HAYCOCK et F. PRATT,  
Solid State Comm. , 66, 441 (1988).
- 45 - W. SADOWSKI et H.J. SCHEEL,  
J. Less-Common Metals, 150, 219 (1989).
- 46 - K. DEMBINSKI, M. GERVAIS, P. ODIER et J.P. COUTURES,  
Mat. Sci. Eng., B5, 345 (1990).
- 47 - F. LICCI, H.J. SCHEEL et T. BESAGNI,  
Physica C, 153 - 155, 431 (1988).
- 48 - R. BOUTELLIER, B.N. SUN, H.J. SCHEEL et H. SCHMID  
J. Cryst. Growth, 96, 465 (1989).

- 49 - L.F.SCHNEEMEYER, J.V. WASZCZAK, T. SIEGRIST, R.B. VAN DOVER,  
L.W. RUPP, B. BATLOGG, R.J. CAVA et D.W. MURPHY,  
Nature, 328, 601 (1987).
- 50 - K. HAYASHI, K. MURATA, K. TAKAHASHI, M. TOKUMOTO, H. IHARA  
M. HIRABAYASHI, N. TERADA, N. KOSHIZUKA et Y. KIMURA,  
Jpn. J. Appl. Phys. , 26, L 1240 (1987).
- 51 - X.Z. ZHOU, A.H. MORRISH, J.A. EATON, M. RAUDSEPP et Y.L. LUO,  
J. Phys. D : Appl. Phys., 20, 1542 (1987).
- 52 - H.J. SCHEEL et F. LICCI,  
J. Cryst. Growth, 85, 607 (1987).
- 53 - A. KATSUI, Y. HIDAKA et H. OHTSUKA,  
Jpn. J. Appl. Phys. , 26, L 1521 (1987).
- 54 - H. HANEDA, M. ISOBE, S. HISHITA, Y. ISHIZAWA, S. SHIRASAKI,  
T. YAMAMOTO et T. YANAGITANI,  
Appl. Phys. Lett., 51, 1848 (1987).
- 55 - Y. HIDAKA, Y. ENOMOTO, M. SUZUKI, M. ODA et T. MURAKAMI,  
J. Cryst. Growth, 85, 581 (1987).
- 56 - H. KATAYAMA-YOSHIDA, Y. OKABE, T. TAKAHASHI, T. SASAKI,  
T. HIROOKA, T. SUZUKI, T. CISZEK et S.K. DEB,  
Jpn. J. Appl. Phys., 26, L 2007 (1987).

- 57 - Z. CHEN, Y. QIAN, D. SUN, M. FANG, J. XIA, Z. ZHAO, Y. ZHAO,  
W.Y. KUAN et Q. ZHANG,  
Physica C, 153 - 155, 409 (1988).
- 58 - H. TAKEYA et H. TAKEI,  
Physica C, 153 - 155, 413 (1988).
- 59 - GY. SZABO, Z. JUHASZ, B. KESZEI, L. GOSZTONYI, J. VANDIK,  
G. BATTISTIG et S. SANDOR,  
Physica C, 153 - 155, 415 (1988).
- 60 - H. SAVARY, L. PIERRE, J. SCHNECK, J. SAPRIEL et J.C. TOLEDANO,  
Physica C, 153 - 155, 419 (1988).
- 61 - J. JEGOUDEZ, A. REVCOLEVSCHI et P. MONOD,  
Physica C, 153 - 155, 427 (1988).
- 62 - J. KOWALEWSKI, D. NIKL et W. ASSMUS,  
Physica C, 153 - 155, 429 (1988).
- 63 - G. BALESTRINO, S. BARBANERA, G. CASTELLANO, V. FOGLIETTI,  
M. GIAMMATTEO, Y.L. LIU, P. PAROLI et F. SCARINCI,  
Mat. Res. Bull. , 23, 1119 (1988).
- 64 - M.J.V. MENKEN et A.A. MENOVSKY,  
J. Cryst. Growth, 91, 264 (1988).

- 65 - K.L. KEESTER, R.M. HOUSLEY et D.B. MARSHALL,  
J. Cryst. Growth, 91, 295 (1988).
- 66 - C.N.W. DARLINGTON, D.A. O'CONNOR et C.A. HOLLIN,  
J. Cryst. Growth, 91, 308 (1988).
- 67 - S. HAYASHI, T. OHNO, T. INOUE et H. KOMATSU,  
J. Cryst. Growth, 91, 331 (1988).
- 68 - S. SHAMOTO, S. HOSOYA et M. SATO,  
Solid State Comm., 66, 195 (1988).
- 69 - B.N. SUN, R. BOUTELLIER et H. SCHMID,  
Physica C, 157, 189 (1989).
- 70 - Y. HIDAKA et T. MURAKAMI,  
Phase Transitions, 15, 241 (1989).
- 71 - T. HIBIYA, S. IMOTO, T. SATOH, Y. NAKABAYASHI, M. SAKONJYU,  
J. Cryst. Growth, (1990), en cours de publication.
- 72 - K.N.R. TAYLOR, G.J. RUSSEL, S. BOSI, D.N. MATTHEWS, B. HUNTER,  
T. PUZZER, S. TOWN et A. BAILEY,  
In Modern Aspects of Superconductivity, Ed.; Suryanarayanan, I.I.T.T.,  
PARIS (1989).

- 73 - S. TAKEKAWA et N. IYI,  
Jpn. J. Appl. Phys. , 26, L 851 (1987).
- 74 - H. TAKEI, H. TAKEYA, Y. IYE, T. TAMEGAI et F. SAKAI,  
Jpn. J. Appl. Phys., 26, L 1425 (1987).
- 75 - M. SATO,  
Physica C, 153 - 155, 38 (1988).
- 76 - K.N.R. TAYLOR, P. COOK, T. PUZZER, D.N. MATTHEWS, G.J. RUSSEL et  
P. GOODMAN,  
Physica C, 153 - 155, 411 (1988).
- 77 - J. WOJCIK, M. ROSOCHOWSKA, H. NICULESCU, et A.  
PAJACZKOWSKA,  
J. Cryst. Growth, 91, 255 (1988).
- 78 - T.F. MC GEE et G.M. LOIACONO,  
Mat. Res. Bull. , 24, 95 (1989).

### Chapitre III

- 79 - P. HARTMAN et G.W. PERDOCK,  
Acta. Cryst., 8, 49, 521 (1955).
- 80 - L.E.E. VAN DE LEMPUT, P.J.M. VAN BENTUM, F.A.J.M. DRIESSEN,

- J.W. GERRITSEN, H. VAN KEMPEN, L.W.M. SCHREURS et P. BENNEMA,  
J. Cryst. Growth, 98, 551 (1989).
- 81 - H.J. SCHEEL et PH. NIEDERMANN,  
J. Cryst. Growth, 94, 281 (1989).
- 82 - H. SCHMID, E. BURKHARDT, E. WALKER, W. BRIXEL, M. CLIN,  
J.P. RIVERA, J.L. JORDA, M. FRANCOIS et K. YVON,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 72, 305 (1988).
- 83 - H. SCHMID, J.P. RIVERA, M. CLIN, A. WILLIAMS et E. BURKHARDT,  
Physica C, 153 - 155, 1748 (1988).
- 84 - H. SCHMID, E. BURKHARDT, B.N. SUN et J.P. RIVERA,  
Physica C, 157, 555 (1989).
- 85 - Z.Z. WANG, N.P. ONG et J.T. MC GINN,  
J. Appl. Phys., 65, 2794 (1989).
- 86 - J. SAPRIEL,  
Phys. Rev. B, 12, 5128 (1975).
- 87 - K. AIZU,  
Phys. Rev. B, 2, 754 (1970).
- 88 - C. BOULESTEIX,  
Phase Transitions, 14, 41 (1989).

- 89 - H. RABE, J.P. RIVERA, H. SCHMID, J.P. CHAMINADE et L. NGANGA,  
Mat. Sci. Eng., B5, 243 (1990).
- 90 - B. RAVEAU, C. MICHEL et M. HERVIEU,  
"Chemistry of Oxyde Superconductors" ; C.N.R. Rao, Ed. ; Blackwell  
Scientific : Oxford, (1988) p. 15.
- 91 - L.J. SWARTZENDRUBER, A. ROITBURD, D.L. KAISER, F.W. GAYLE et  
L.H. BENNETT  
Phys. Rev. Lett. , 64, 483 (1990).

CHAPITRE IV

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES  
ET PHYSIQUES

## IV - 1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE, ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE ET MESURES ELECTRIQUES

Une centaine d'expériences de croissance ont été réalisées. Dans chaque cas, les cristaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des RX (détermination des paramètres cristallins), par microsonde électronique (composition chimique), par mesures électriques (détermination de la température critique  $T_C$  et de la largeur de transition  $\Delta T$ ).

### IV- 1 - 1 - Techniques expérimentales

#### IV- 1 - 1 - 1 - Analyse radiocristallographique

Deux types d'analyses radiocristallographiques ont été effectuées.

- La première non destructive fait appel au diffractomètre à compteur classique ; le cristal est positionné tel que la face principale soit bien parallèle à celle du porte-échantillon, il apparaît alors sur le diffractogramme les raies caractéristiques de la famille de plans en incidence de Bragg {00l} dans le cas présent ; les raies de l'aluminium, matière constitutive du porte-échantillon servant d'étalon interne, le paramètre  $c$  peut ainsi être déterminé.

- La deuxième à partir de cristaux broyés fait appel à une chambre de Guinier-Hägg. La mesure précise des distances réticulaires est effectuée à l'aide d'un étalon interne, du Si de haute pureté. Les paramètres cristallins sont ensuite affinés à partir d'une méthode des moindres carrés.

#### IV- 1 - 1 - 2 - Analyse par microsonde électronique

##### a) Principe

- La microsonde électronique permet de réaliser l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques d'un solide présents dans un microvolume (de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ ) à la surface.

Le principe de l'analyse repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons accélérés focalisé sur la zone à analyser et les atomes du solide. Le spectre de raies émis par la cible (transitions entre niveaux électroniques profonds) est utilisé comme information dans la mesure où il est caractéristique des éléments présents par leur longueur d'onde et leur intensité.

L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à son titre massique, des mesures quantitatives sont obtenues par comparaison à un échantillon témoin de composition connue, dans les mêmes conditions d'analyse. Les échantillons témoins peuvent être des corps simples ou des composés définis.

Pour éviter toute aberration, les cristaux à analyser doivent présenter un excellent état de surface (poli optique) et sont métallisés afin de faciliter l'évaluation des électrons émis au cours de l'analyse.

#### **b) Préparation des échantillons**

Les témoins utilisés sont constitués des métaux purs (cuivre et or) ainsi que des composés  $BaF_2$  et  $YF_3$ . Les cristaux à analyser sont noyés dans une résine, ce qui rend leur polissage plus aisé, vu leur dimension et leur fragilité. Le polissage se fait à l'aide d'une pâte d'alumine ( $0,02\mu m$ ). Enfin une couche de carbone (pâte conductrice et transparente) est déposée autour des cristaux. Cependant, quelquefois la qualité de la surface naturelle des cristaux de YBCO est telle qu'un polissage n'est pas nécessaire. Le cristal est alors directement collé sur le porte-échantillon à l'aide d'une laque d'argent.

Après une analyse qualitative propre à détecter d'éventuelles impuretés, quatre éléments chimiques ont été recherchés :

- Y, Ba et Cu qui sont les éléments constitutifs des cristaux,
- Au, susceptible de se retrouver en faible quantité par suite d'une légère attaque du creuset par le bain fondu.

#### **IV- 1 - 1 - 3 - Mesures électriques**

La résistance électrique des échantillons a été mesurée entre 4,2 K et 120 K par la technique des quatre pointes. Elle consiste à appliquer quatre contacts alignés sur l'échantillon, les points extrêmes servent au passage du courant et la tension est mesurée entre les points centraux. Les contacts sont réalisés par collage de quatre fils d'or de diamètre 50  $\mu\text{m}$  au moyen d'une laque d'argent ou d'un mélange indium-gallium (Fig. 42). La qualité de ces contacts est primordiale pour une mesure fiable et elle est liée à l'état de surface du matériau.

Après recuit sous  $\text{O}_2$ , dans de nombreux cas, une couche superficielle isolante constituée de  $\text{BaCO}_3$ , apparaissait sur la surface des cristaux, rendant la pose des contacts difficiles voire impossible à réaliser. Ce phénomène nous a conduits à modifier les conditions de recuit sous oxygène, les cristaux sont introduits dans un tube en or contenant de la poudre YBCO qui agit comme piège d'éventuelles traces de  $\text{CO}_2$  et réduit fortement la pollution des cristaux (chapitre dégradation).

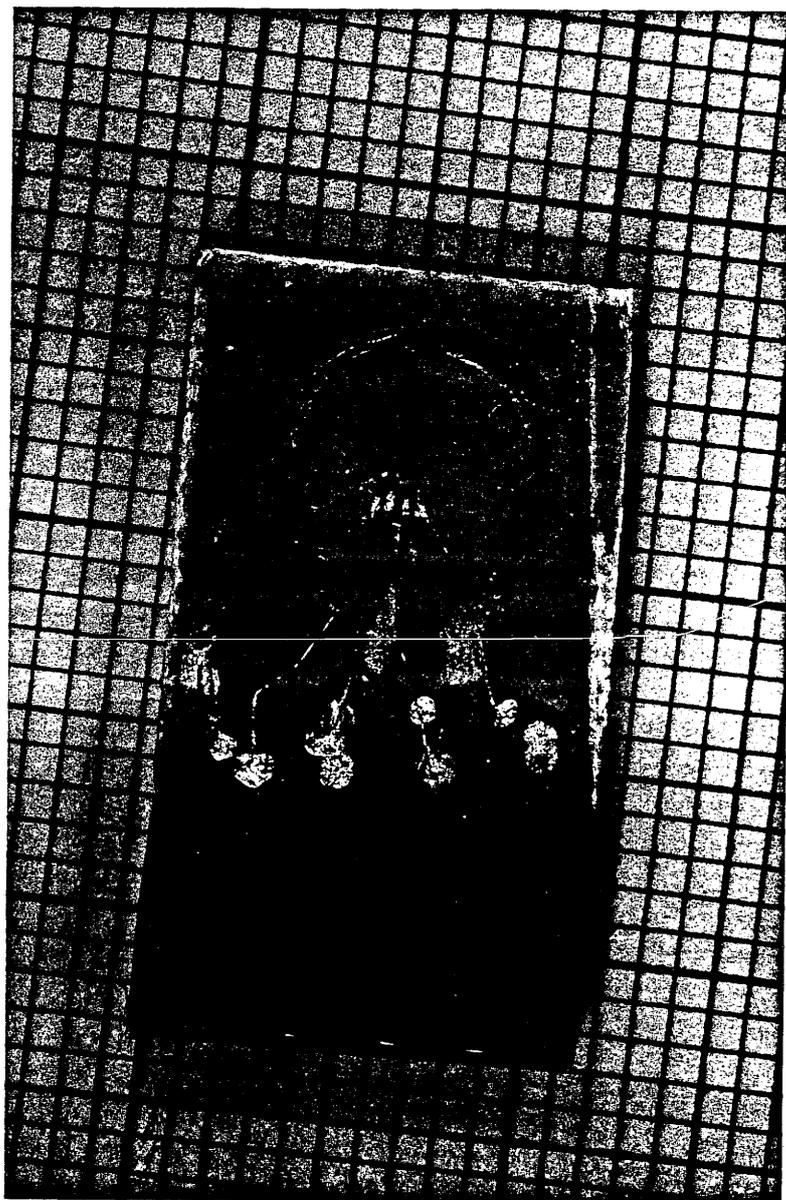


Fig. 42 - Contacts électriques sur un monocristal de YBCO.

#### IV- 1 - 2 - Résultats et discussion

Le tableau 7 rassemble à titre d'exemples quelques résultats d'expériences caractéristiques. L'examen des paramètres de maille montre que l'ensemble des cristaux obtenus cristallise dans le système orthorhombique ; d'autre part on peut noter que le paramètre  $c$  observé est élevé par rapport à celui annoncé pour les céramiques correspondantes et pour les cristaux obtenus en creuset d'alumine (11,66 à 11,67 Å pour des échantillons avec  $\delta$  compris entre 0 et 0,10).

Cette valeur élevée de  $c$  est liée au taux en oxygène dans les cristaux, en effet la variation des paramètres cristallins avec  $\delta$  montre une augmentation de  $c$  avec un accroissement de  $\delta$  (Fig. 1). Un autre paramètre à prendre en compte est la présence d'or dans les cristaux (Tab. 7). On peut envisager que l'or se localise dans les sites Cu(1) puisque cet élément accepte les mêmes environnements que le cuivre (coordination 2 linéaire pour  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Au}^+$ , plans carrés pour  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  et  $\text{Au}^{3+}$ ). La plus forte valeur des rayons ioniques de  $\text{Au}^+$  et  $\text{Au}^{3+}$  par rapport à ceux du cuivre expliquerait l'augmentation du paramètre  $c$ . Cette hypothèse a été récemment vérifiée ; une détermination structurale sur un cristal démaclé, obtenu en creuset d'or [1], a permis de mettre en évidence pour les sites Cu(1), une densité électronique plus élevée compatible avec une occupation de 0,07 Au en site Cu(1), valeur en accord avec nos analyses chimiques. D'autre part, une solution solide de formule  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Au}_x\text{O}_{7-\delta}$  a été mise en évidence [2]. Les auteurs signalent, pour la valeur de  $x = 0,10$  qu'aucune modification des paramètres  $a$  et  $b$  n'est décelable, mais qu'on observe un accroissement sensible de  $c$  ( $a = 3,826\text{Å}$ ,  $b = 3,889\text{Å}$ ,  $c = 11,75\text{Å}$ ) en bon accord avec nos propres résultats sur cristaux (Tab. 7).

Tableau 7 - Caractéristiques cristallographique, physico-chimique et électrique de monocristaux de YBCO.

\*  $T_C$  correspond à la température à laquelle 50 % du saut de résistance est réalisé.

\*\*  $\Delta T$  est l'écart de température pour passer de 10 % à 90 % du saut de résistance.

N° expérience	Paramètres cristallins (Å)	Composition chimique % at (cations)	Mesures électriques [ $T_C$ *et $\Delta T$ ** (K)]
192	a = 3,844 b = 3,874 c = 11,793	Y : 16,2 Ba : 34,1 Cu : 48,1 Au : 1,6	$T_C = 84,4$ K $\Delta T = 2,7$ K
183	a = 3,833 b = 3,881 c = 11,779	Y : 14,9 Ba : 33,2 Cu : 50,6 Au : 1,2	$T_C = 80,5$ K $\Delta T = 1,3$ K
65	a = 3,832 b = 3,886 c = 11,790	Y : 15,6 Ba : 33,7 Cu : 49,4 Au : 1,3	$T_C = 74$ K $\Delta T = 3$ K
135	a = 3,838 b = 3,881 c = 11,805	Y : 15,6 Ba : 34,7 Cu : 48,0 Au : 1,7	$T_C = 82$ K $\Delta T = 10$ K
175	a = 3,826 b = 3,886 c = 11,773	Y : 14,3 Ba : 36,4 Cu : 48,0 Au : 1,3	$T_C = 91$ K $\Delta T = 2$ K
1212	a = 3,837 b = 3,884 c = 11,783	Y : 16,4 Ba : 34,7 Cu : 47,7 Au : 1,2	$T_C = 72,5$ K $\Delta T = 3$ K
59	a = 3,839 b = 3,878 c = 11,777	Y : 16,4 Ba : 35,1 Cu : 47,0 Au : 1,5	$T_C = 89,7$ K $\Delta T = 2,3$ K
149	a = 3,823 b = 3,888 c = 11,779	Y : 16,9 Ba : 34,5 Cu : 47,2 Au : 1,4	$T_C = 84$ K $\Delta T = 3,8$ K
149 recuit	a = 3,817 b = 3,893 c = 11,734		$T_C = 92,5$ K $\Delta T = 0,3$ K
309	a = 3,837 b = 3,884 c = 11,767	Y : 16,8 Ba : 34,3 Cu : 47,6 Au : 1,2	$T_C = 89,3$ K $\Delta T = 3,7$ K
309 recuit	a = 3,818 b = 3,897 c = 11,739		$T_C = 92,3$ K $\Delta T = 0,3$ K
29	a = 3,824 b = 3,893 c = 11,757	Y : 17,7 Ba : 33,0 Cu : 48,0 Au : 1,3	$T_C = 92,3$ K $\Delta T = 3,7$ K

On peut remarquer également que chaque expérience de croissance conduit à une valeur particulière des paramètres cristallins des cristaux obtenus, fonction de leur histoire thermique et en conséquence de leur taux en oxygène. Le recuit sous oxygène (500°C pendant 72 heures) se traduit (Tableau 7, expérience 149 et 309) par une diminution notable de  $c$  et une augmentation de l'orthorhombicité en accord avec un accroissement de la concentration en oxygène et un moindre étalement de la transition ( $\Delta T \approx 0,3$  K).

Les analyses montrent en général que Y, Ba et Cu sont dans un rapport atomique voisin de la formule idéale  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  soit 16,33 % at Y, 33,33 % at Ba et 50 % at Cu. Il est à noter que bon nombre de dosages révèlent un taux en Ba plus élevé ; ceci pourrait être dû à une contamination de la surface des cristaux par  $BaCO_3$ . On note systématiquement la présence d'or dans les cristaux, réparti de manière sensiblement homogène (plusieurs zones d'analyse sur un même cristal). Son pourcentage atomique tend vers une valeur constante dans tous les cristaux qui correspondent à la composition  $YBa_2(Cu(2))(Cu_{0,92}Au_{0,08}(1))O_{7-\delta}$ . Corrélativement, les analyses indiquent un léger déficit en cuivre, les taux de cuivre et d'or cumulés restent généralement inférieurs à 50 %, observation déjà faite à partir de déterminations structurales sur monocristal [1].

Les cristaux transitent généralement entre 70 K et 90 K avec des largeurs de transition  $\Delta T$  comprises entre 10 K et 0,3 K. Les figures 43 et 44 rassemblent quelques courbes caractéristiques  $R = f(T)$ . La dépendance de la température critique  $T_c$  avec l'écart à la stœchiométrie en oxygène a été mise en évidence ; un recuit sous oxygène augmente la température de transition et abaisse la largeur de transition (Fig. 44). La valeur élevée de  $T_c$  pour l'expérience 29 (sans recuit) par rapport aux autres expériences est à relier à son histoire thermique. En effet les vitesses de refroidissement (0,5°C/h de 972 à

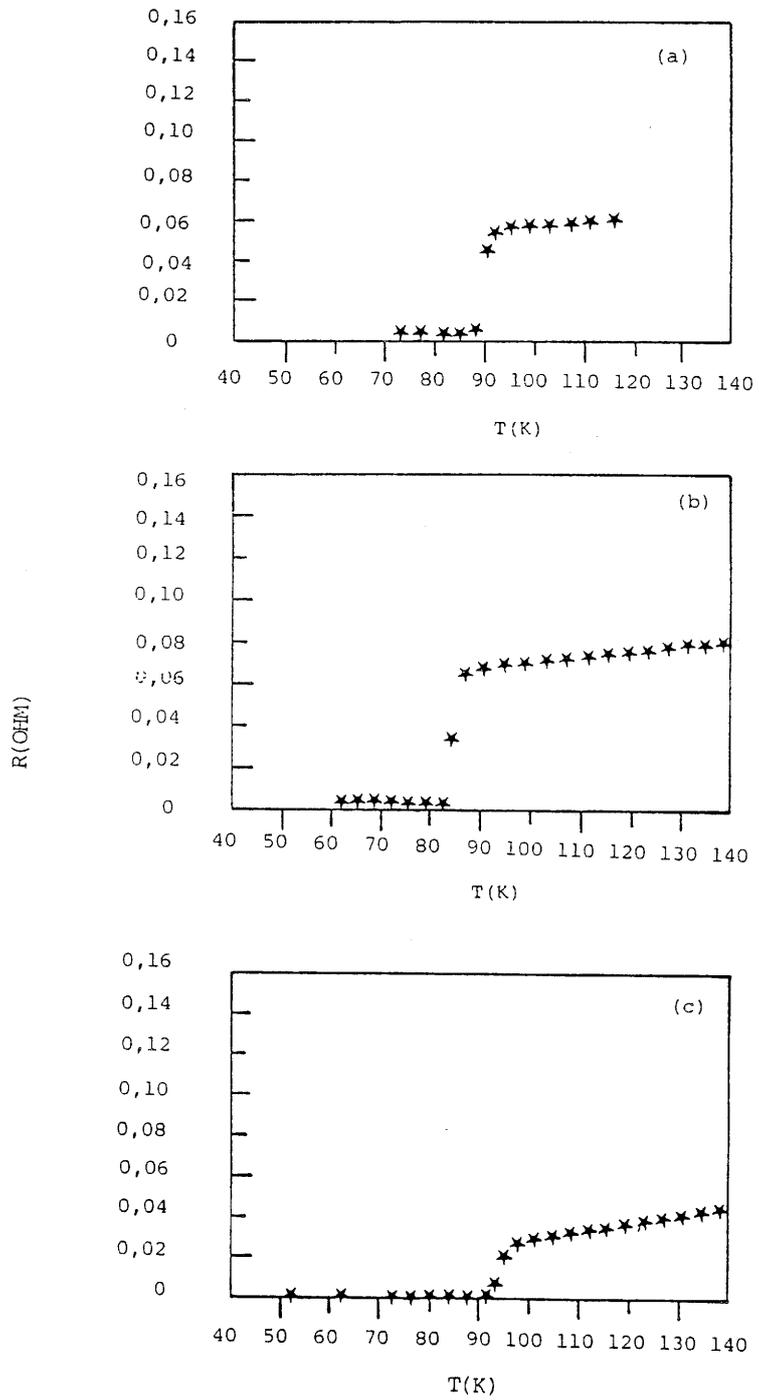


Fig. 43 - Variation thermique de la résistance électrique mesurée  $\perp$  à l'axe  $c$  des monocristaux de YBCO bruts de croissance.

a : YBCO 175

b : YBCO 192

c : YBCO 29

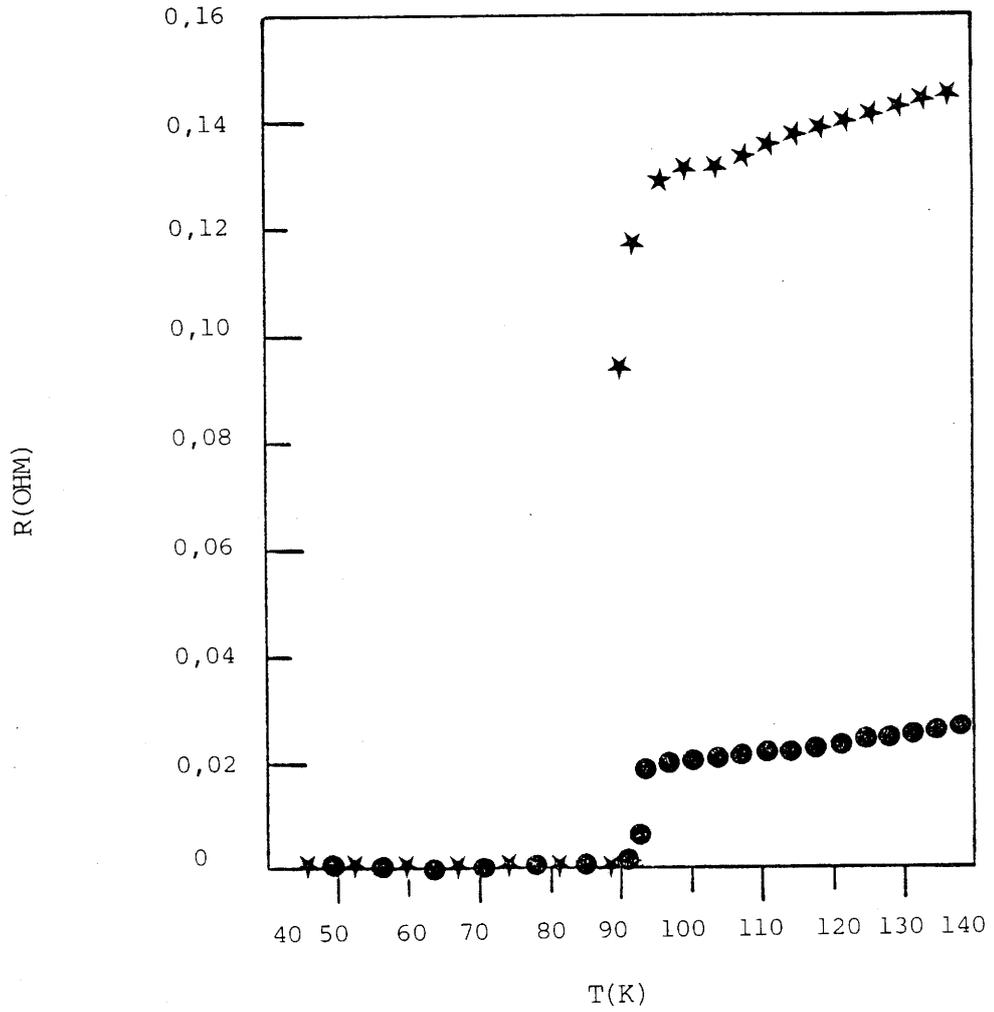


Fig. 44 - Variation thermique de la résistance électrique mesurée  $\perp$  à l'axe c d'un monocristal de YBCO 309 brut de croissance et recuit sous oxygène \*.

850° C, puis 3°C/h de 850 à 400° C et 8° C/h de 400 à 25° C), particulièrement lentes, permettent d'obtenir des cristaux riches en oxygène, par contre un gradient de concentration subsiste (valeur de  $\Delta T$  élevée). Les caractérisations par micro-Raman et par susceptibilités alternatives (paragraphes IV-2 et IV-3) confirmeront ces résultats.

A l'état normal (avant le début de la transition supraconductrice), la résistance électrique présente un comportement de type métallique : elle croît avec la température ; cette croissance est quasi-linéaire de pente  $dR/dT$  plus importante dans les cristaux bruts de croissance (Fig. 44). La valeur de la résistance décroît avec les traitements de recuit.

La résistance devient nulle lorsqu'il existe un chemin supraconducteur de percolation entre les électrodes de mesure de tension. Les températures de transition du tableau 7 peuvent donc ne pas refléter le comportement massif du matériau. Nous avons donc entrepris une étude de la température critique par mesures magnétiques, notamment par la technique des susceptibilités alternatives en champ faible.

Un ensemble de remarques peut être énoncé après ces premières caractérisations :

- tous les cristaux obtenus lors de la croissance sous air comportent une symétrie orthorhombique et présentent une transition supraconductrice,

- quels que soient la durée et le cycle de refroidissement, les cristaux ne correspondent pas à la formule idéale, leurs compositions en oxygène varient entre 6,50 et 6,80,

- la largeur de la transition résistive ( $T_C > 1K$ ) résulte d'un gradient de composition ou de domaines de composition différente,

- le paramètre  $c$  élevé est dû à une incorporation d'atomes d'Au en site Cu (1). La température de transition n'est pas influencée pratiquement par cette substitution, ce résultat est en accord avec l'étude sur poudre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Au}_x\text{O}_{7-\delta}$  signalée précédemment et conforte le choix de l'or comme matériau de creuset.

Un recuit sous oxygène entraîne :

- une augmentation de la valeur  $T_C$ ,
- une diminution de la largeur de transition qui devient inférieure à 0,5 K,
- une diminution du paramètre  $c$ , qui tend vers une valeur limite de l'ordre de 11,73 Å (à comparer à 11,66 Å pour les céramiques correspondantes).
- une augmentation de la distorsion orthorhombique (écart entre  $a$  et  $b$ ).

#### IV - 2 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode analytique non destructive, applicable à l'étude des molécules ou groupes d'atomes quel que soit leur état physique à toute température et à toute pression. Pour un matériau solide, cette technique permet son identification à travers les vibrations caractéristiques de ses groupes fonctionnels ou leurs oscillations collectives (phonons).

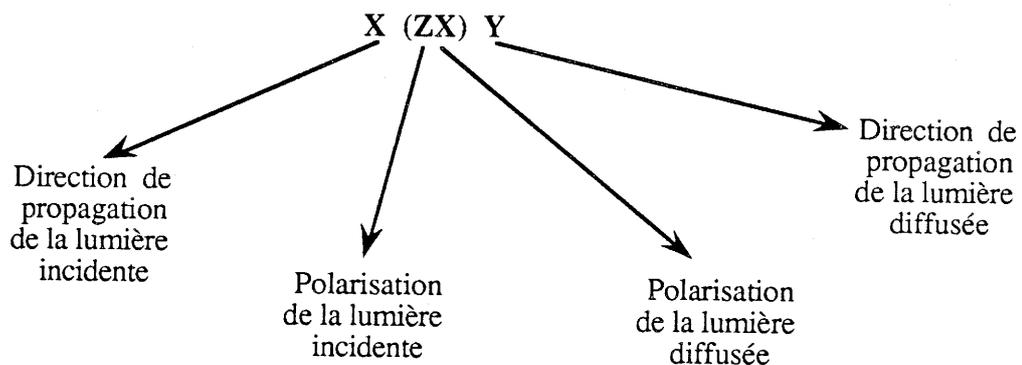
Le dénombrement des vibrations actives en Raman, tout comme celles actives en absorption infra-rouge conduit donc à l'établissement de corrélations directes entre spectre et structure. La fréquence, l'intensité et la

forme des bandes qui sont associées à ces vibrations renseignent sur la nature, la localisation et la force d'interaction (liaisons) des atomes du matériau [3].

Dans certains cas, lorsque l'interaction électron-phonon est importante, non seulement le spectre de phonon est observé, mais aussi le spectre de diffusion bi ou multiphonons peut apparaître. Les données expérimentales peuvent donc fournir des éléments utiles à la compréhension des mécanismes mis en jeu et, dans le cas particulier, ceux de la supraconductivité.

Pour des échantillons orientés tels que les monocristaux, le spectre Raman dépend des axes du cristal, lesquels coïncident ou non avec la direction de propagation et la polarisation de la lumière incidente et diffusée. Une configuration de diffusion sur un cristal est généralement représentée par la notation de PORTO.

Exemple :



Les paramètres de part et d'autre des parenthèses X ( ) Y indiquent une géométrie de diffusion à "90°". Pour une géométrie de rétrodiffusion le long de X, la notation sera X( ) $\overline{X}$ .

La spectroscopie Raman normale est communément appliquée à des échantillons de taille supérieure à 1 mm. Dans le cas d'échantillons hétérogènes ou de taille plus petite, on a recours à la technique micro-Raman [4].

#### IV - 2 - 1 - Techniques expérimentales

Une étude par spectroscopie Raman sur des monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) a été effectuée en collaboration avec HUONG du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux. Les spectres ont été enregistrés dans un domaine de fréquences compris entre 50 et  $700 \text{ cm}^{-1}$  sur un spectromètre Dilor (modèle OMARS 89) (Fig. 45), fonctionnant aussi bien en diffusion Raman normale qu'en micro-Raman. Dans ce dernier cas, le spectromètre est couplé à un microscope optique de résolution spatiale  $1 \mu\text{m}^2$ . La détection multicanale est assurée par une barette de diodes. Le laser est un modèle SPECTRA-PHYSICS 164 à argon ionisé. Le matériau YBCO est très absorbant et peut être dégradé par l'impact du faisceau laser, aussi est-il nécessaire de limiter la puissance à des valeurs généralement inférieures au mW. Tous les spectres ont été enregistrés à 300 K sous une longueur d'onde excitatrice  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ .

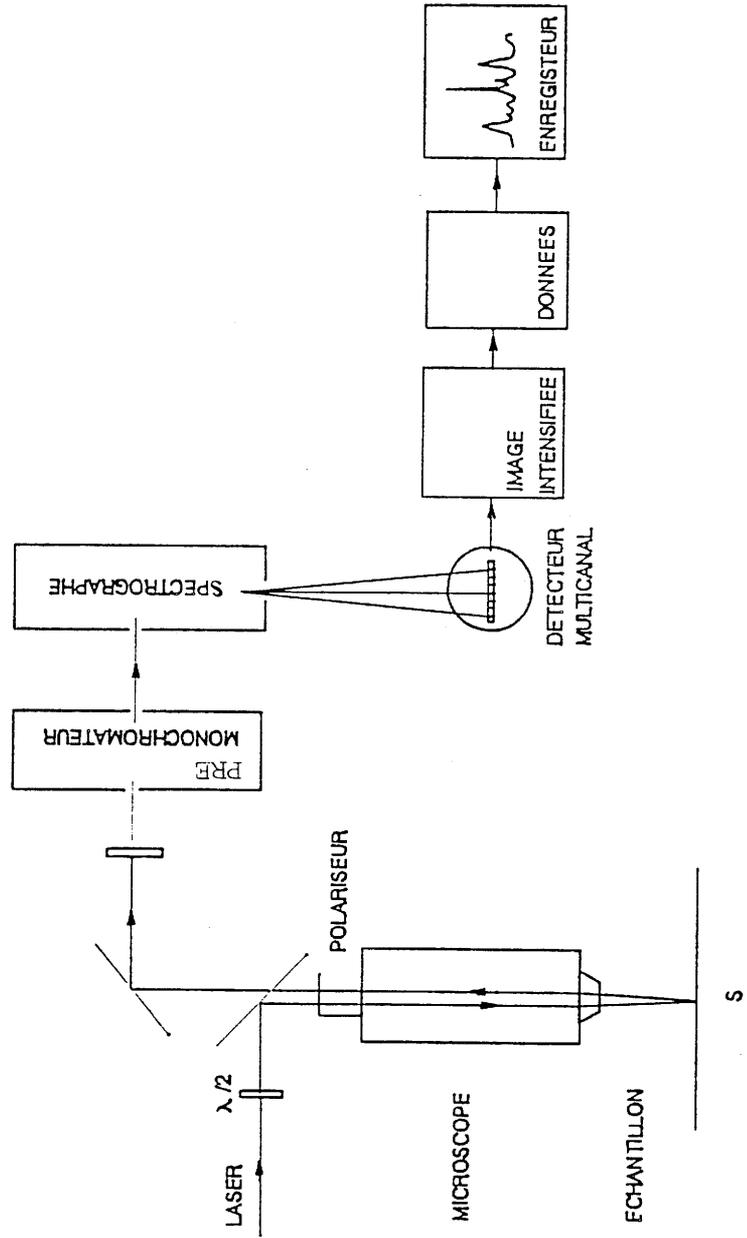


Fig. 45 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU SPECTROMETRE MICRO-RAMAN  
MUNI D'UNE DETECTION MULTICANALE.

Afin de lever toute ambiguïté sur les attributions des raies de vibrations, les spectres Raman des composés de départ ont été enregistrés au préalable :  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  (Fig. 46),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  et  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Fig. 47) [5]. En effet le spectre Raman de la phase YBCO est relativement peu intense par rapport à celui des constituants de départ ou des phases telles que  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  susceptibles de coexister lors de la synthèse ou de la croissance, aussi les premiers résultats parus dans la littérature ont-ils été entachés d'erreurs d'attribution.

#### **IV - 2 - 2 Corrélation spectre-structure**

##### **IV - 2 - 2 - 1 Matériau de structure**

##### **orthorhombique : $\delta=0$**

La maille élémentaire du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \approx 0$ ), de structure orthorhombique et de groupe d'espace  $\text{Pmmm}(D_{2h}^1)$  contient 13 atomes. On obtient alors 39 modes de vibrations dont 3 sont des modes de vibrations acoustiques. Des 36 modes de vibrations optiques (Tab. 8), 15 sont actifs en Raman et 21 le sont en infra-rouge [6].

Le spectre Raman polarisé d'un monocristal recuit sous  $\text{O}_2$  de composition  $\delta = 0,1$  a été obtenu (Fig. 48).

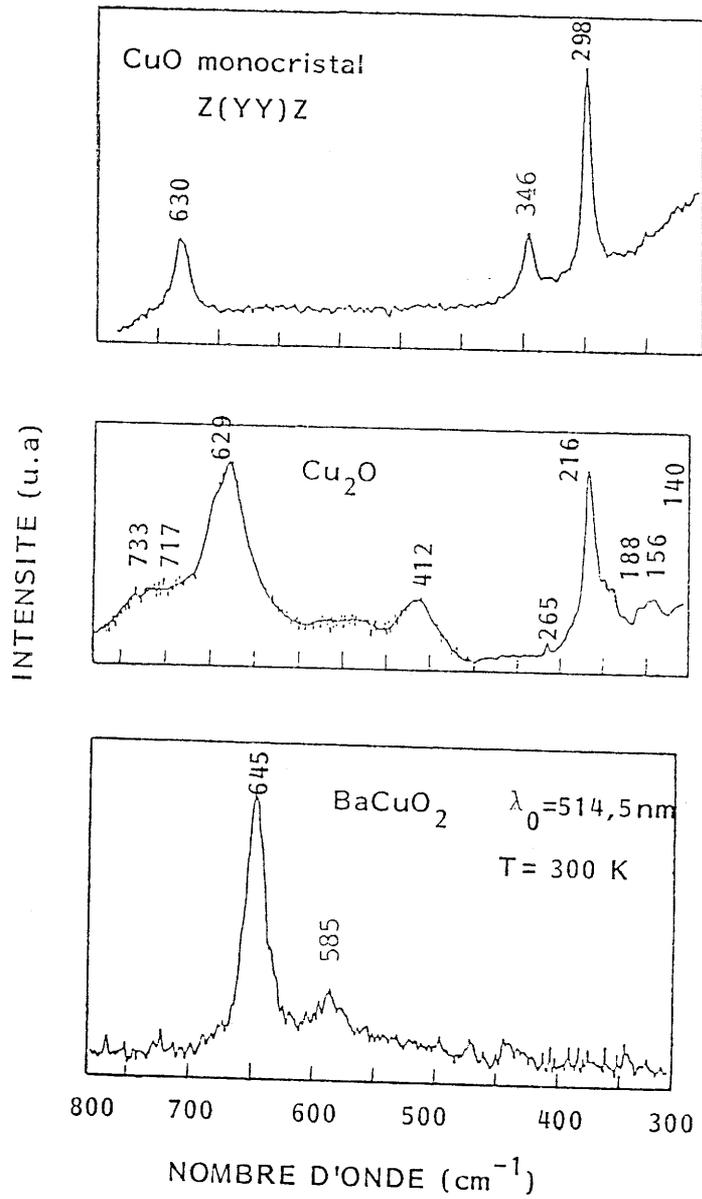


Fig.46 - SPECTRE RAMAN DE CuO, Cu<sub>2</sub>O ET BaCuO<sub>2</sub>.

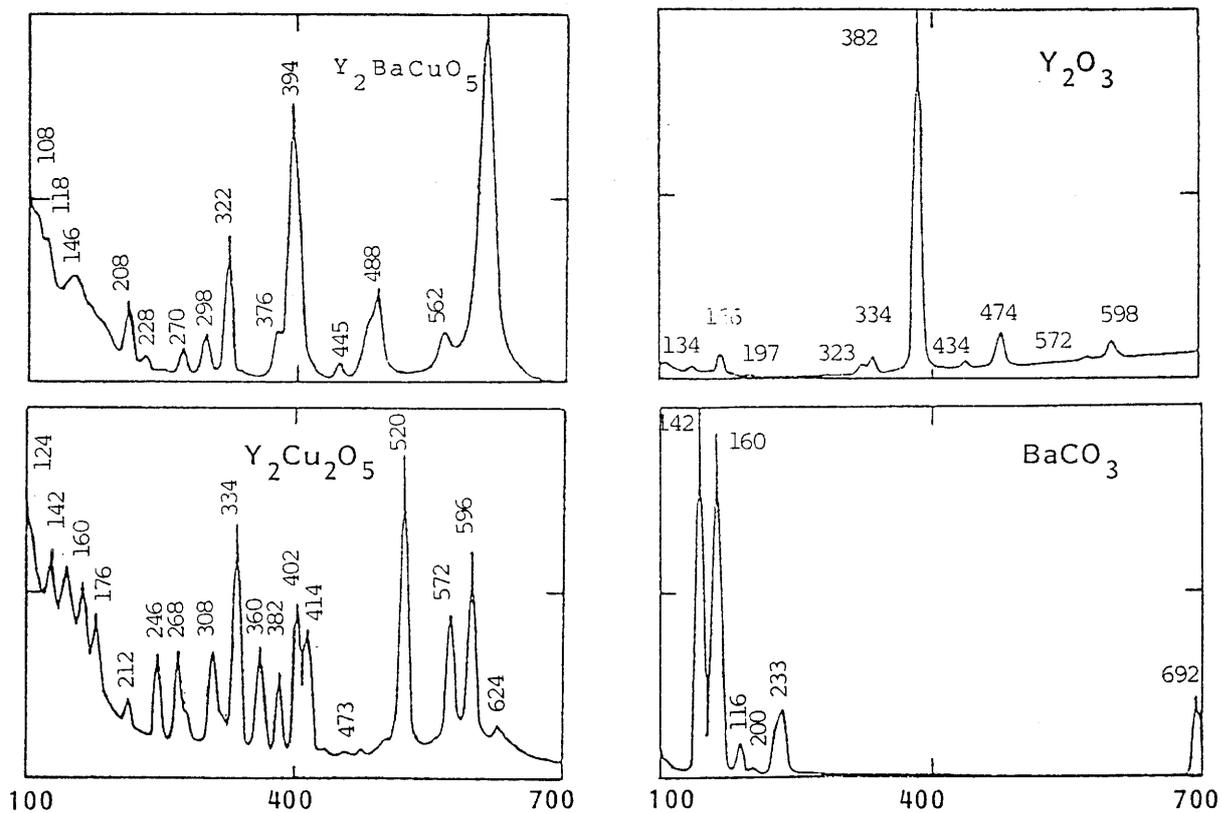


Fig. 47 - SPECTRE RAMAN DE  $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  et  $BaCO_3$  (d'après MASCARENHAS (5) ).

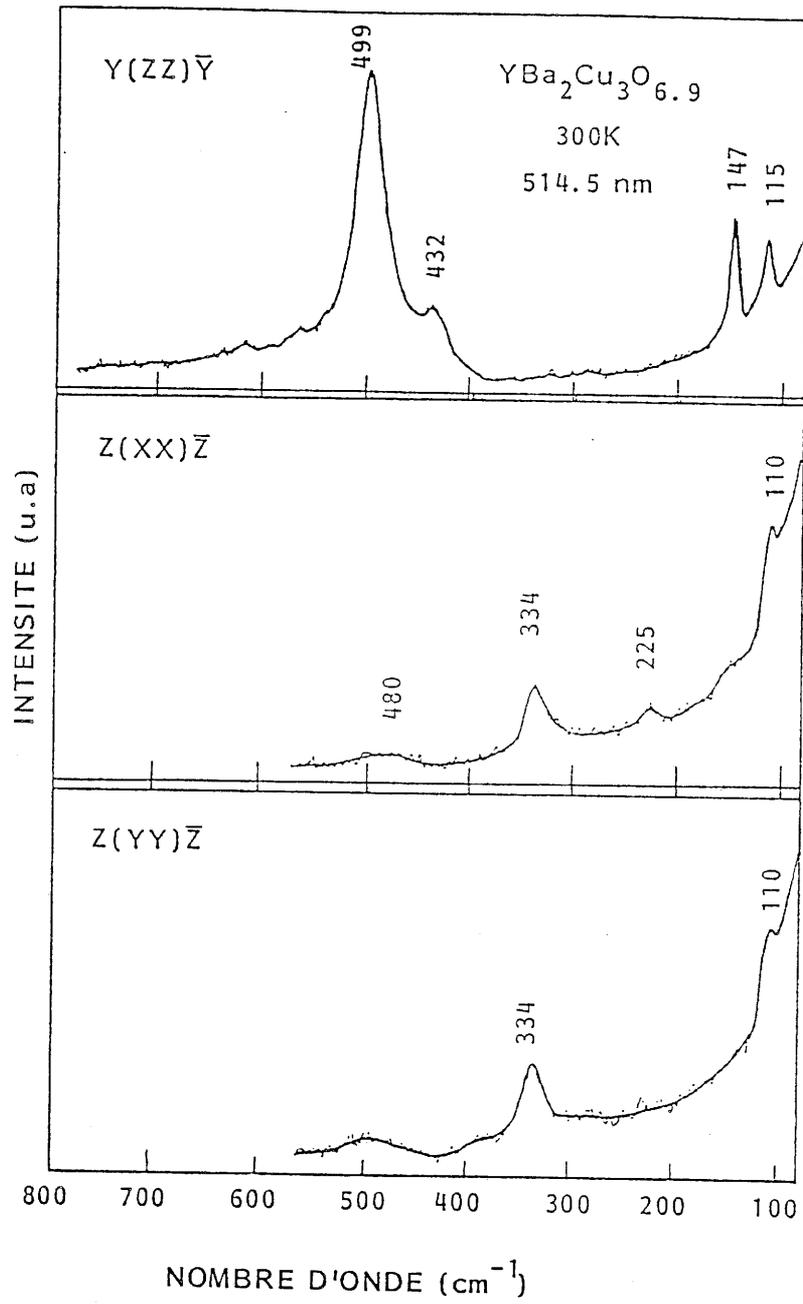


Fig. 48 - SPECTRE RAMAN POLARISE D'UN MONOCRISTAL DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \approx 0,1$ ).

Tableau 8

Dénombrement des modes de vibration pour les deux compositions

$\delta = 0$  et  $\delta = 1$  [d'après BURNS (6)]

Mode	Composé	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Acoustique		$A_{2u} + E_u$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
Infrarouge		$5A_{2u} + 6E_u$	$7B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$
Raman		$4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g$ $4A_{1g} : XX = YY \neq ZZ$ $B_{1g} : XX = YY$ $5E_g : XZ = YZ$	$5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g}$ $5A_g : XX \neq YY \neq ZZ$ $5B_{2g} : XZ$ $5B_{3g} : YZ$

#### IV- 2 - 2 - 2 - Matériau de structure quadratique : $\delta = 1$

Dans le composé de structure quadratique ( $\delta = 1$ ) de groupe d'espace  $P4/mmm (D_{4h}^1)$ , on dénombre également 15 modes actifs en Raman, le mode  $E_g$  étant dégénéré (Tab. 8). Nous donnons à la figure 49 le spectre Raman polarisé d'un monocristal de composition  $\delta = 1$  obtenu par trempe à 900 °C, suivi d'un traitement sous vide secondaire à 420°C.

#### IV- 2 - 2 - 3 - Matériaux aux taux en oxygène intermédiaires $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Les spectres Raman de la figure 48 et de la figure 49 présentent une bande très intense en géométrie de polarisation ZZ, dans la région 500  $cm^{-1}$ . La position de cette bande dépend du taux en oxygène contenu dans les cristaux, comme l'ont déjà remarqué certains auteurs [7 - 10]. Partant du cristal riche en oxygène ( $\delta \approx 0$ ) vers celui pauvre en oxygène ( $\delta \approx 1$ ), cette bande se déplace de 503 à 463  $cm^{-1}$ . Ce phénomène est associé à l'évolution de la longueur de liaison Cu(2) - O (1) qui augmente avec  $\delta$  (Tab. 2, Fig. 50).

Les spectres Raman polarisés des matériaux de composition intermédiaire :  $0 < \delta < 1$  ont été obtenus. La figure 51 représente le spectre Raman polarisé d'un monocristal de composition  $\delta = 0,40$ . Si nous appelons  $\sigma_H$ , la fréquence associée à cette bande, on peut, comme HUONG [11], établir une relation linéaire entre  $\sigma_H$  et le taux en oxygène  $\delta$  vérifiant les données de la littérature :

$$7 - \delta = 0,025 \sigma_H - 5,57 \pm 0,05 \quad (1).$$

De même que cette bande, les bandes à 148, 335 et 438  $cm^{-1}$  se déplacent également avec le taux en oxygène  $\delta$  [9, 12]. Dans le spectre Raman

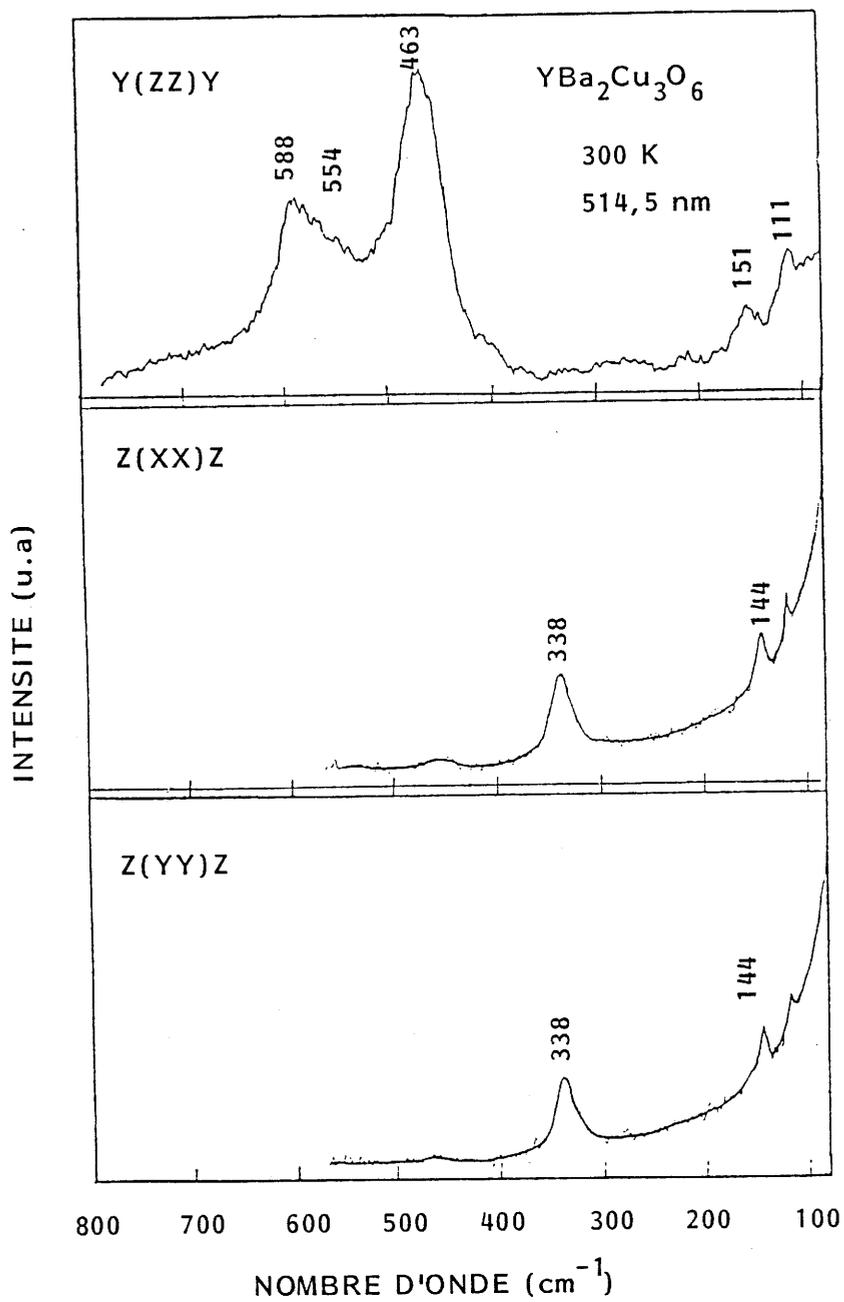


Fig. 49 - SPECTRE RAMAN D'UN MONOCRISTAL DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta=1$ ).

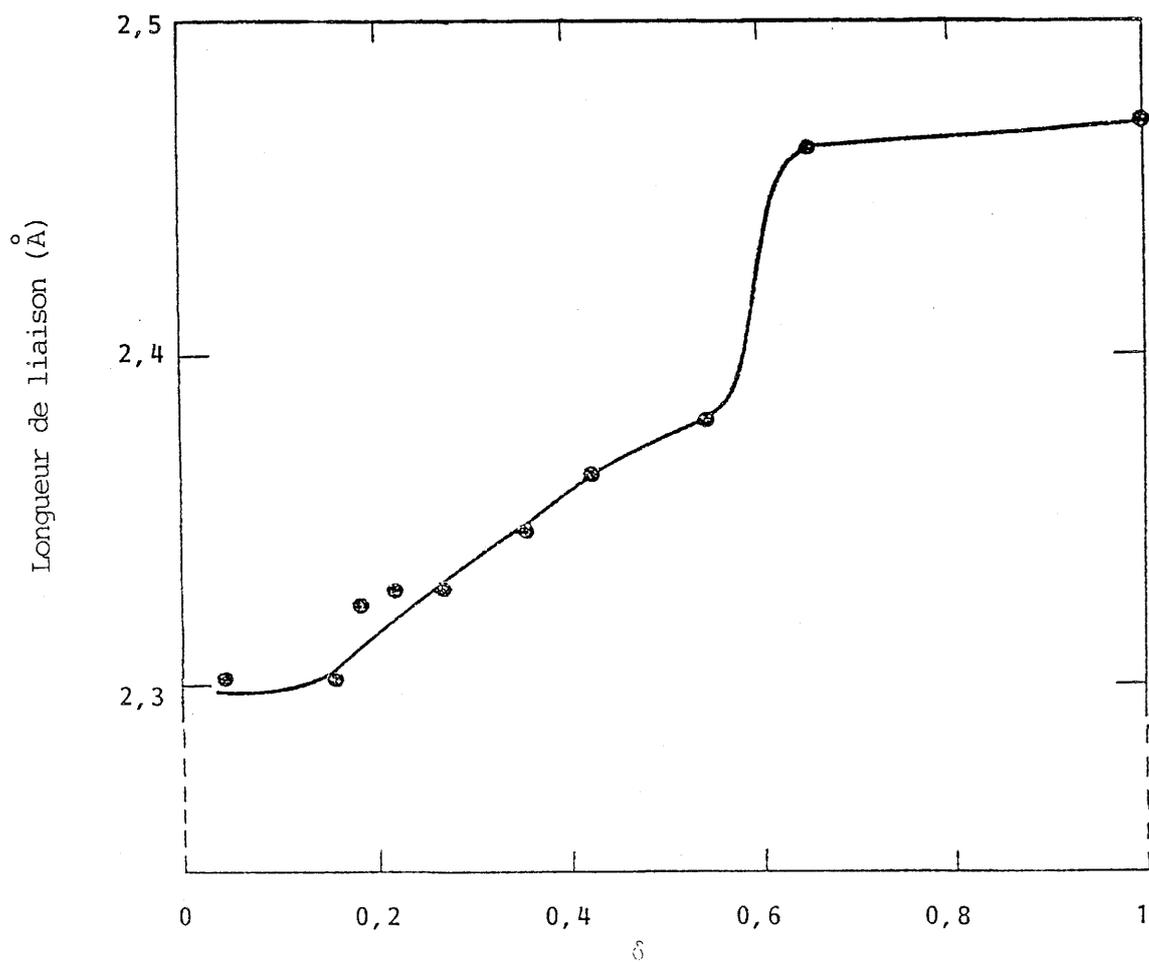


Fig.50 - EVOLUTION DE LA LONGUEUR DE LIAISON Cu(2)-O(1)  
AVEC LE TAUX EN OXYGENE  $\delta$  (d'après Cava (7), chapitre I).

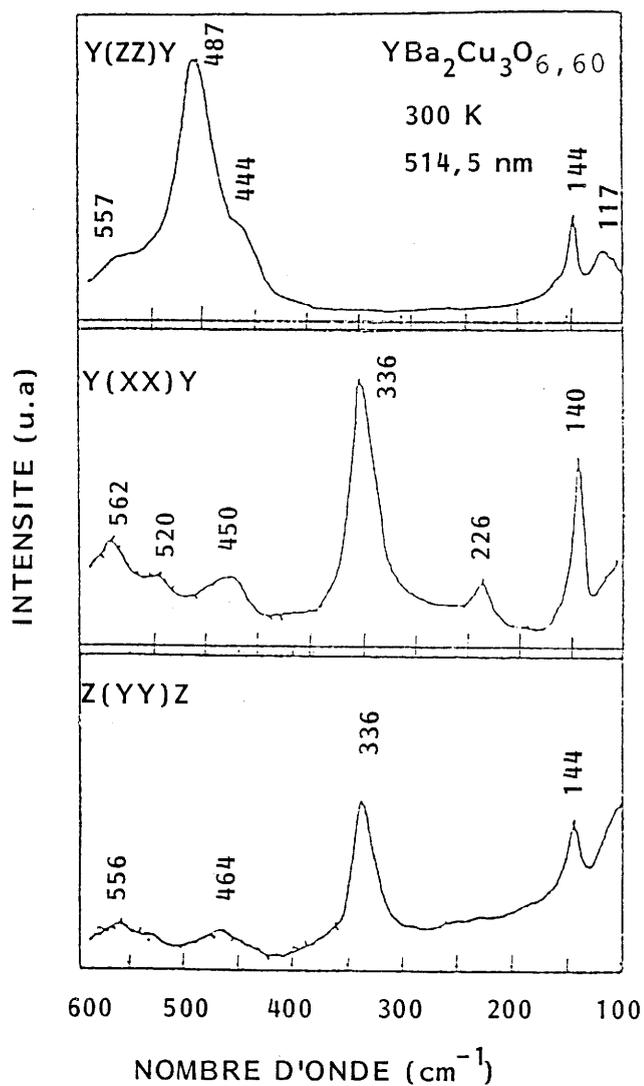


Fig. 51 - SPECTRE RAMAN POLARISE DE YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> .  
( $\delta = 0,40$ ).

de la figure 48, ces bandes apparaissent à 147, 334, 432 et 499  $\text{cm}^{-1}$ . Dans celui de la figure 49, elles sont situées à 151, 338 et 463  $\text{cm}^{-1}$ , celle à 432  $\text{cm}^{-1}$  n'étant plus visible. Pour le cristal de composition intermédiaire ( $\delta = 0,40$ ), nous observons ces bandes à 144, 336, 444 et 487  $\text{cm}^{-1}$ . Nous voyons ainsi que plusieurs bandes Raman sont sensibles au taux en oxygène, ce qui confirme bien l'hypothèse selon laquelle, les phonons observés ne sont pas localisés sur une liaison chimique donnée.

#### IV- 2 - 2 - 4 - Discussion

Cinq des six bandes Raman observées en polarisation ZZ, XX et YY ont déjà fait l'objet de discussion par plusieurs auteurs [12 - 16,...].

C'est ainsi que (exemple du cristal de composition  $\delta \approx 0,1$ ), on attribue les modes à 115  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations du Ba et ceux à 499  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation symétrique de O (1) qui forme un pont entre les atomes Cu (1) et Cu (2). Les bandes à 432 et à 334  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibration Cu (2) - O (2,3) dans lesquels les atomes voisins O (2) et O (3) se déplacent respectivement en phase et en opposition de phase. La bande à 147  $\text{cm}^{-1}$  serait attribuée aux vibrations d'élongation symétrique de l'atome Cu (2).

On peut noter une grande anisotropie selon la polarisation envisagée ; ainsi le mode à 499  $\text{cm}^{-1}$ , le plus intense n'est observable qu'en polarisation ZZ, de même que le mode à 432  $\text{cm}^{-1}$ , alors que le mode à 334  $\text{cm}^{-1}$  n'apparaît qu'en polarisation XX et YY. Les bandes à 147 et 115  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent dans les trois géométries de polarisation. Sur tous les spectres Raman des cristaux de YBCO, on retrouve ces 5 bandes : 499, 432, 334, 147 et 115  $\text{cm}^{-1}$  en sachant que, comme nous l'avons mentionné précédemment, certaines d'entre elles se déplacent beaucoup ou très peu avec le taux en

oxygène, la bande à  $432 \text{ cm}^{-1}$  étant masquée par la bande intense  $\sigma_H$  pour des valeurs élevées de  $\delta$ .

La 6<sup>e</sup> bande, celle apparaissant à  $226 \text{ cm}^{-1}$ , n'a été que rarement observée. Tout comme KROL [13] et FEILE [17] nous pensons qu'elle serait attribuée au mouvement des ions Cu(2). Cette bande n'est observable qu'en configuration XX. Elle disparaît lorsque  $\delta = 1$  indiquant que le cristal est de symétrie quadratique (XX = YY).

Dans la région spectrale "550 - 590"  $\text{cm}^{-1}$  des spectres Raman, plusieurs bandes infrarouges sont observées [7, 10, 13, ...]. La bande  $590 \text{ cm}^{-1}$ , a été attribuée par certains auteurs au mode d'élongation longitudinale Cu(1) - O(4). Or si cette vibration de symétrie  $B_{1u}$  est active en infrarouge, elle ne l'est plus en Raman. Ces bandes Raman "550 - 590"  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas dues aux impuretés telles que CuO, Cu<sub>2</sub>O, BaCO<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, etc., puisque leurs spectres Raman ont été enregistrés (Fig. 46 et 47). L'observation en Raman de ces bandes seulement permises en infrarouge, résulte d'une violation des règles de sélection liée à la présence de défauts structuraux. Comme l'a fait observer DENISOV et al [10], ces modes infrarouges activés par les défauts apparaissent fortement en géométrie de polarisation ZZ et pour des cristaux de composition intermédiaire en oxygène. Dès que le cristal atteint des valeurs élevées ( $\delta \leq 0,2$ ), ces modes disparaissent avec l'établissement d'une structure ordonnée.

#### IV- 2 - 3 - Spectres bi et multiphonons de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ( $\delta = 0,9$ )

En polarisation XX, le spectre Raman de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  ( $\delta = 0,9$ ) présente vers les hautes fréquences, des bandes d'intensité très faibles. C'est le cas par exemple des bandes situées vers  $1050$  et  $1002 \text{ cm}^{-1}$ .

Ce résultat est à rapprocher de ceux de SUGAI [18] sur un échantillon de composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3,3}$ . Ces modes seraient attribuables aux harmoniques ou combinaisons de phonons de basses fréquences, y compris ceux qui sont seulement actifs en absorption infrarouge. On note aussi que l'intensité de diffusion bi-phonons diminue lorsque le taux en oxygène augmente.

On note enfin l'absence vers  $3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  de bandes Raman (Fig. 52) contrairement à ce qui a été signalé par SUGAI. Rappelons que la présence d'eau absorbée sur les matériaux donne une bande Raman large dans le même intervalle de fréquences.

#### **IV- 2 - 4 - Taux d'oxygène dans les cristaux**

##### **IV- 2 - 4 - 1 - Effets du recuit à l'air sur céramique et sur cristaux**

On sait qu'une céramique de YBCO frittée à  $900^\circ\text{C}$  à l'air pendant quelques heures, puis refroidie lentement jusqu'à la température ambiante comporte une structure orthorhombique avec un taux en oxygène élevé [19, 20,]. Nous avons donc soumis à ce traitement thermique une céramique formée de cristallites dont certains grains présentent des dimensions supérieures à  $1 \mu\text{m}$  et quelques monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Alors que la céramique est bien oxygénée ( $0 \leq \delta \leq 0,1$ ) (Fig. 53), les monocristaux restent

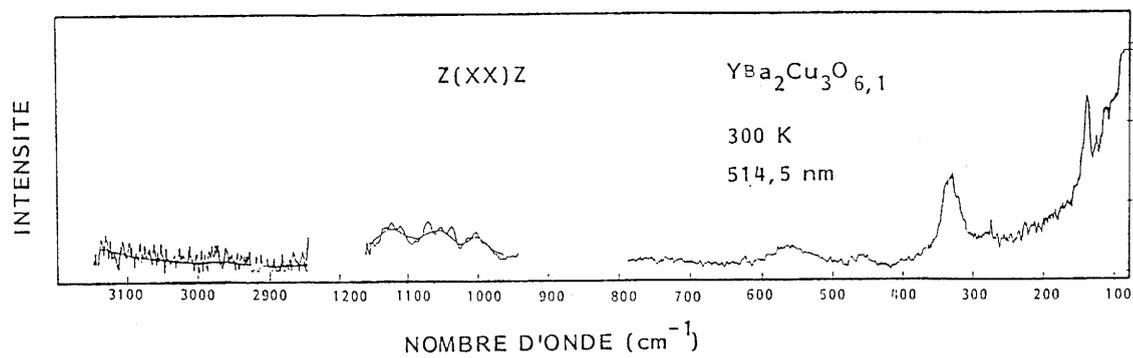


Fig. 52 - SPECTRE RAMAN POLARISE DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,1}$

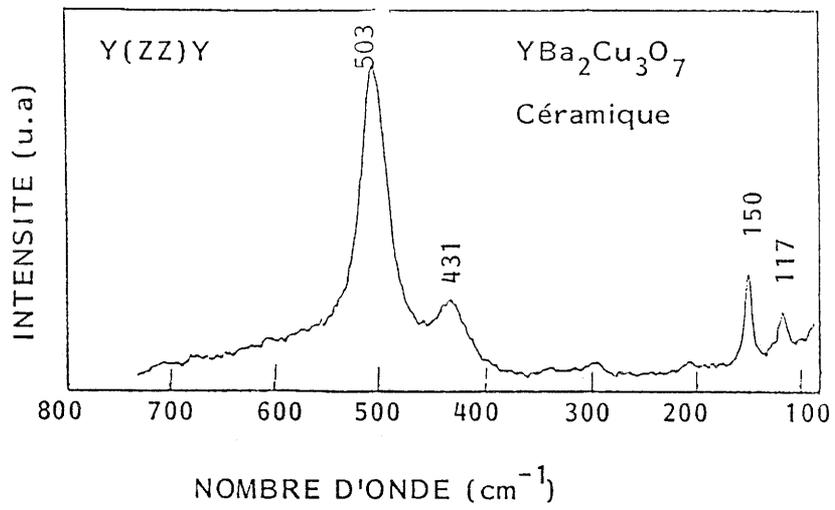


Fig. 53 - SPECTRE RAMAN POLARISE D'UNE CERAMIQUE DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta = 0$ ), RECUITE A L'AIR.

pauvres en oxygène ( $\delta \approx 0,35$ ). Cela conforte le fait, bien établi, qu'une céramique de YBCO s'oxygène plus facilement qu'un cristal puisque dans ce dernier la surface de contact solide-gaz est infiniment inférieure au cas de la céramique. La présence de l'or (donnée qui n'a pas été prise en compte dans l'établissement de la formule (1)) dans les cristaux en substitution sur le site Cu(1) (paragraphe IV-1), tend à accroître le paramètre de maille  $c$  et entraîne une légère sous-estimation de la valeur du taux en oxygène.

#### **IV- 2 - 4 - 2 - Effets du recuit des monocristaux sous oxygène**

La relation (1) permet en polarisation ZZ, une évaluation quantitative du taux en oxygène  $\delta$  contenu dans un cristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Comme vont également le confirmer les résultats du paragraphe IV- 3 - 2, la spectroscopie Raman met en évidence l'effet du recuit sous oxygène sur les monocristaux.

Dans les monocristaux bruts de croissance, le taux en oxygène varie d'un échantillon à un autre en fonction de son histoire thermique (Fig. 54). Un recuit sous oxygène tend vers le même spectre Raman quel que soit le cristal de départ avec des valeurs de la fréquence  $\sigma_H$  proches et conduit en vertu de la relation (1) à des taux en oxygène voisins ( $\delta \approx 0,1$ ) [11].

#### **IV- 2 - 4 - 3 - Surface et cœur**

Le spectre Raman de la surface d'un cristal de YBCO, brut de croissance, diffère de celui d'une surface fraîche obtenue après clivage parallèlement au plan (a, c). En effet la fréquence appelée  $\sigma_H$  se déplace de 496 à 488  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des taux en oxygène variant de  $\text{O}_{6,83}$  à  $\text{O}_{6,63}$

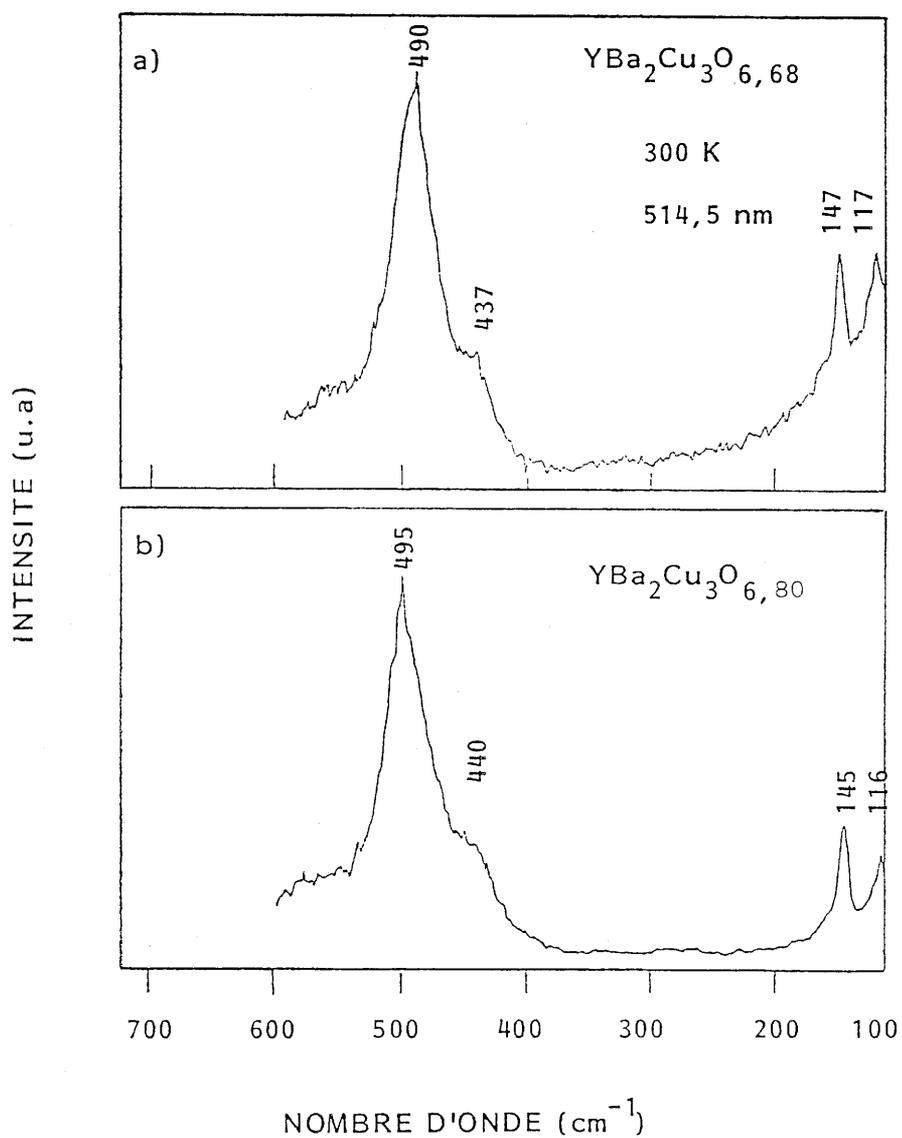


Fig. 54 - SPECTRE RAMAN POLARISE DE DEUX CRISTAUX DE YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> BRUTS DE CROISSANCE

a)  $\delta = 0,32$

b)  $\delta = 0,20$ .

(Fig. 55). Ainsi nous montrons l'existence d'un gradient de concentration (ou du moins de zones de concentrations différentes) en oxygène de la surface vers le cœur du cristal. Avec un cristal recuit sous oxygène, la même procédure conduit à un taux en oxygène plus riche à la surface qu'au cœur :  $\sigma_H$  se déplace de 499 à 496  $\text{cm}^{-1}$  et le taux en oxygène passe de  $O_{6,90}$  à  $O_{6,83}$  (Fig. 56). Ce résultat montre donc une meilleure homogénéisation du taux en oxygène.

Un tel phénomène n'est pas surprenant puisque LOEGEL et al [21] et COUACH et al [22] l'ont déjà observé par une autre technique ; la technique des susceptibilités alternatives en champ faible : les premiers sur céramiques et les second sur monocristaux.

#### IV - 2 - 5 - Conclusion

La spectroscopie micro-Raman constitue donc une technique de choix pour l'analyse des monocristaux de YBCO. A partir des spectres polarisés, elle permet le dénombrement et l'attribution des diverses bandes dans le domaine de fréquence ( $800 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ).

La mise en évidence d'une corrélation entre la bande  $\sigma_H$  et le taux en oxygène a permis l'établissement d'une relation simple conduisant à une évaluation rapide de la concentration en oxygène dans les échantillons de YBCO. Ainsi, il a été montré que les cristaux bruts de croissance comportent une distribution inhomogène de l'oxygène entre la surface et le cœur. Ceci est à relier aux largeurs de transition  $\Delta T$  élevées observées en mesures électriques (paragraphe IV - 1) et en mesures de susceptibilité alternative en champ faible (paragraphe IV - 3 - 2).

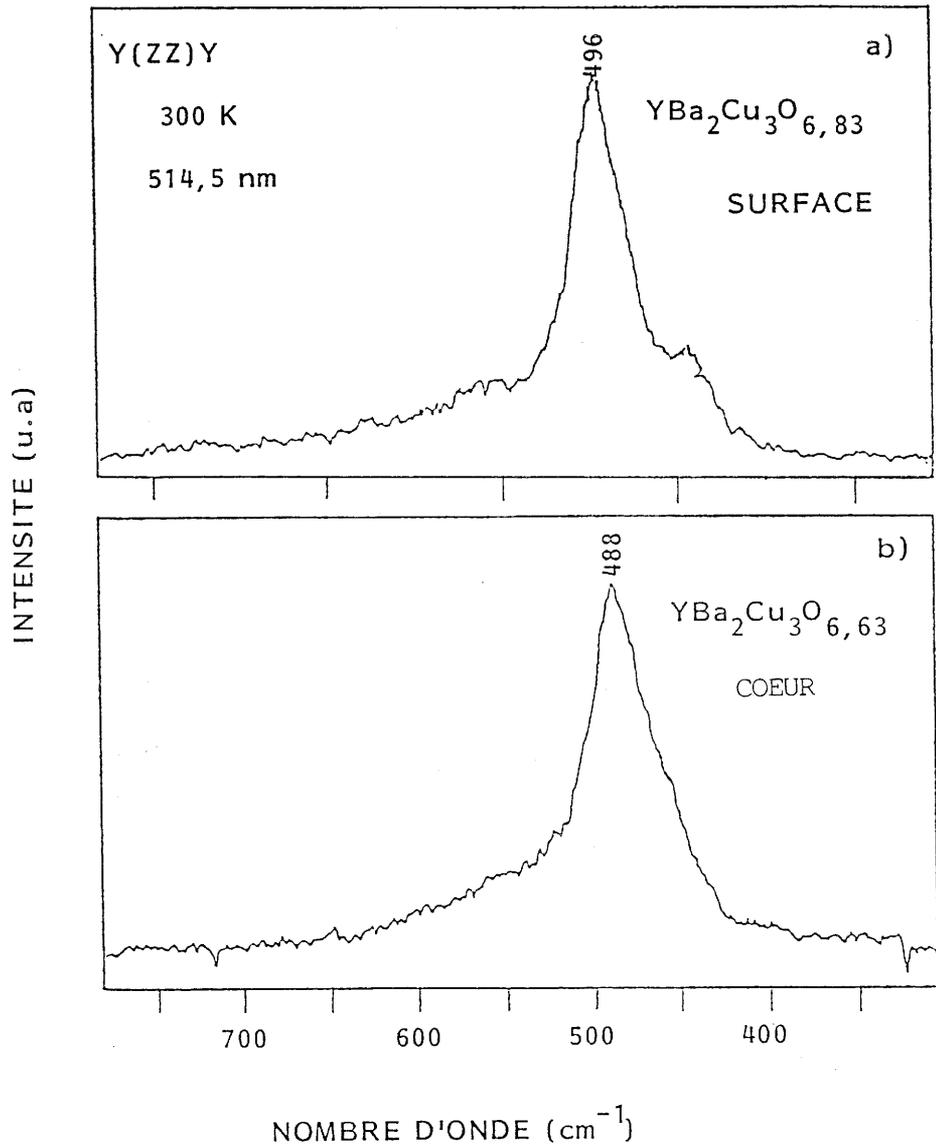


Fig.55 - MISE EN EVIDENCE D'UN GRADIENT DE CONCENTRATION EN OXYGENE ENTRE LA SURFACE ET LE COEUR D'UN CRISTAL DE YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  BRUT DE CROISSANCE.

a)  $\delta = 0,17$

b)  $\delta = 0,37$ .

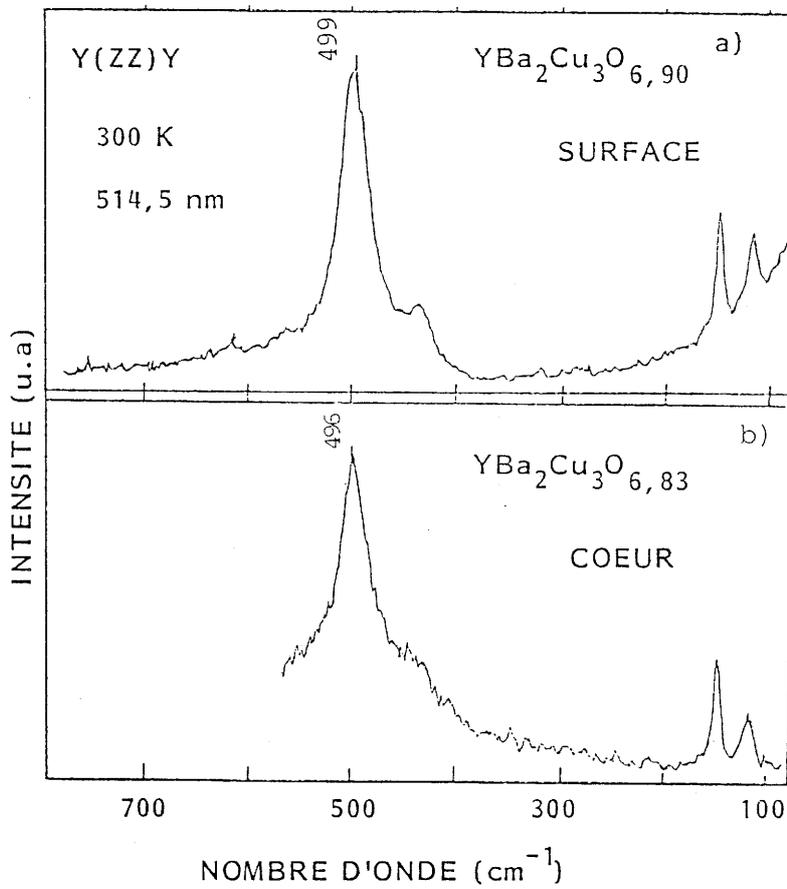


Fig.56 - MISE EN EVIDENCE D'UN GRADIENT DE CONCENTRATION EN OXYGENE ENTRE LA SURFACE ET LE COEUR D'UN CRISTAL DE YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> RECUIIT SOUS OXYGENE.

- a)  $\delta = 0,10$
- b)  $\delta = 0,17$

De même, l'analyse des spectres micro-Raman obtenus à partir de monocristaux recuits sous oxygène révèle l'accroissement et l'homogénéisation de leur concentration en oxygène en accord avec les évolutions des paramètres cristallins, de la température de transition critique et de la largeur de transition (paragraphe IV - 1 et IV - 3).

### IV - 3 - ETUDES MAGNETIQUES

#### IV - 3 - 1 - Etude au magnétomètre à extraction

La température de transition des oxydes supraconducteurs est couramment déterminée par une mesure de la résistivité électrique. Cependant dans ces matériaux très hétérogènes, la chute de la résistivité ne traduit que l'apparition du premier chemin supraconducteur et une fraction importante du volume peut cependant rester dans l'état normal bien en-dessous de la température critique  $T_C$ . Des mesures magnétiques en champ continu (magnétomètre à extraction, SQUID), permettent d'évaluer la fraction volumique des phases non supraconductrices en dessous de  $T_C$ .

Cette technique permet les études des courbes d'aimantation  $M(H)$  à température constante et de  $M(T)$  à champ constant. Ces courbes fournissent des renseignements sur certaines grandeurs physiques :

- la nature de la supraconductivité : supraconducteur de type I ou de type II (évaluation du premier champ critique  $H_{C1}$  et ou du second champ critique  $H_{C2}$ ) (Fig. 57 et 58).

- la profondeur de pénétration de London  $\gamma(T)$  et la longueur de cohérence  $\xi(T)$ ,

- la densité de courant critique  $J_C$

- la température de transition supraconductrice  $T_C$  et la largeur de transition  $\Delta T$ ,

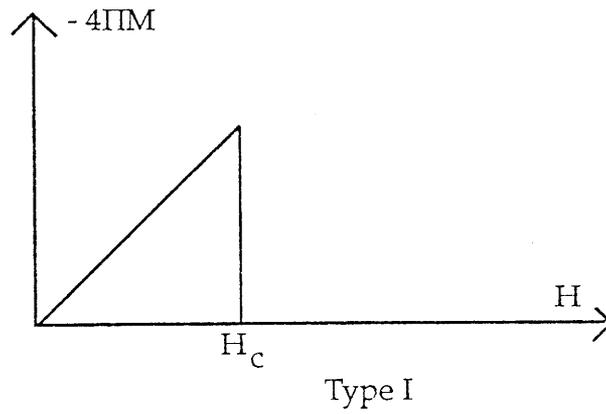


Fig. 57 - Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type I. En dessous de  $H_c$ , le champ magnétique appliqué  $H$  ne pénètre pas l'échantillon :  $B = 0$  ou  $M = H/4\pi$  ( $B = H+4\pi M$  en unité CGS)

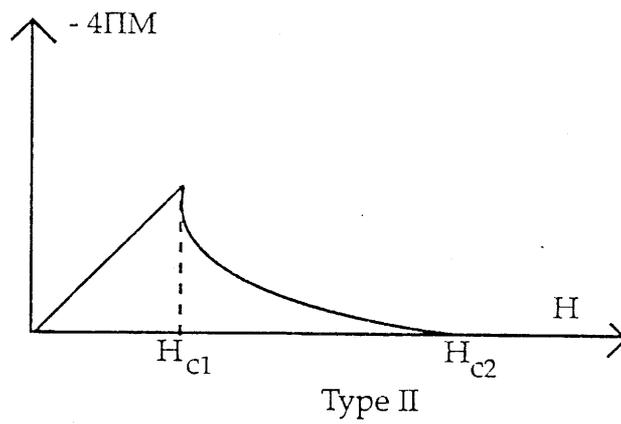


Fig. 58 - Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II. En dessous de  $H_{c1}$ , le comportement est le même que dans le cas de type I. Entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ ,  $M$  décroît lentement vers 0 : l'échantillon est dans l'état mixte.

- le volume supraconducteur etc....

Pour notre part, nous nous limiterons à la détermination des trois derniers paramètres ( $T_C$ ,  $\Delta T$ , volume supraconducteur) ainsi qu'à celle du premier champ critique  $H_{C1}$ .

Les courbes  $M(T)$  à champ fixe sont obtenues de la façon suivante

- Le cristal est d'abord refroidi en champ nul ; le champ est ensuite amené à sa valeur choisie  $H_0$  à 4,2 K. On augmente alors la température par palier jusqu'à 120 K, en enregistrant la variation du moment magnétique  $M$ . Les points correspondants sont notés ZFC (zero field cooled) : c'est l'effet d'écran.

- Le champ est appliqué au-dessus de la température de transition critique  $T_C$  et on mesure la variation du moment magnétique pendant le refroidissement. Les points sont notés FC (field cooled) : c'est l'effet Meissner .

En dessous de  $T_C$ , il y a expulsion du flux magnétique hors de l'échantillon. Dans les nouveaux supraconducteurs l'aimantation  $M_{FC}$  à 4,2 K est inférieure à  $M_{ZFC}$  ; des vortex restent donc piégés dans le matériau en dessous de  $T_C$ . L'induction n'est donc pas nulle dans l'échantillon.

#### IV - 3 - 1 - 1- Champ démagnétisant, facteur démagnétisant

---

Tout corps aimanté produit un champ magnétique dans tout l'espace, y compris à l'intérieur de lui-même. Un matériau dans l'état supraconducteur placé dans un champ magnétique  $H_a$  acquiert une aimantation volumique  $M$  et crée un champ magnétique appelé champ démagnétisant  $H_d$ . On définit le facteur démagnétisant  $N$  par la relation :

$$N = H_d / 4\pi M \quad (\text{CGS})$$

Ce facteur n'est fonction que de la géométrie de l'échantillon et de son orientation dans le champ magnétique. L'aimantation suit la relation :

$$M = \chi H_a / (1 + 4\pi N \chi) \quad (\text{CGS})$$

soit pour un supraconducteur présentant un effet Meissner total (champ magnétique H inférieur au premier champ critique  $H_{c1}$ ,  $\chi = \frac{1}{4\pi}$ ) :

$$M = -H_a / 4\pi(1-N) \quad (\text{CGS}) \quad (2)$$

Dans un tel cas, le champ réel vu par l'échantillon, dit champ interne  $H_i$ , s'écrit :

$$H_i = H_a / (1-N) \quad (3)$$

La comparaison du volume d'un échantillon, de son aimantation totale et de son aimantation volumique calculée à partir de la relation (2) permet l'estimation du pourcentage de volume supraconducteur dans cet échantillon.

Lorsque le flux magnétique pénètre partiellement dans l'échantillon (supraconducteur de type II :  $H_{c1} < H < H_{c2}$  ou mesures de l'aimantation M en refroidissant sous champ), ce dernier ne présente plus l'effet Meissner total : il est dans un état dit mixte. La susceptibilité n'est plus égale à  $-1/4 \pi$ , l'aimantation n'est plus proportionnelle au champ  $H_a$  et les relations (2) et (3) ne sont plus applicables.

#### IV - 3 - 1 - 2 - Mesures magnétiques en champ continu.

Les mesures magnétiques en champ continu ont été effectuées au C.R.T.B.T. à Grenoble, en collaboration avec TOURNIER et SULPICE à l'aide d'un magnétomètre à extraction, possédant une sensibilité de  $10^{-6}$  u.e.m. en champ faible et pouvant travailler dans une gamme de température allant de 4,2 K à 300 K. Les résultats obtenus sur deux monocristaux de YBCO en forme de plaquettes (expérience 192) recuits sous  $O_2$ , en configuration  $HL \vec{c}$ , sont

donnés aux figures 59 et 60. Dans une telle géométrie ( $H \perp \vec{c}$ ) et avec une telle forme de cristaux (plaquette), le facteur démagnétisant  $N$  est sensiblement égal à zéro.

#### IV - 3 - 1 - 3 - Résultats et discussions

##### a) Estimation du premier champ critique et du volume supraconducteur

###### a-1) Premier champ critique.

Pour le premier échantillon (cristal I), l'aimantation  $M$  n'est plus proportionnelle au champ appliqué  $H_a$  au-dessus de 0,75 mT (Fig. 59-a), indiquant que le flux magnétique pénètre partiellement dans l'échantillon. Le champ critique  $H_{C1}$  peut être estimé à 0,75 mT à partir de la relation 3, avec  $N \approx 0 (H_a \perp \vec{c})$ .

Pour le cristal II, dans le domaine de température étudié, l'aimantation reste proportionnelle au champ  $H_a$  (fig. 59-b) signifiant que le cristal présente toujours un effet Meissner total. Le facteur démagnétisant  $N$  étant voisin de zéro  $N (H_a \perp \vec{c})$  on estime à l'aide de la relation (3) que le champ critique  $H_{C1}$  est supérieur à 2 mT.

###### a-2) Volume supraconducteur

Le volume supraconducteur des cristaux peut être estimé lorsque le champ magnétique est inférieur à  $H_{C1}$ . La relation (2) donne l'aimantation  $M$  du cristal si celui-ci est totalement supraconducteur : c'est l'aimantation calculée ( $M_{calc}$ ). La comparaison de cette aimantation avec l'aimantation mesurée ( $M_{mes.}$ ) renseigne sur le volume supraconducteur  $V_{supra}$  par rapport au volume total  $V_{Tot}$  :

$$M_{mes.}/M_{calc.} = V_{supra}/V_{Tot.}$$

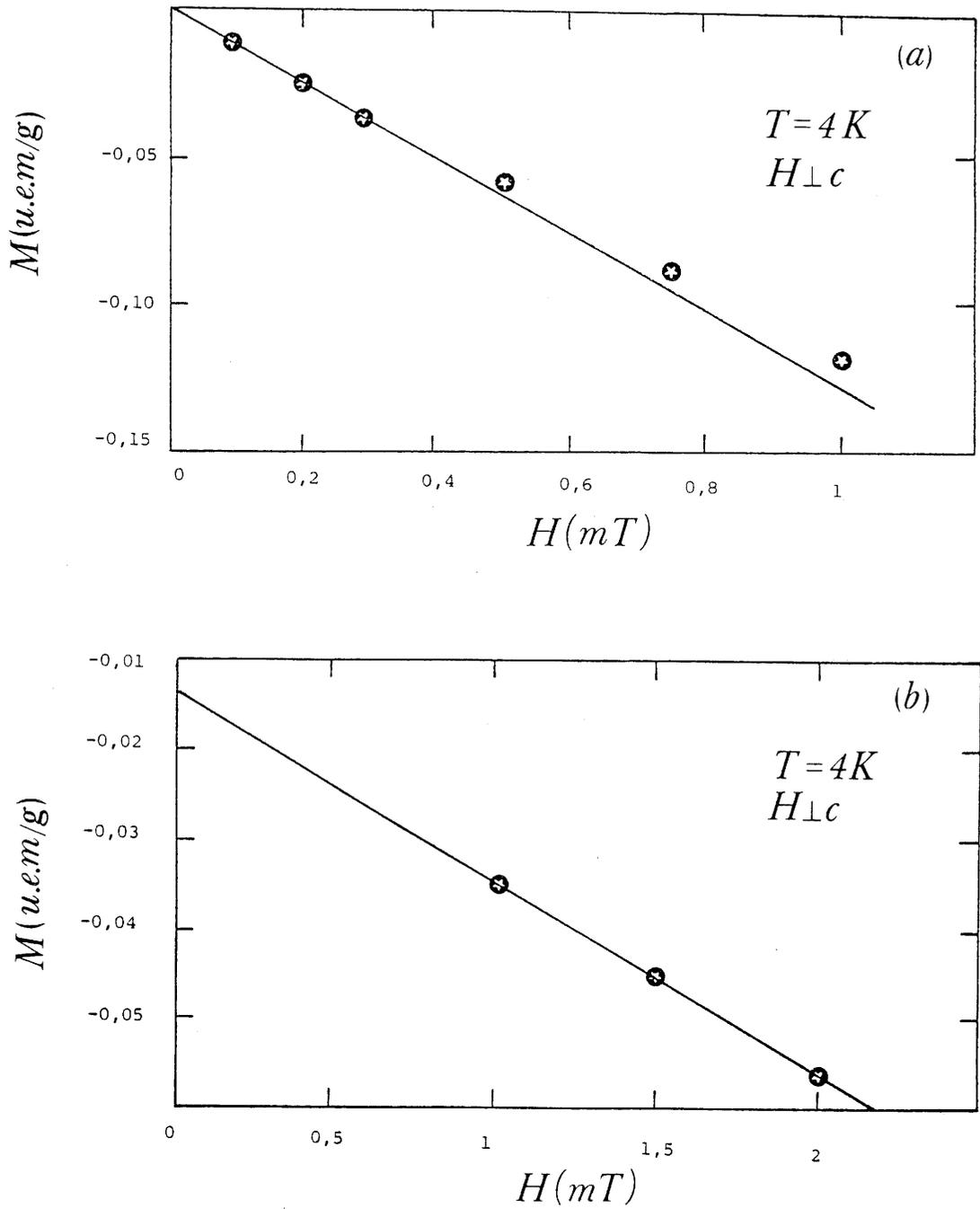


Fig. 59 - Aimantation de monocristaux de YBCO en fonction du champ magnétique.

a : cristal I

b : cristal II

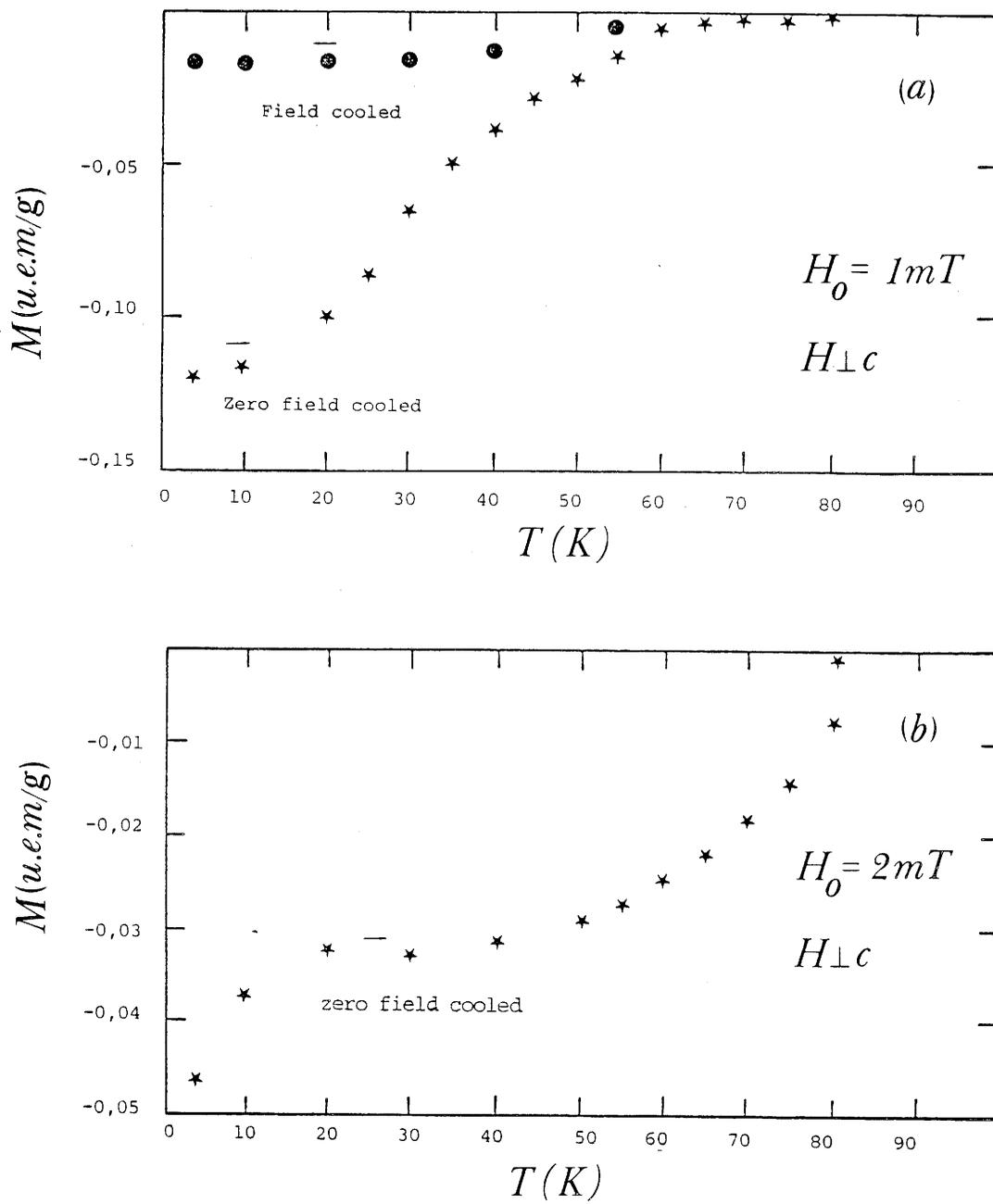


Fig. 60 - Effet Meissner et (ou) effet d'écran de monocristaux de YBCO (champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ ).

a : cristal I

b : cristal II

Pratiquement, pour le cristal I, nous obtenons pour un champ  $H_a=0,5\text{mT}$ , un volume supraconducteur de 100 % (Tab. 9). Ce cristal est complètement supraconducteur, aux erreurs de calculs près.

Pour le cristal II, sous un champ  $H_a=2\text{mT}$  le volume supraconducteur estimé n'est que de 17 % (Tab. 9).

#### **b) Détermination de $T_c$**

Les courbes  $M(T)$  à champ constant (Fig. 60-a et b), montrent que les monocristaux I et II transitent à la même température ( $T_c \approx 80\text{K}$ ) avec des largeurs de transition généralement élevées. Cette valeur de  $T_c$  (inférieure à la valeur de 92 K d'un échantillon idéal de YBCO) est à relier à un recuit non optimal des cristaux sous oxygène ainsi qu'aux valeurs assez élevées du champ magnétique interne  $H_i$  ( $H_i = H_a - 4\pi NM$ ). En effet, dans le cas du cristal I, avec un champ appliqué  $H_a$  de 1mT, le champ magnétique vu par le cristal est supérieur à  $H_{c1}$ , même à 4,2K ; le cristal est déjà dans l'état mixte.

Sur la figure 60-b, on observe deux transitions, supraconductrices. Un tel comportement est caractéristique d'un échantillon inhomogène (paragraphe suivant). Le cristal II serait donc constitué de zones de concentrations différentes en oxygène, ce qui traduit comme on l'a déjà souligné un recuit sous oxygène non optimal du cristal.

Tableau 9

Volume supraconducteur de monocristaux de YBCO

Echantillon	$H_a$ (mT)	$M_{mes.}$ (uem/cm <sup>3</sup> )	$M_{calc.}$ (uem/cm <sup>3</sup> )	%V <sub>supra</sub>
Cristal I	0,5	- 0,397	- 0,398	100
Cristal II	2	- 0,276	- 1,592	17

#### IV - 3 - 2 - Etude par susceptibilité alternative en champ faible

Généralement, les mesures magnétiques au SQUID nécessitent d'appliquer des champs de l'ordre de 5 mT. Pour des caractérisations en champ plus faible, l'étude de la susceptibilité mesurée sous un champ alternatif se révèle très performante. La puissance de cette méthode vient en partie de ce qu'elle fournit l'amplitude des composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité :  $\chi = \chi' - i \chi''$ . La partie réelle renseigne sur la température de transition critique. La partie imaginaire reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie magnétiques [23,24]. L'étude de la susceptibilité complexe a permis de mettre en évidence la coexistence de plusieurs phases présentant des températures critiques différentes (25,12). Elle a également été mise à profit pour étudier séparément le comportement des grains et des joints de grains dans les céramiques supraconductrices [25,27].

Cette technique de mesure a été utilisée pour caractériser les cristaux de YBCO préparés au L.C.S. Les effets sur  $\chi'$  et  $\chi''$  de l'amplitude du champ alternatif  $h_{ac}$  ou continu  $h_{dc}$  et de la fréquence  $f$  d'excitation sur des cristaux diversement recuits ont été étudiés. Le champ exciteur  $H_{exc}$  avec

$(H_{exc}(t)=h_{ac} \cos 2\pi f(t))$ , a été appliqué parallèlement ou

perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$  pour tenter de mettre en évidence une anisotropie de la susceptibilité complexe dans les cristaux.

#### IV - 3 - 2 - 1 - Etudes expérimentales

Les mesures ont été réalisées conjointement à l'"Institute of Electrical Engineering of Bratislava", en collaboration avec LOBOTKA et GOMORY et au L.C.S. par DORDOR et FROHLICH à l'aide de deux susceptomètres différents (Fig. 61-64). Les résultats obtenus sur les mêmes échantillons tant à Bratislava qu'au L.C.S. sont quasiment identiques.

#### IV - 3 - 2 - 2 - Equipements de mesures

Les différences essentielles entre les deux susceptomètres sont résumées dans le tableau 10.

Tableau 10

Différences essentielles entre les deux susceptomètres utilisés pour les mesures de susceptibilité alternative

BRATISLAVA	BORDEAUX
Bobine plate secondaire	Bobine cylindrique secondaire
Non étalonné	Étalonnable
Champ continu	Sans champ continu
$T \geq 77$ K	$T \geq 4,2$ K
Mesure de variation de flux	Mesure de variation de mutuelle d'une cellule
Détecteur synchrone	Pont de mutuelle inductance
Contrôle de température ponctuel	Contrôle de température global
Dérive non négligeable	Dérive faible
Semi-automatique	Automatique

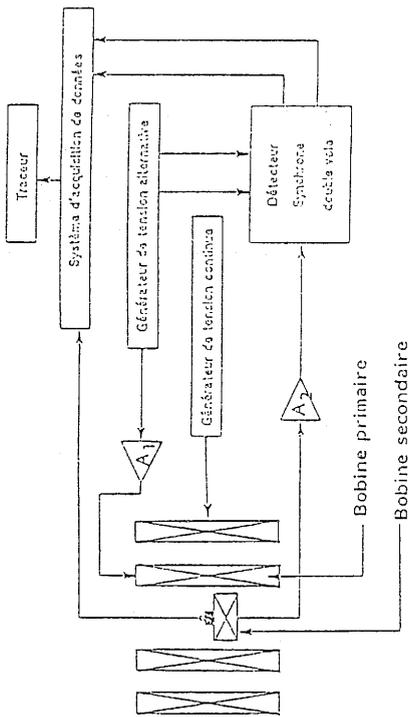


Fig. 61 - REPRESENTATION SYNOPTIQUE DU SYSTEME DE MESURES (EVATISLAVA)

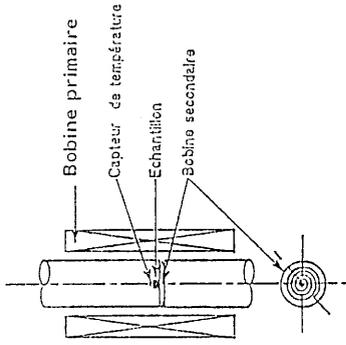


Fig. 62 - CELLULE DE MESURE.

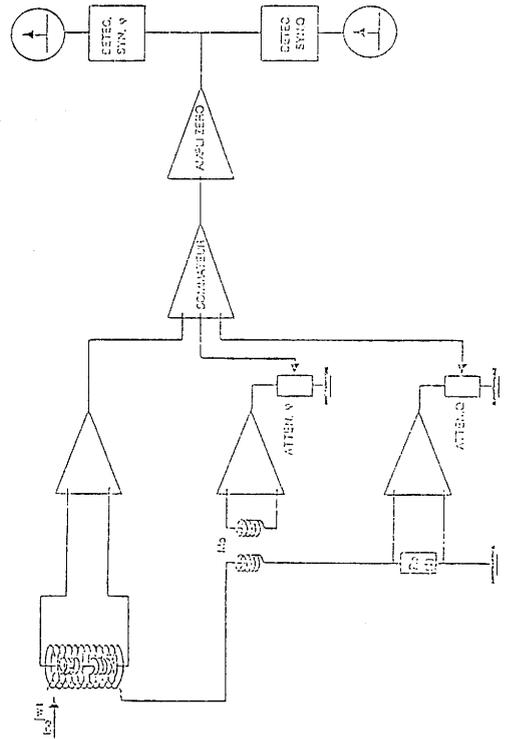


Fig. 63 - SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME DE MESURE (L.C.S.).

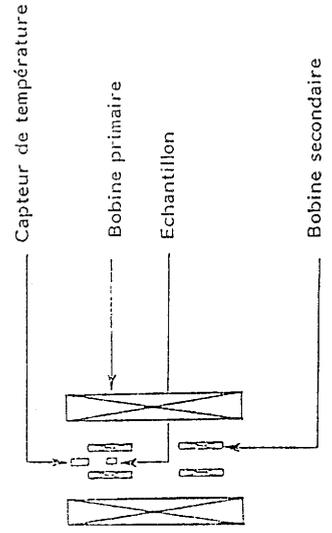


Fig. 64 - CELLULE DE MESURE.

Les deux dispositifs de mesures sont décrits avec plus de précision aux références [28] et [29].

Le principe de la mesure consiste à placer le cristal dans une bobine secondaire, le tout étant soumis à un faible champ alternatif. La variation du flux sous l'effet du diamagnétisme de l'échantillon est captée par cette bobine. La variation de la tension induite mesurée aux bornes de la bobine secondaire est directement proportionnelle à la variation de la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Le détecteur synchrone double voie mis en oeuvre permet d'accéder simultanément aux parties réelles et imaginaires de la susceptibilité complexe.

#### **IV - 3 - 2 - 3 - Résultats expérimentaux**

Plusieurs cristaux de YBCO issus des expériences 29, 99, 189, 369 et 390 ont été caractérisés par susceptibilité alternative. L'ensemble des caractéristiques physiques de ces cristaux sont regroupées dans le tableau 11. Des recuits sous oxygène sec à 500 C° en 72 heures ont été effectués pour homogénéiser les concentrations en oxygène. Les mesures de susceptibilité ont été réalisées avant et après les recuits (sauf le cristal 29 étudié uniquement avant recuit). Les résultats sont présentés aux figures 65, 66 et 67.

L'effet de la fréquence  $f$  du champ excitateur sur  $\chi'$  et  $\chi''$  a été étudié dans le domaine permis par les cellules de mesures (10Hz-50KHz). Les résultats sont présentés à la figure 68.

L'étude de l'anisotropie a été effectuée sur le cristal 189. Ce cristal présente une épaisseur d'environ 400 $\mu$ m, ce qui accroît au maximum l'amplitude des signaux. Les résultats des mesures de susceptibilité sont donnés aux figures 70, 71 et 73.

Tableau 11 - Caractéristiques physiques des différents cristaux étudiés en susceptibilité alternative.  
( $h_{ac} = 0,05mT$ ,  $H_{dc} = 0$ ).

YBCO	Dimensions (mm <sup>3</sup> )	N <sub>  </sub>	N <sub>⊥</sub>	Recuit sous O <sub>2</sub>	H <sub>exc.   c</sub>				H <sub>exc. ⊥c</sub>		
					T <sub>c</sub> deb.(K)	T <sub>c</sub> fin.(K)	ΔT(K)	T <sub>c</sub> deb.(K)	T <sub>c</sub> fin.(K)	ΔT(K)	
29	1,5x1x0,07	0,87	-	non	90	60	30				
99	1,50x1x0,04	0,92	-	non	90,3	87	3,3				
189	0,75x0,70x0,42	0,40	0,25	oui	90,6	90,2	0,4				
369	1,70x1,50x0,05	0,90	-	non	90	75	15	88	78	10	
390	1,60x1,60x0,07	0,93	-	oui	92,1	92	0,1	92,2	92	0,2	
				oui	90	89,7	0,3				
				non	86	50	36				
				oui	91,7	90	1,7				

T<sub>c</sub>deb. = température de début de transition

T<sub>c</sub>fin = température de fin de transition

N<sub>||, ⊥</sub> = facteur démagnéisant lorsque le champ exciteur est appliqué respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

#### IV - 3 - 2 - 4 - Discussion

##### a) Cristaux bruts de croissance

Les mesures de susceptibilité alternative et de conductivité électrique effectuées sur des cristaux bruts de croissance mettent en évidence des températures de transition variant d'un échantillon à l'autre (Fig. 65, 66-a et b et 67-a et b). Les transitions sont observées à des  $T_c$  d'autant plus élevées que les cristaux sont plus riches en oxygène. La largeur de la transition supraconductrice varie également d'un échantillon à l'autre ( $\Delta T \approx 20K$ ). Celle-ci atteint 30 K pour l'échantillon 29 dont l'allure de  $\chi'(T)$  (Fig. 65) présente une marche pour  $T \approx 82K$  ( $h_{ac} = 0,05mT$ ). Cet accident coïncide avec l'apparition d'un deuxième pic observé à 78K sur la variation de  $\chi''$ . Un comportement identique est enregistré pour des céramiques de YBCO lorsque la température de frittage est proche de 960°C [30]. L'observation par microscopie électronique à balayage de ces matériaux met alors en évidence l'existence de grains de taille élevée (environ quelques dizaines de microns), de composition voisine, mais reliés par des liens faibles "weak links". Ces derniers limitent l'amplitude du courant circulant globalement dans le matériau. Le premier pic observé sur  $\chi''$ , pour  $T = T_M$ , reflète les pertes d'énergie magnétiques associées aux courants induits au sein des grains (courant intragranulaire). Le second pic traduit les pertes aux joints de grains (courant intergranulaire). Aux températures proches de la transition, les courants critiques écrantent exclusivement les grains. Le courant circulant globalement dans le matériau est alors nul. Progressivement, à température décroissante, le courant critique percole de grain en grain donnant naissance à un courant global.

Par analogie, l'existence d'un double pic observé sur des monocristaux suggère que ces derniers sont inhomogènes et présentent des domaines d'inégale concentration en oxygène.

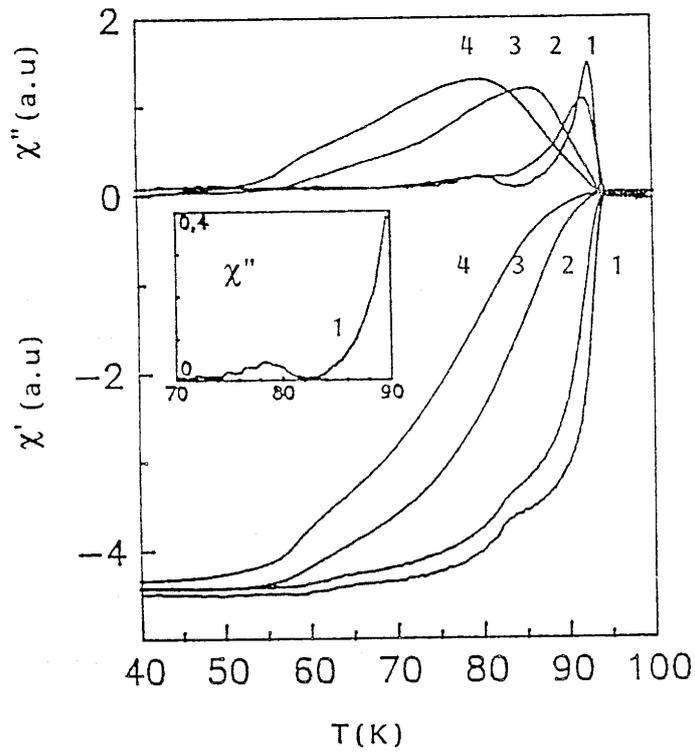


Fig. 65 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE D'UN MONOCRISTAL  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,80}$  BRUT DE CROISSANCE POUR DIFFERENTES AMPLITUDES  $h_{ac}$  DU CHAMP EXCITATEUR  $H_{exc}$  :

1 : 0,05 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT.

( $f = 333\text{Hz}$  ,  $H_{dc} = 0$  ,  $H_{exc} // c$  , expérience 29).

(L.C.S.)

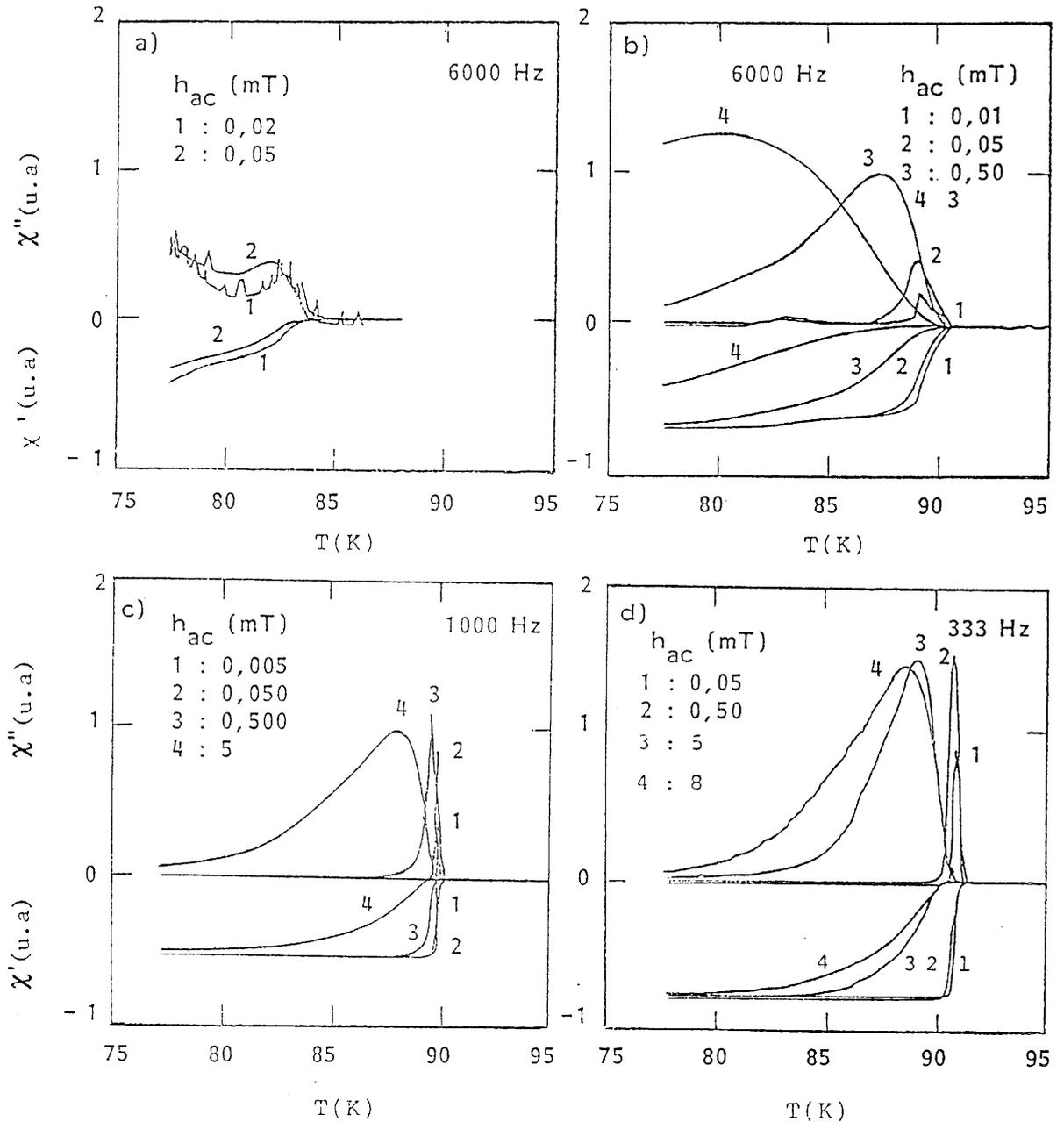


Fig. 66 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE DE MONOCRISTAUX DE  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  :

a :  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  : brut de croissance, expérience 369 ;

b :  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  : brut de croissance, expérience 99 ;

c :  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$  : recuit sous oxygène (issu de a) ;

d :  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$  : recuit sous oxygène (issu de b).

( $H_{dc} = 0$ ,  $H_{exc} // c$ )

(BRATISLAVA)

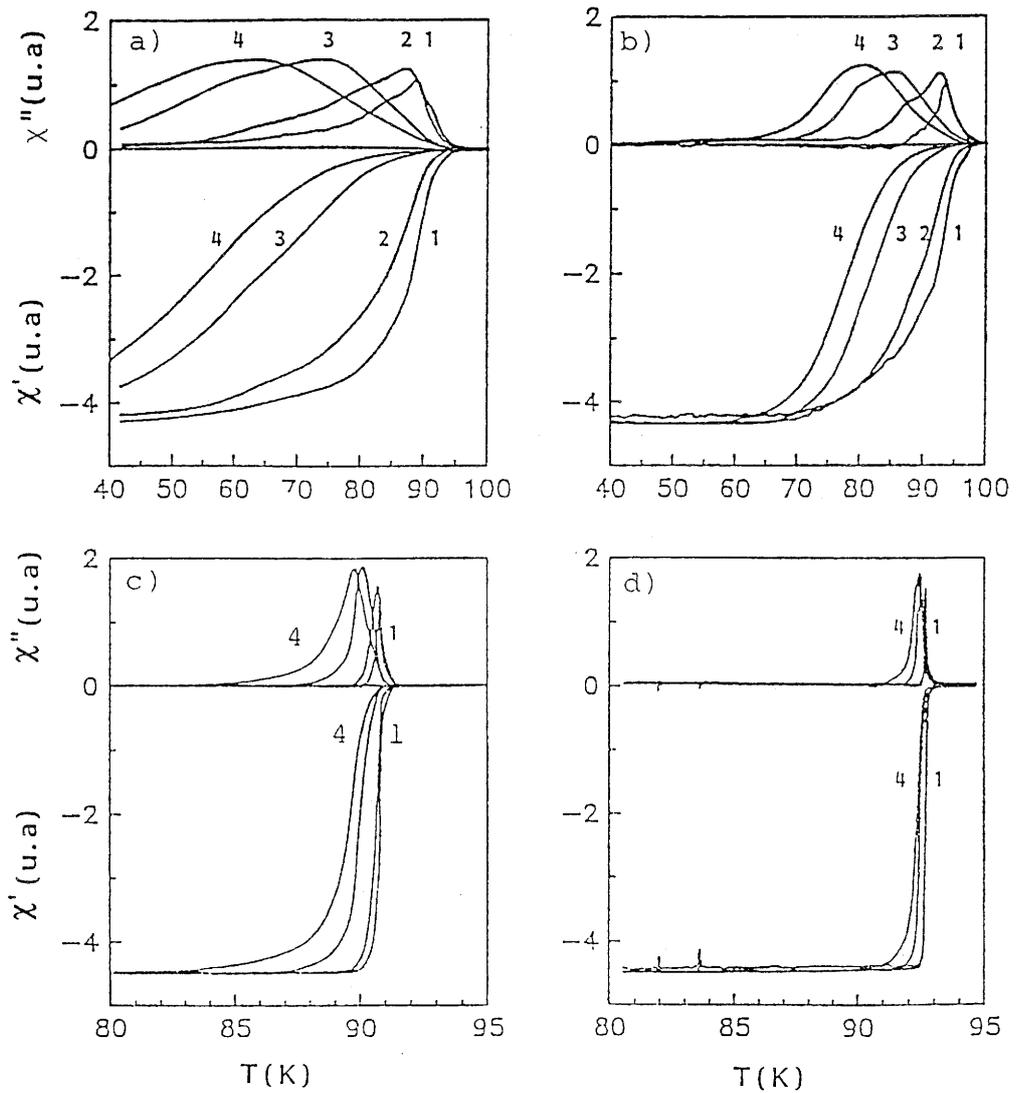


Fig. 67 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE DE MONOCRISTAUX DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  POUR DIFFERENTES AMPLITUDES  $h_{ac}$  DU CHAMP EXCITATEUR  $H_{exc}$  :

1 : 0,05 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT.

a :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  brut de croissance, expérience 390 ;  
 b :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance, expérience 189 ;  
 c :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène, (issu de a) ;  
 d :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène, (issu de b) ;  
 ( $f = 333 \text{ Hz}$ ,  $H_{dc} = 0$ ,  $H_{exc} // c$ ).

(L.C.S.)

## b) Cristaux recuits sous oxygène

L'influence sur les cristaux d'un recuit sous oxygène a été mise en évidence tant par des mesures de susceptibilité alternative, que par des études spectroscopiques (Raman). Les cristaux traités sous oxygène présentent une transition et un pic très étroits au moins pour les faibles valeurs de  $h_{ac}$  ( $h_{ac} \leq 0,05mT$ ) (Fig. 66-c et d et fig. 67-c et d). Les températures de transitions critiques deviennent pratiquement identiques pour l'ensemble des cristaux retraités :  $T_C \approx 90-92K$  (Tab. 11). Après traitement sous oxygène, tous les cristaux peuvent être considérés comme homogènes (donc sans "weak links") si l'on regarde l'extrême raideur des transitions et des pics. L'étroitesse du pic de  $\chi''$  résulte de l'écrantage quasi-total de l'échantillon dès le début de la transition, ce qui traduit l'existence d'une densité de courant critique importante à  $T=T_C$ .

Que les cristaux soient recuits ou non, une augmentation de l'amplitude du champ alternatif entraîne une modification des deux composantes  $\chi'$  et  $\chi''$  : abaissement (moins apparent) de  $T_C$  et élargissement de la transition, décalage du pic vers les basses températures.

Sur les cristaux recuits sous oxygène, on peut remarquer que la modification de la largeur du pic de  $\chi''$  sous l'effet du champ alternatif appliqué est d'autant plus faible que l'épaisseur du cristal est élevée. Cette observation permet d'affirmer que la diffusion de l'oxygène se fait préférentiellement perpendiculairement à la direction de l'axe  $\vec{c}$ . Le cristal 189, environ 10 fois plus épais que les autres, présente en effet la transition la plus étroite ainsi qu'une sensibilité réduite aux différents champs alternatifs appliqués [11] (Fig. 67-d)(paragraphe e).

## **c) Densités de courant critique et premiers champs critiques**

### **c-1) Densités de courant critique**

Les valeurs approximatives des densités de courant critique  $J_c$  ont été déduites des variations de  $\chi'$  et  $\chi''$  en utilisant le modèle de l'état critique développé par BEAN [31] (annexe IV). Les résultats obtenus à partir des figures 66-b, c et d et 67-b et d, sont résumés aux tableaux 12, 13 et 14. Vu la taille des cristaux et les difficultés rencontrées dans la réalisation de contacts ohmiques de faible impédance, seule une méthode indirecte semble permettre la détermination de  $J_c$ . Des comparaisons effectuées sur des céramiques de YBCO montrent que les méthodes directe et indirecte fournissent des résultats qualitativement équivalents [32].

Les valeurs obtenues montrent que les densités de courant critique sont identiques pour les cristaux recuits sous oxygène [11] (Fig. 69-c). Elles sont de plus nettement supérieures à celles obtenues sur les cristaux bruts de croissance (Fig. 69-a et b).

### **c-2) Premiers champs critiques**

Le premier champ critique  $H_{c1}$  est généralement déduit des mesures d'aimantation et correspond à la valeur maximale du champ magnétique  $H$  dans le domaine où l'aimantation varie linéairement (Fig. 58). Le champ critique  $H_{c1}$  peut également être déduit de la variation de la susceptibilité alternative. Dans le cas d'un matériau supraconducteur, la partie imaginaire de la susceptibilité se présente généralement sous la forme d'un pic centré à une température  $T_M$  telle que le champ magnétique appliqué pénètre à coeur le matériau [33]. A température décroissante, lorsque  $T < T_M$ , les courants induits écrantent progressivement le matériau. Lorsque les pertes d'énergie

magnétiques deviennent quasiment nulles, le champ  $H_S$  à la surface du matériau ( $H_S = h_{ac} / (1-N)$ ), est égal au premier champ critique  $H_{C1}$ .

Sur ces bases, les valeurs du premier champ critique ont été déduites des figures 66-d, 67-c et d-. Les résultats sont regroupés dans le tableau 15.

#### **d) Influence de la fréquence du champ exciteur**

La transition supraconductrice suivie par la variation de la susceptibilité complexe varie faiblement avec la fréquence. La figure 68 montre l'évolution de la susceptibilité étudiée dans un large domaine de fréquence :  $12\text{Hz} \leq f \leq 50\text{KHz}$ . Pour les quatre fréquences, les transitions diffèrent de moins de 0,5K dans l'échelle de température utilisée. Un tel effet a déjà été observé sur des couches minces et des échantillons polycristallins ( $30\text{Hz} \leq f \leq 7,2\text{KHz}$  [28]) et ( $10\text{Hz} \leq f \leq 1\text{KHz}$ [25]).

#### **e) Anisotropie de la susceptibilité alternative**

La maille élémentaire de YBCO présentant un caractère bidimensionnel, il est naturel de s'attendre à une anisotropie de la susceptibilité alternative et donc de la densité de courant critique. Les études d'aimantation effectuées en champ continu par CRABTREE et al [34] semblent confirmer ces hypothèses. Cependant pour être pleinement significatives, les mesures d'anisotropie devraient être effectuées sur des échantillons présentant un facteur de démagnétisation quasi-isotrope de sorte que l'amplitude du champ à la surface du matériau soit indépendante de l'orientation du cristal dans le champ H. En conséquence, l'anisotropie de comportement de la susceptibilité alternative a été étudiée sur le cristal 189 (Tab. 11).

Tableau 12 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{2-\delta}$  brut de croissance et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène.

(Expérience 99 ;  $H_{\text{exc.}} \parallel c$  ;  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

Brut de croissance	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,5	3
	T(K)	89,30	87,70	80,50
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	12	120	720
Recuit sous oxygène	$h_{\text{ac}}$	0,05	0,50	5
	T(K)	90,60	90,40	88,80
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	12	120	1200

Tableau 13 - Densités de courant critique mesurées sur des monocristaux  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène.

( $H_{\text{exc.}} \parallel c$  ;  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

YBCO 99	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,5	5
	T(K)	90,60	90,40	88,80
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	12	120	1200
YBCO 369	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,50	5
	T(K)	90	89,70	88,10
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	12	120	1200

Tableau 14 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène.

(Expérience 189;  $H_{\text{exc.}} \parallel c$ ;  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

Brut de croissance	$h_{ac}(\text{mT})$	0,05	0,10	0,50	1
	T(K)	87,30	86,40	83,60	81,10
	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$	20	40	195	390
Recuit sous oxygène	$h_{ac}(\text{mT})$	0,05	0,10	0,50	1
	T(K)	92,15	92,15	91,95	91,95
	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$	20	40	195	390

Tableau 15 - Premiers champs critiques mesurés sur des monocristaux  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuits sous oxygène.

( $H_{\text{exc.}} \parallel c$ ;  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

YBCO 99	$h_{c1}(\text{mT})$	0,66	6,60	66	-	-
	T(K)	90,20	89,10	80	-	-
YBCO 189	$h_{c1}(\text{mT})$	0,08	0,17	0,80	1,70	2,50
	T(K)	91,60	91,60	91,10	90,5	88,60
YBCO 390	$h_{c1}(\text{mT})$	0,68	0,13	6,75	13,5	-
	T(K)	90,10	89,90	87,80	84,40	-

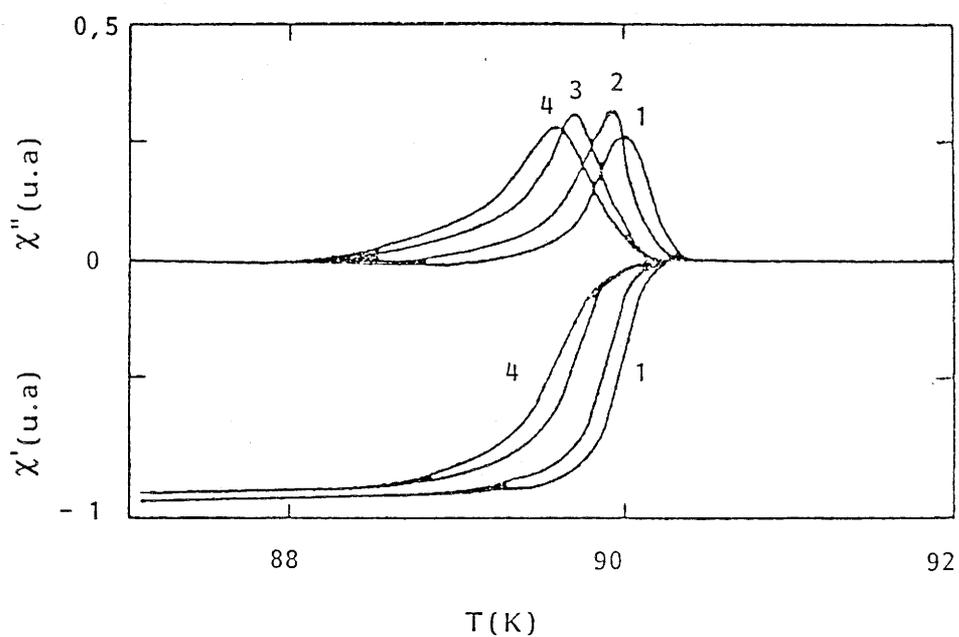


Fig.68 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE D'UN MONOCRISTAL  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  RECUIT SOUS OXYGENE POUR DIFFERENTES FREQUENCES  $f$  DU CHAMP EXCITATEUR :  
1 : 50 KHz ; 2 : 10 KHz ; 3 : 1 KHz ; 4 : 12, 3 Hz.  
( $H_{\text{exc.}} // c$  ;  $h_{\text{ac}} = 1 \text{ mT}$  ;  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

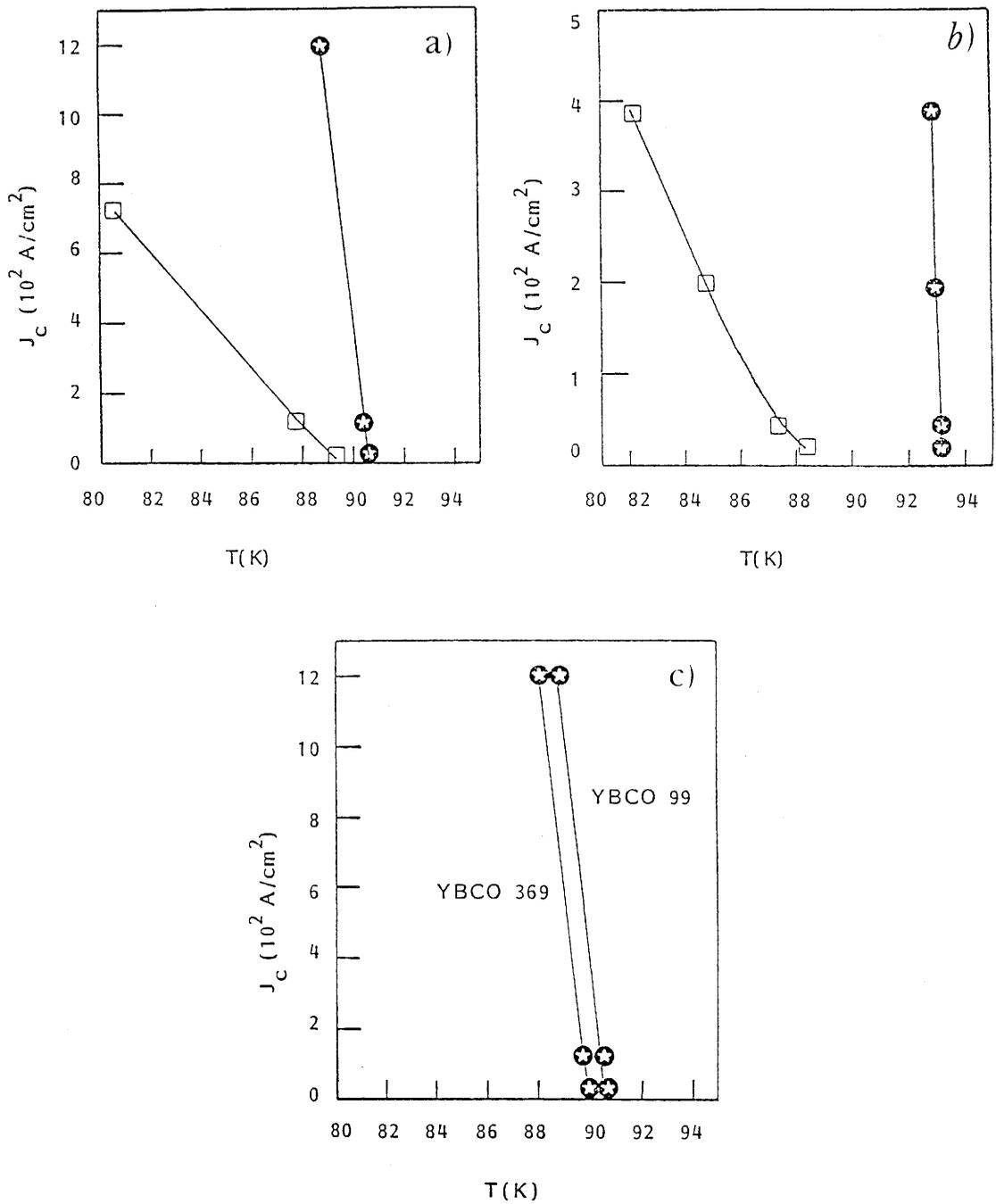


Fig. 69 - Evolution thermique de la densité de courant critique de monocristaux  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  brut de croissance  $\square$  et recuit sous oxygène  $\star$ .

- a: YBCO 99;
- b: YBCO 189;
- c: YBCO 369 et 99.

### e-1) Cristal brut de croissance

La variation thermique de la susceptibilité alternative est représentée aux figures 70-a et b pour les deux orientations du champ :

$$H_{exc} \parallel \vec{c} \text{ et } H_{exc} \perp \vec{c}$$

Un agrandissement de la partie réelle des courbes précédentes, effectué autour de  $T = 88K$ , montre pour une même valeur du champ exciteur une différence entre les valeurs des températures de début de transition critique  $T_{C \text{ deb}}$  (Fig. 71-a et b), avec  $T_{C \text{ deb}} (H_{exc} \parallel \vec{c})$  supérieure à  $T_{C \text{ deb}} (H_{exc} \perp \vec{c})$ . Les valeurs de  $T_{C \text{ deb}}$ , fonction de l'orientation du champ et de son amplitude sont reportées au tableau 16. Un tel comportement, déjà observé par WORTHINGTON et al [35], pourrait provenir de l'anisotropie des second champs critiques  $H_{C2}$  et donc de la densité de courant critique  $J_C$ . Les valeurs de ces différentes densités de courant déduites des courbes des figures 70-a et b sont données aux tableaux 17 et 18. En accord avec les résultats de GIORGY et al [36], la figure 72-a montre que la densité de courant critique dans le plan (a,b) est supérieure à celle observée dans les plans (a,c) ou (b,c). Cet effet s'accroît avec l'amplitude du champ appliqué. Les maxima du pic de  $\chi''$  mesurés sous un champ d'amplitude  $h_{ac} = 1mT$  sont observés à  $T_M = 80K$  pour  $H_{exc} \parallel \vec{c}$  et à  $T_M = 76K$  pour  $H_{exc} \perp \vec{c}$ . Ces valeurs de  $T_M$ , différentes selon l'orientation du champ alternatif traduisent l'anisotropie des densités de courants critiques. En configuration  $H_{exc} \parallel \vec{c}$ , on note une sensibilité relativement faible de  $\chi'$  et  $\chi''$  à l'amplitude du champ appliqué : pour  $h_{ac} \leq 1mT$ , un écrantage total du cristal par effet Meissner peut être observé dès 74K lorsque  $H_{exc}$  est parallèle à l'axe  $\vec{c}$ , en revanche le même effet n'est pas toujours total à  $T = 60K$  lorsque  $H$  est perpendiculaire à  $\vec{c}$ . Pour cette dernière orientation et à  $T = 60K$ , l'amplitude du champ appliqué  $h_{ac} = 1mT$  correspond à un champ  $H_s$  (champ à la surface de l'échantillon) supérieur à  $H_{C1}$ , ce qui plonge le matériau dans un état mixte.

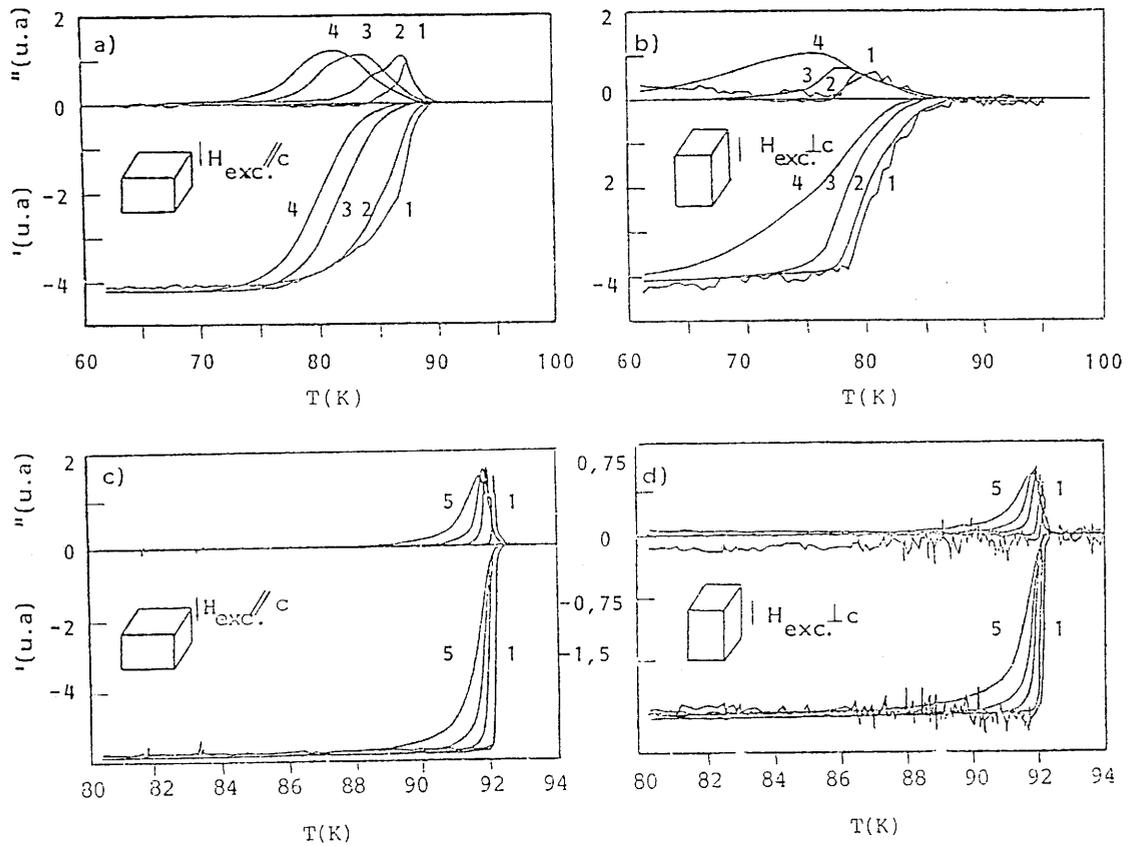


Fig. 70 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE D'UN MONOCRISTAL  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  POUR DIFFERENTES AMPLITUDES  $h_{ac}$  DU CHAMP EXCITATEUR  $H_{exc.}$  :

1 : 0,05 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT ; 5 : 1,5 mT.

a :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance, expérience 189 ;

b : idem

c :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène (issu de a) ;

d :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène (issu de b).

( $f = 333 \text{ Hz}$ ,  $H_{dc} = 0$ ). (L.C.S.)

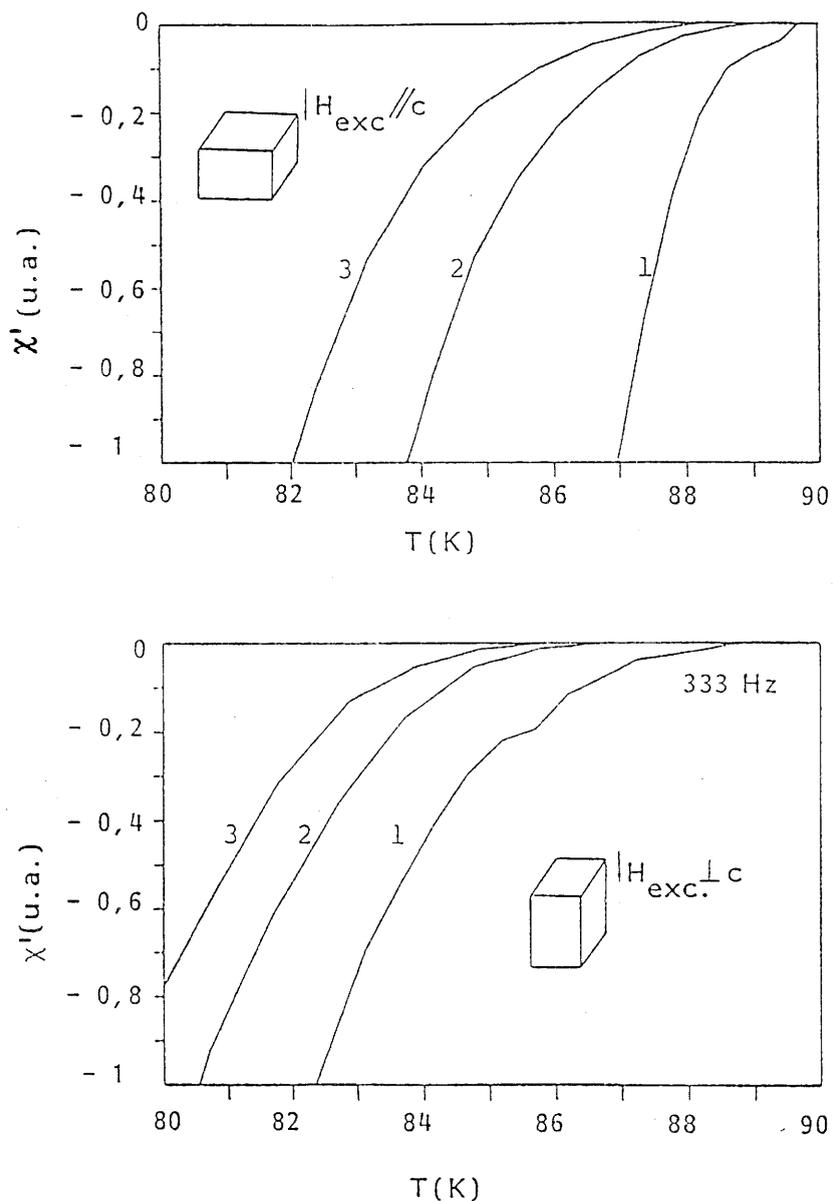


Fig. 71 - MISE EN EVIDENCE SUR LA PARTIE REELLE DE LA SUSCEPTIBILITE COMPLEXE DE L'ANISOTROPIE DE LA TEMPERATURE DE DEBUT DE TRANSITION D'UN MONOCRISTAL  $YBa_2Cu_3O_{6,68}$  BRUT DE CROISSANCE POUR DIFFERENTES AMPLITUDES  $h_{ac}$  DU CHAMP EXCITATEUR  $H_{exc}$  :

1 : 0,1 mT ; 2 : 0,5 mT ; 3 : 1 mT. (L.C.S.)

Tableau 16 - Anisotropie de la température de début de transition d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance.

$h_{ac}(\text{mT})$	$T_{c \text{ deb.}}^{\parallel *}$ (K)	$T_{c \text{ deb.}}^{\perp *}$ (K)
0,1	89,7	88,7
0,5	89	86,4
1	88,1	85,5

\*  $T_{c \text{ deb.}}^{\parallel}$  et  $T_{c \text{ deb.}}^{\perp}$  : température de début de transition lorsque le champ exciteur est respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ .

Tableau 17 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance.  
( $H_{\text{exc.}} \parallel c$  ou  $\perp c$ ,  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

$H_{\text{exc.}} \parallel c$	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,10	0,50	1
	T(K)	87,30	86,40	83,60	81,10
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	20	40	195	390
$H_{\text{exc.}} \perp c$	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,10	0,50	1
	T(K)	81,10	79,60	77,60	75,20
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	23	45	224	450

Tableau 18 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène.  
( $H_{\text{exc.}} \parallel c$  ou  $\perp c$ ,  $H_{\text{dc}} = 0$ ).

$H_{\text{exc.}} \parallel c$	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,10	0,50	1	1,50
	T(K)	92,15	92,15	91,95	91,80	91,76
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	20	40	195	390	585
$H_{\text{exc.}} \perp c$	$h_{\text{ac}}(\text{mT})$	0,05	0,10	0,50	1	1,50
	T(K)	92,17	92,10	91,97	91,90	91,80
	$J_{\text{c}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	23	45	224	447	670

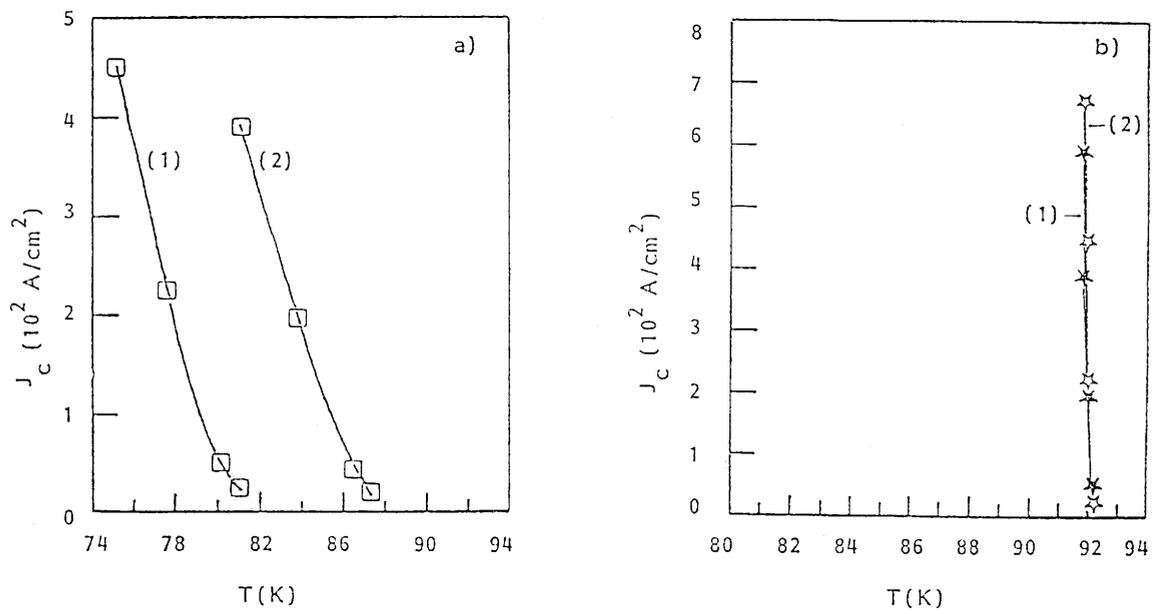


Fig. 72 - Evolution thermique de la densité de courant critique du monocrystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance (a) et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène (b) :

- 1 :  $H_{\text{exc.}} \perp c$
- 2 :  $H_{\text{exc.}} \parallel c$

### e-2) Cristal recuit sous oxygène

Après traitement sous oxygène, la différence de comportement de la susceptibilité alternative suivant l'orientation du champ disparaît pratiquement, au moins pour les faibles valeurs du champ alternatif ( $0,05\text{mT} \leq h_{ac} \leq 1,5\text{mT}$ ), (Fig. 70-c et d : mesures effectuées au L.C.S. et Fig. 73-a et b : mesures réalisées à Bratislava). Les densités de courant critique déduites de ces courbes sont alors quasiment identiques ( $J_C^{(a,b)} \sim J_C^{(a,c)} \sim J_C^{(b,c)}$ ) (Tab. 18 ; Fig. 72-b). Toutefois, une différence de comportement de la susceptibilité alternative peut être observée pour des valeurs plus élevées du champ ( $h_{ac} = 5\text{mT}$ ) (Fig. 73-a et b). La figure 73-b met en évidence que la sensibilité de l'échantillon à l'amplitude du champ est relativement importante. Donc pour des champs alternatifs d'amplitude  $h_{ac}$  supérieure ou égale à  $5\text{mT}$ , on peut s'attendre à une anisotropie de la densité de courant critique, avec  $J_C^{(a,b)} > J_C^{(a,c)} \sim J_C^{(b,c)}$ .

La superposition d'un champ statique coaxial avec le champ alternatif élargit la transition et décale le maximum du pic de la partie imaginaire vers les basses températures. Ce comportement est cependant nettement plus marqué lorsque  $H_{exc} \perp \vec{c}$  comme le montre la figure 73-d. Au voisinage de la température de début de transition et pour des amplitudes du champ alternatif inférieures ou égales à  $0,5\text{mT}$ , la transition reste très raide mais avec un volume supraconducteur certainement inférieur au volume global. Lorsque la température est encore abaissée, le volume supraconducteur augmente. De plus, la courbe  $\chi''(T)$  présente soit un deuxième pic (pour  $H_{exc} \parallel \vec{c}$ ), soit un maximum décalé vers les basses températures ( $H_{exc} \perp \vec{c}$ ). Ainsi, d'autres zones du cristal transitent à leur tour, ce qui montre l'existence d'une seconde phase plus pauvre en oxygène dans le coeur du matériau (en accord avec les caractérisations micro-Raman).

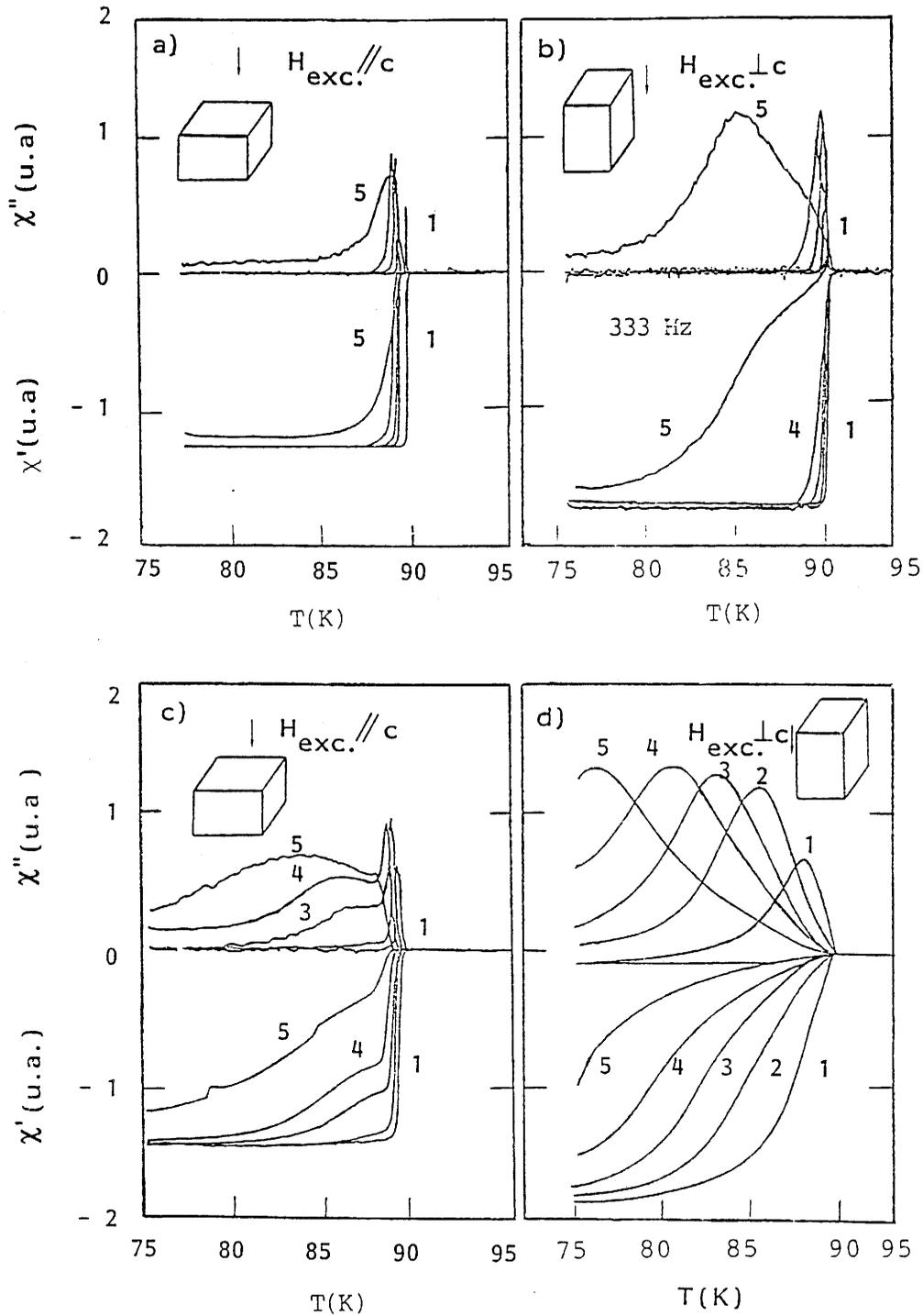


Fig. 73 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA SUSCEPTIBILITE ALTERNATIVE D'UN MONOCRISTAL  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  RECUIT SOUS OXYGENE POUR DIFFERENTES AMPLITUDES  $h_{ac}$  DU CHAMP EXCITATEUR  $H_{exc.}$  :

1 : 0,01 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT ; 5 : 5 mT

a et b :  $H_{dc} = 0$  ; c et d :  $H_{dc} = 100$  mT (BRATISLAVA)

La forte modification de l'allure de  $\chi = f(T)$  en fonction des orientations de  $\vec{c}$  et  $H_{exc}$  révèlent l'anisotropie des densités de courant critique  $J_c$

#### **IV - 3 - 3 CONCLUSION**

Les mesures de susceptibilité alternative en champ faible ont été effectuées sur un ensemble de cristaux, bruts de croissance et recuits sous oxygène pour certains d'entre eux, en fonction du champ appliqué  $\parallel$  ou  $\perp$  à la direction  $\vec{c}$ .

Bruts de croissance, les cristaux présentent généralement des transitions supraconductrices larges, caractéristiques d'échantillons inhomogènes et variant d'un cristal à un autre.

Après recuit sous oxygène, les cristaux tendent vers une homogénéité du taux en oxygène  $\delta$  ( $\delta$  voisin de 0,1), les largeurs de transition devenant très étroites. De plus les densités de courant critique déduites des courbes  $\chi(T)$  deviennent très élevées.

Un effet de taille (dimensions des cristaux) a été mis en évidence sur l'efficacité du recuit sous oxygène. Différents cristaux ont été recuits dans les mêmes conditions opératoires (500° C, 72 h). L'analyse de leurs comportements en susceptibilité alternative montre que le recuit est optimal pour l'échantillon 189, qui est relativement épais (transition très raide et sensibilité réduite au champ appliqué). Des études récentes ont montré que la diffusion de l'oxygène dans le réseau de YBCO est très fortement anisotrope [37, 38]. Elles sont basées sur la mesure de la diffusion d'un traceur ( $^{18}O$  dans le cas présent) à l'aide d'un spectromètre SIMS. Ces auteurs donnent à 450°C  $D(a, b) \geq 10^6 D(c)$ . La diffusion s'effectue préférentiellement dans le plan (a, b),

les cristaux présentant des faces (a, c) ou (b, c) de grandes dimensions seront plus faciles à oxygéner. Le recuit des cristaux en forme de plaquettes nécessite un temps plus long et s'avère plus difficile ainsi qu'il a été observé dans la littérature. De plus, les cristaux épais comportent un facteur démagnétisant quasi-isotrope, ce qui permet une comparaison fiable des courbes  $\chi(T)$  et par suite des courbes  $J_C(T)$  lorsque le champ est appliqué  $\parallel$  et  $\perp$  à l'axe  $\vec{c}$ .

Aussi nous avons réalisé l'étude de l'anisotropie de la susceptibilité alternative sur le cristal 189. Les courbes  $\chi(T)$  obtenues lorsque le champ est appliqué soit  $\parallel$  ou  $\perp$  à l'axe  $\vec{c}$  font apparaître une différence de comportement de  $\chi$  fonction de l'amplitude du champ (notamment lorsque l'on superpose un champ continu au champ alternatif). Cette différence induit une anisotropie des densités de courant critique  $J_C$ .

REFERENCES

CHAPITRE IV

IV - 1

1 - W. WONG, .F.W.GAYLE, D.L. KAISER, S.F. WATHIRA  
et F.R. FRONCZEK, en cours de publication.

2 - A.F.HEPP, J.R. GAIER, J.J. POUCH et P.D. HAMBOURGER,  
J. Solid State Chem., 74, 433 (1988).

IV - 2

3 - P.V. HUONG,  
New analytical possibilities of Raman and resonance Raman spectroscopy.  
In L. Niinisto (ed), Reviews on Analytical Chemistry, Akademia Kiado,  
Budapest, 1982.

4 - P.V. HUONG,  
Laser Raman and resonance Raman spectra of ferroelectrics and semi-  
conductors. In H.D. Bist and J.S. Goela (eds), Lasers and Applications, Tata  
MC Graw-Hill, Bombay, p 272 (1984).

5 - A. MASCARENHAS, S. GELLER, L.C.Xu, H. KATAYAMA-YOSHIDA,  
J.I. PANKOVE et S.K. DEB,  
Appl. Phys. Lett., 52, 242 (1988).

6 - G. BURNS, F.H. DACOL, P. FREITAS, T.S. PLASKETT et W. KONIG,  
Solid State Comm., 64, 471 (1987).

7 - G.A. KOUROUKLIS, A. JAYARAMAN, B. BATLOGG, R.J. CAVA,  
M. STAVOLA, D.M. KROL, E.A. RIETMAN et L.F. SCHNEEMEYER,

- Phys. Rev B, 36, 8320 (1987).
- 8 - C. THOMSEN, R. LIU, M. BAUER, A. WITTLIN, L. GENZEL,  
M. CARDONA, E. SCHÖNHERR, W. BAUHOFER et W. KÖNIG,  
Solid State Comm., 65, 55 (1988).
- 9 - M. HANGYO, S. NAKASHIMA, K. MIZOGUCHI, A. FUJII, A. MITSUSHI  
et T. YOTSUYA,  
Solid State Comm. , 65, 835 (1988).
- 10 - V.N. DENISOV, B.N. MAVRIN, V.B. PODOBEDOV, I.V. ALEXANDROV,  
A.B. BYKOV, A.F. GONCHAROV et O.K. MEL'NIKOV,  
Phys. Lett. A, 130, 441 (1988).
- 11 - P.V. HUONG, A.L. VERMA, J.P. CHAMINADE, L. NGANGA et  
J.C. FRISON,  
Mat. Sci. and Eng., B5, 255 (1990)  
- L. NGANGA, P. HUONG, J.P. CHAMINADE, P. DORDOR,  
K. FROHLICH et M. JERGEL,  
Proceedings of the E-MRS Conference, "High - Temperature  
Superconductors, Materials", Ed., H.U. Habermeier, E. Kaldis et J. Schoenes,  
Strasbourg,(1990).
- 12 - R. BHADRA, T.O. BRUN, M.A. BENO, B. DABROWSKI, D.G. HINKS,  
J.Z. LIU, J.D. JORGENSEN, L. J. NOWICKI, A.P. PAULIKAS,  
I.K. SCHULLER, C.U. SEGRE, L. SODERHOLM, B. VEAL, H.H. WANG,  
J.M. WILLIAMS, K. ZHANG et M. GRIMSDITCH,

- Phys. Rev. B, 37, 5142 (1988).
- 13 - D.M. KROL, M. STAVOLA, W. WEBER, L.F. SCHNEEMEYER,  
J.V. WASZCZAK, S.M. ZAHURAK et S.G. KOSINSKI,  
Phys. Rev. B, 36, 8325 (1987).
- 14 - V.G. HADJIEV et M.N. ILIEV,  
Solid State Comm., 66, 451 (1988).
- 15 - V.D. KULAKOVSKII, O.V. MISOCHKO, V.B. TIMOFEEV et  
G.A. EMEL'CHENKO,  
Physica C, 153-155, 286 (1988).
- 16 - V.G. HADJIEV, M.N. ILIEV et P.G. VASSILEV,  
Physica C, 153-155, 290 (1988).
- 17 - R. FEILE, U. SCHMITT et P. LEIDERER,  
Physica C, 153-155, 292 (1988).
- 18 - S. SUGAI,  
Springer Series in Materials Science, Vol. 11,  
Mechanisms of High Temperature Superconductivity,  
Editors : H. Kamimura et A. Oshiyama,  
Berlin Heidelberg, (1989).
- 19 - D. SHI,  
Physica C, 156, 359 (1988).

20 - M.F. YAN, H.C. LING, H.M. O'BRYAN, P.K. GALLAGHER et W. RHODES  
Mat. Sci. Eng., B1, 119 (1988).

21 B. LOEGEL, A. MEHDAOUI et D. BOLMONT  
J. Less-Common Metals, 150, 193 (1989).

22 - M. COUACH, A.F. KHODER, B. BARBARA, J.Y. HENRY, C. AYACHE,  
E. BONJOUR, R. CALEMCZUK et B. SALCE,  
Physica C, 153-155, 844 (1988).

#### IV - 3

23 - T. ISHIDA et H. MAZAKI,  
Phys. Rev. B, 20, 131 (1979).

24 - H. MAZAKI, M. TAKANO, Y. IKEDA, Y. BANDO, R. KANNO,  
Y. TAKEDA et O. YAMAMOTO,  
Jpn. J. Appl. Phys. , 26, L 1749 (1987).

25 - R.B. GOLDFARB, A.F. CLARK, A.I. BRAGINSKI et A.J. PANSON,  
Cryogenics, 27, 475 (1987).

26 - P. STROBEL, C. PAULSEN et J.L. THOLENCE,  
Solid State Comm., 65, 585 (1988).

27 - H. KÜPFER, I. APFELSTED, R. FLÜKIGER, C. KELLER, R. MEIER-HIRMER  
B. RUNTSCH, A. TUROWSKI, U. WIECH et T. WOLF,

Cryogenics, 28, 650 (1988).

28 - P. LOBOTKA et F. GÖMÖRY,

Phys. State Solid, 109, 205 (1988).

29 - P. DORDOR, K. FROHLICH, E. MARQUESTAUX et J.C. FRISON,

Rev. Phys. Appl. (à publier).

30 - J.M. HEINTZ, C. MAGRO, A. TRESSAUD, P. DORDOR et J.P. BONNET,

Proceedings of the E - MRS Conference, "High Temperature Superconductors, Materials, Ed., H.U. Habermeier, E. Kaldis et J. Schoenes, Strasbourg, (1990).

31 - C.P. BEAN,

Rev. Mod. Phys., 36, 31 (1964).

32 - J.M. HEINTZ, C. MAGRO, K. FROHLICH, P. DORDOR et J.P. BONNET,

Eur. J. Solid State Inorg. Chem., accepté pour publication (Avril 1990).

33 - S.D. MURPHY, K. RENOARD, R. CRITTENDEN et S.M. BHAGAT,

Solid State Comm., 69, 367 (1989).

34 - G.W. CRABTREE, J.Z. LIU, A. UMEZAWA, W.K. KWOK, C.H. SOWERS,

S.K. MALIK, B.W. VEAL, D.J. LAM, M.B. BRODSKY et J.W. DOWNEY,

Phys. Rev. B, 34, 4021 (1987).

35 - T.K. WORTHINGTON, W.J. GALLAGHER et T.R. DINGER,

Phys. Rev. Lett, 59, 1160 (1987).

36 - E.M. GYORGY, R.B. VAN DOVER, K.A. JACKSON, L.F. SCHNEEMEYER  
et J.V. WASZCZAK,  
Appl. Phys. Lett., 55, 283 (1989).

37 - S.J. ROTHMAN, J.L. ROUTBORT, J.Z. LIU, J.W. DORVNEY, L.J.  
THOMPSON, Y. FANG, D. SHI, J.E. BAKER, J.P. RICE, D.M. GINSBERG, P.D.  
HAN et D.A. PAYNE,  
Proceedings of the TMS Fall Meeting, "Atomic Migration and Defect in  
Materials",  
Indianapolis, (1989).

38 - J.L. ROUTBORT, N. CHEN, K.C. GORETTA et S.J. ROTHMAN,  
Proceedings of the ICMC Conference, "High - Temperature  
Superconductors, Materials Aspects",  
Garmisch - Partenkirchen, West Germany, (1990).

CHAPITRE V

DEGRADATION AU COURS DU TEMPS  
DES MONOCRISTAUX DE YBCO

L'utilisation des oxydes supraconducteurs tant sous forme de céramiques que de couches minces pour les applications industrielles (microélectronique, électrotechnique....) est fortement compromise par leur réactivité vis-à-vis d'agents chimiques très variés. En particulier YBCO est connu pour être sensible aux agents atmosphériques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) qui entraînent une dégradation du matériau et une diminution voire une disparition de ses propriétés supraconductrices. La connaissance du mécanisme de dégradation s'avérait donc nécessaire afin d'envisager une protection efficace du matériau. Des études sur ce sujet ont été engagées dans de nombreux laboratoires, y compris au LCS, sur céramiques. Pour notre part, à l'aide de techniques très variées, (diffraction de rayons x, microscopie électronique à balayage, spectroscopies Auger, Raman et de photoélectrons x), nous étudierons les phénomènes de dégradation des monocristaux.

#### **V - 1 - RAPPEL SUR LA DEGRADATION DES CERAMIQUES DE YBCO**

La dégradation du matériau YBCO a été clairement mise en évidence par l'évolution des spectres de poudre de diffraction X. Les figures 74 a et b donnent respectivement les spectres de poudre de YBCO fraîchement préparé puis laissé à l'air pendant plusieurs mois. Il a été remarqué dans ce dernier une diminution considérable des intensités des pics caractéristiques de

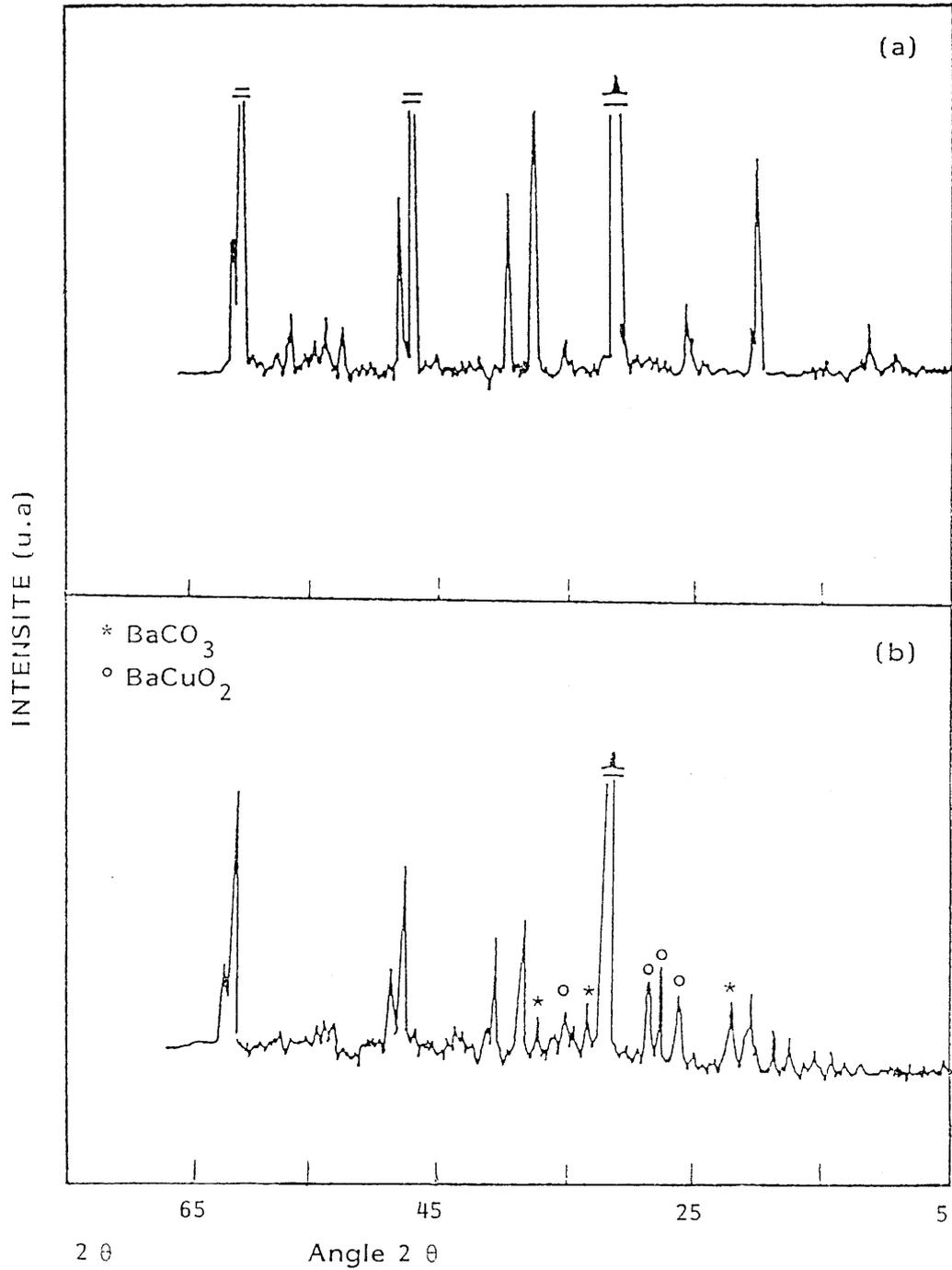


Fig. 74 - SPECTRES DE DIFFRACTION X D'UNE POUDRE DE YBCO  
a) fraîchement préparée  
b) laissée à l'air pendant 10 mois.

la phase supraconductrice ainsi qu'une apparition simultanée de nouveaux pics qui peuvent être attribués à BaCO<sub>3</sub> et BaCuO<sub>2</sub>. La formation de BaCO<sub>3</sub> est préalablement effectuée en deux temps :

1) Tout d'abord une hydrolyse de l'oxyde YBCO par l'intermédiaire de molécules d'eau existant dans l'air pour donner Ba(OH)<sub>2</sub>.

2) Ensuite une carbonation de ce dernier en présence de CO<sub>2</sub> atmosphérique [1].

D'autres mécanismes de dégradation de YBCO ont été proposés [2, 3]. L'effet de CO<sub>2</sub> sec sur YBCO a été étudié par ATG et a mis en évidence une dégradation totale de YBCO avec formation de BaCO<sub>3</sub> en grande majorité, associé à Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CuO selon la réaction :



GALLAGHER et al [1] ont montré que la cinétique de la dégradation de YBCO devient plus rapide quand le produit est exposé uniquement à une pression de vapeur d'eau.

## V - 2 - ETUDE DE LA DEGRADATION SUR MONOCRISTAL

### V-2 - 1 - Etude en microscopie électronique à balayage

Différents types de comportement ont été observés sur les échantillons monocristallins. En effet, des cristaux bruts de croissance laissés à l'air présentent, après quelques semaines, une face (001) qui conserve en partie son éclat métallique, d'autres au contraire sont totalement dégradés. Cette différence peut s'expliquer par la présence ou non de phases d'impuretés en surface des cristaux, qui augmentent considérablement la cinétique de dégradation. Les micrographies des figures 75 a et b révèlent ce phénomène.

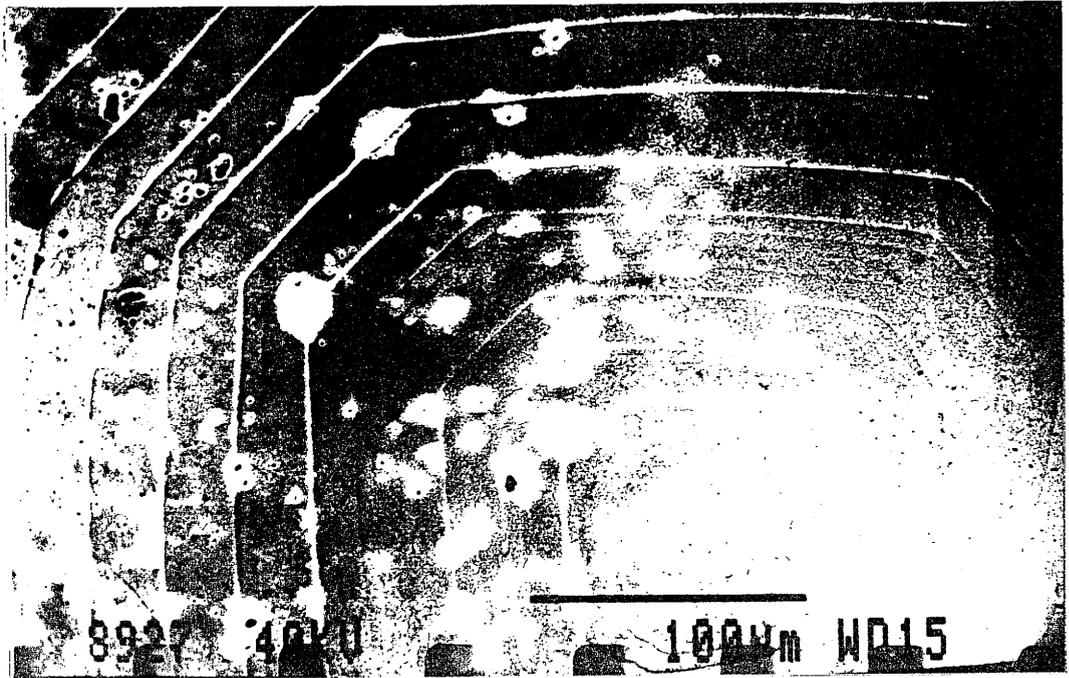


Fig. 75 a - Micrographie (MEB) montrant la présence d'impuretés aux gradins des spirales de croissance.

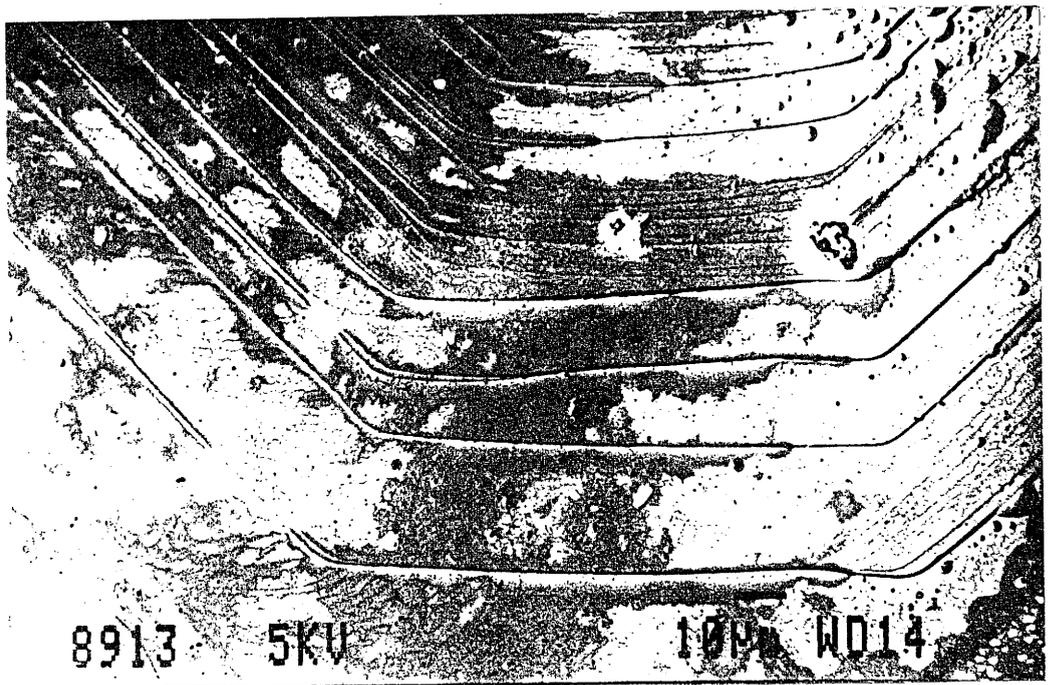


Fig. 75 b - Micrographie (MEB) montrant le développement de la dégradation sur les gradins des spirales de croissance.

Dans certains cristaux, à la fin du processus de croissance, subsistent des gouttelettes de flux de composition voisine de l'eutectique  $\text{BaCuO}_2$  -  $\text{CuO}$  qui se localisent préférentiellement aux gradins et crans des spirales de croissance (Fig. 75). L'attaque chimique prend naissance sur cette phase parasite  $\text{BaCuO}_2$  et se développe sur les gradins des spirales de croissance (Fig. 75-b). Les micrographies de la figure 76 montrent un aspect prononcé de la dégradation avec l'apparition de fissures dont la figure 76-b donne un détail. Il est à remarquer que le phénomène d'attaque chimique conserve la géométrie quasi circulaire des spirales de croissance.

L'examen de ces échantillons en diffraction X confirme les résultats précédents obtenus sur des échantillons pulvérulents : diminution drastique des intensités de la phase YBCO (ou même disparition) et apparition des raies caractéristiques de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et vraisemblablement de la phase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  avec pour stade ultime  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3$  et  $\text{CuO}$ .

#### V- 2 - 2 - Etude par spectroscopie Auger

Une étude par spectroscopie Auger effectuée sur deux monocristaux de YBCO issus du même bain, l'un fraîchement préparé, l'autre laissé à l'air pendant six mois, a révélé la formation de carbonate de baryum. Sur le spectre Auger de la surface du premier cristal (Fig. 77-a), on note la présence de tous les éléments constituant la phase supraconductrice YBCO. Sur le spectre Auger de la surface du second cristal (Fig. 77-b), on remarque la présence des pics correspondant au baryum, à l'oxygène et au carbone et l'absence de ceux relatifs au cuivre et à l'yttrium. La couche de carbone ainsi

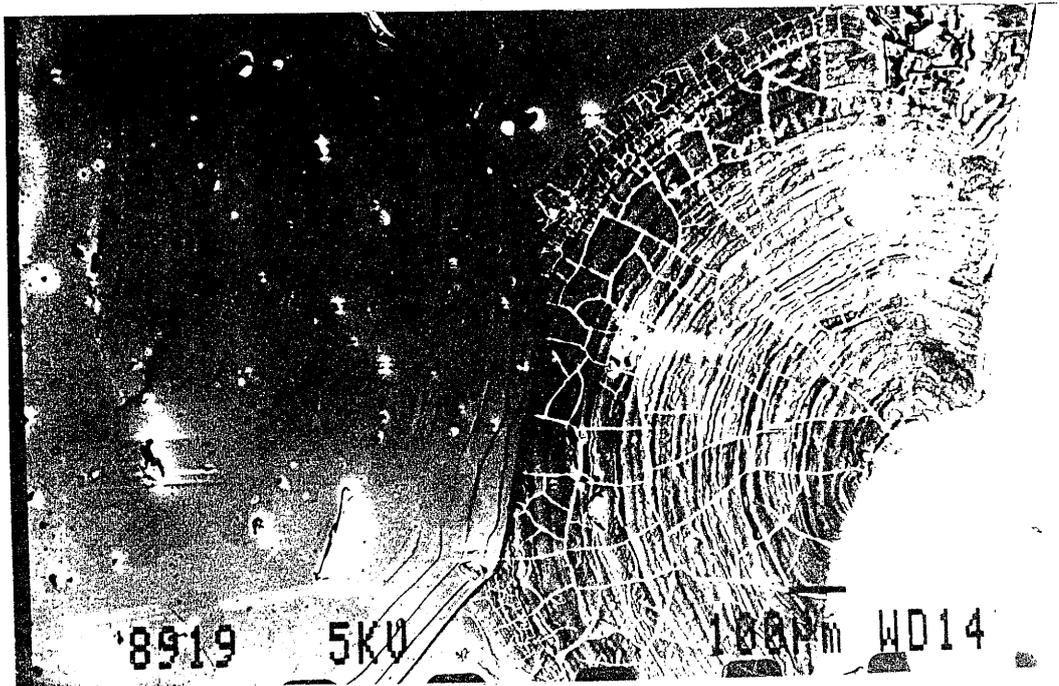


Fig. 76-a - Micrographie (MEB) révélant la dégradation d'un cristal de YBCO

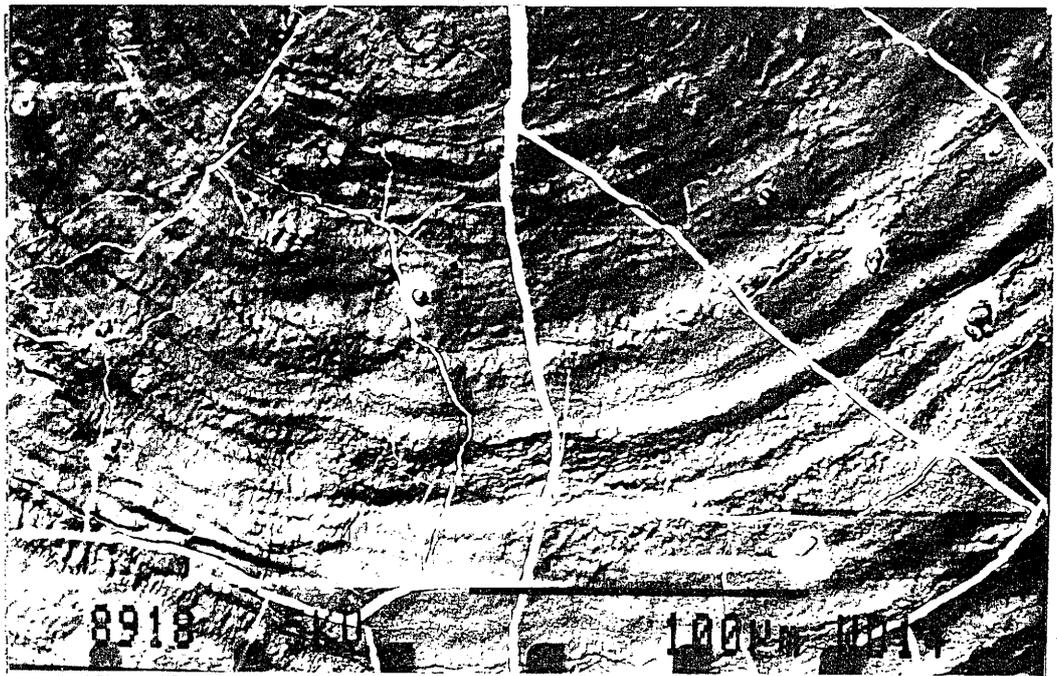


Fig. 76-b - Micrographie (MEB) montrant les fissures résultant de la dégradation d'un cristal de YBCO.

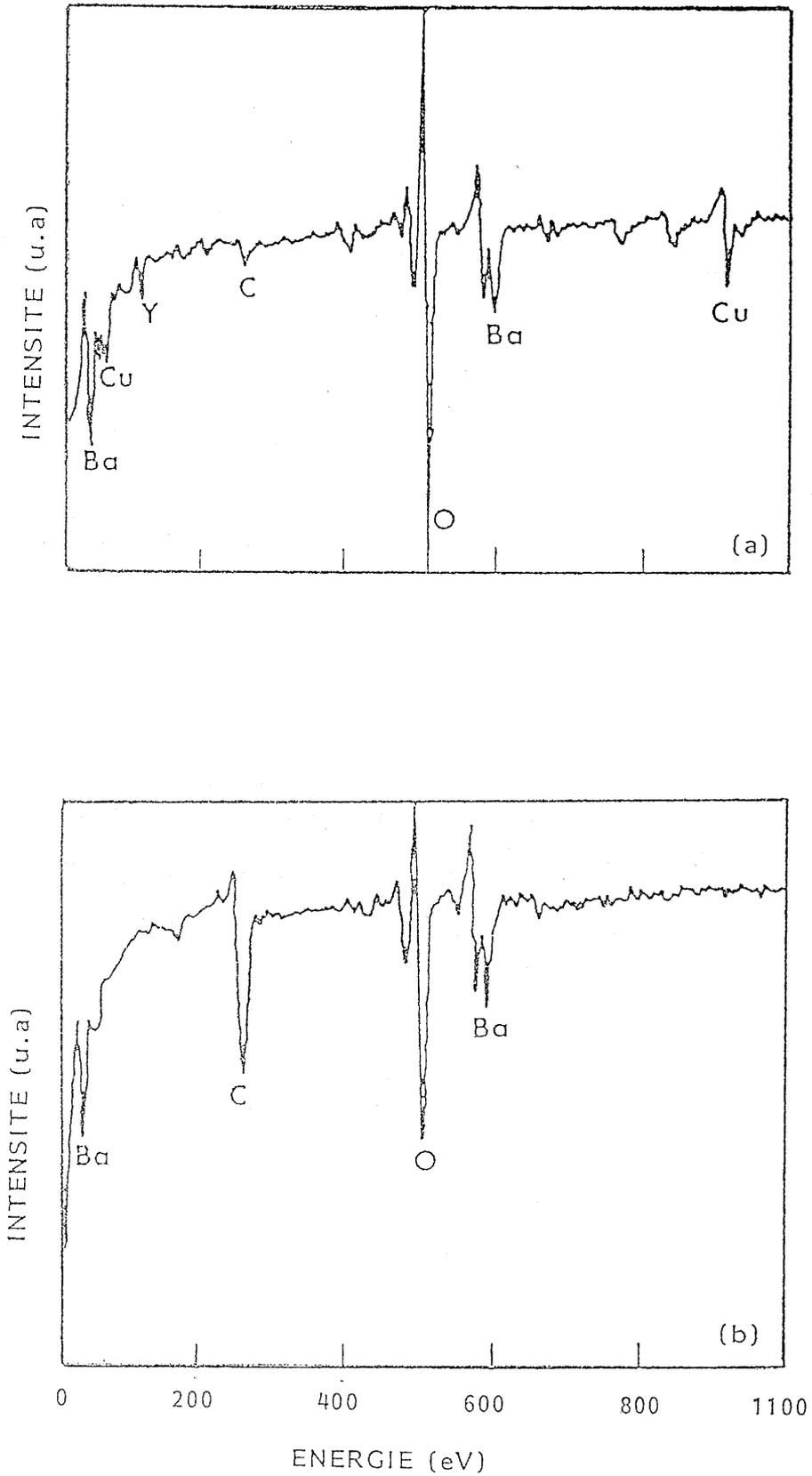


Fig.77 - SPECTRES AUGER D'UN CRISTAL DE YBCO

- a) fraîchement préparé
- b) laissé à l'air pendant 6 mois.

formée à la surface s'étend sur une épaisseur très importante de plus de 3000Å (Fig. 78).

La spectroscopie Auger a révélé également une couche de  $\text{BaCO}_3$  (présence des pics caractéristiques du carbone) sur les cristaux recuits sous  $\text{O}_2$ . En effet, lors de ce traitement on observe dans de nombreux cas un ternissement de la surface des monocristaux (perte de l'éclat "miroir") (Fig. 79-a). Certains auteurs ont signalé ce phénomène sans toutefois en préciser la nature. Cette couche peut être éliminée par une action mécanique ; les rayures qui restaurent la surface originale ont été faites à l'aide de la pointe d'une pince à cristaux (Fig. 79-b). Cette couche présente deux inconvénients majeurs : elle s'oppose d'une part à la réoxygénation du matériau, d'autre part, elle constitue une couche isolante qui empêche la pose de contacts pour des mesures électriques. Il est donc primordial pour obtenir de bons matériaux d'empêcher l'apparition de cette couche de  $\text{BaCO}_3$ . Plusieurs origines possibles du  $\text{CO}_2$  ont été envisagées :

- qualité de l'oxygène utilisé pendant le recuit,
- $\text{CO}_2$  absorbé sur les parois de l'enceinte de quartz,
- ion carbonate contenu dans le cristal et qui diffuse à la surface,
- etc...

Comme nous l'avons signalé au chapitre IV, le traitement le plus adéquat consiste à recuire les cristaux au sein d'une poudre de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  contenu dans un creuset d'or pincé aux deux extrémités ; celui-ci placé dans un tube de quartz est soumis au traitement thermique sous une pression d'oxygène statique légèrement supérieure à 1 atm (la poudre de YBCO servant de piège aux traces éventuelles de  $\text{CO}_2$ ).

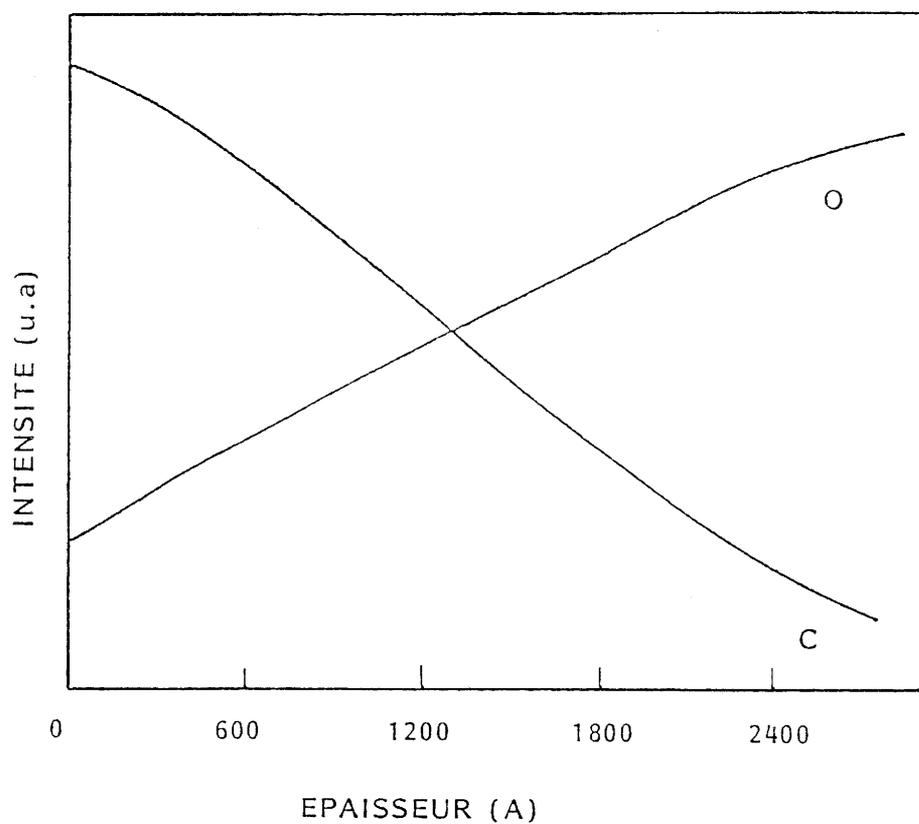


Fig. 78 - PROFIL AUGER D'UN CRISTAL DE YBCO LAISSE A L'AIR PENDANT 6 MOIS.

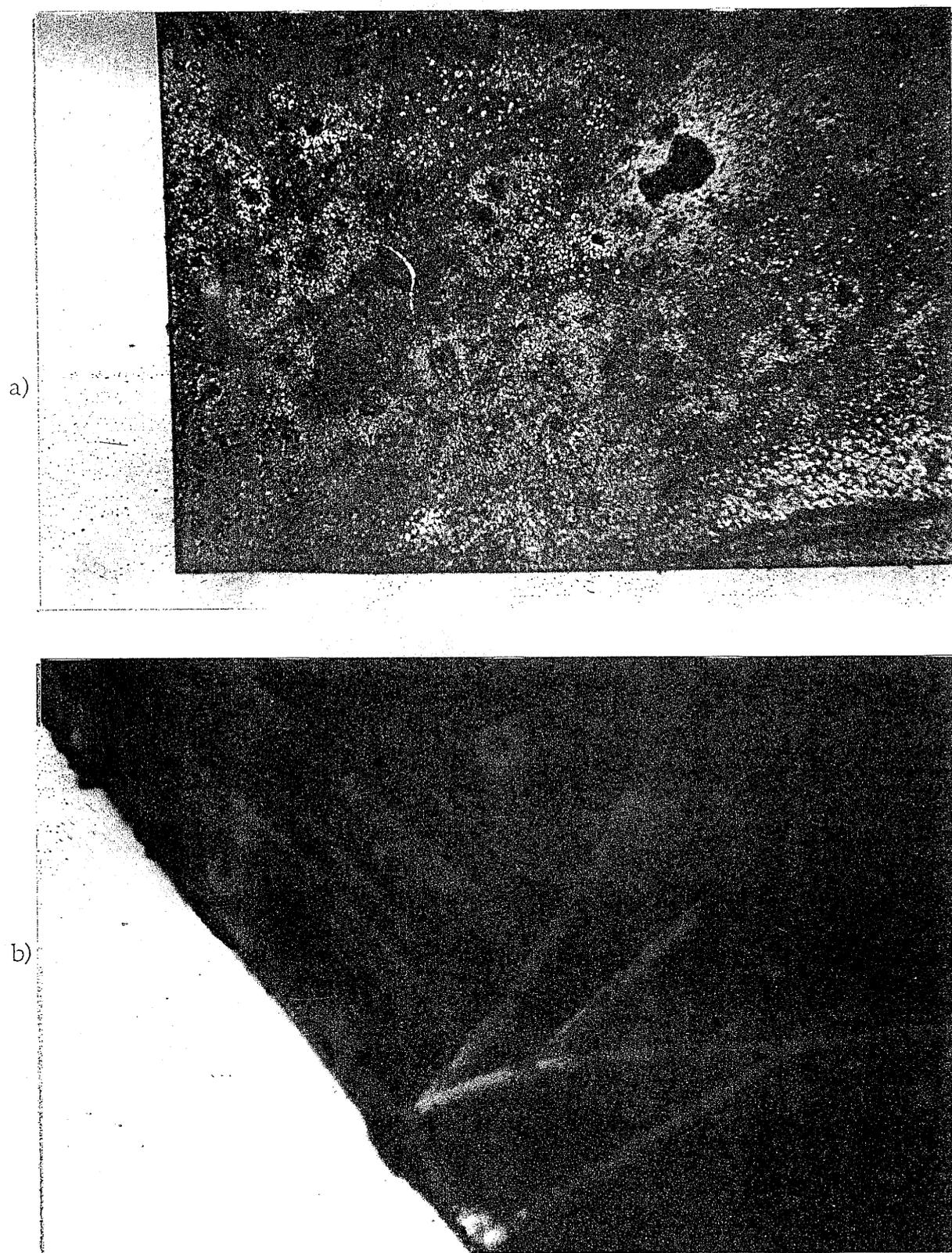


Fig. 79 - a) Couche de pollution sur un cristal de YBCO.  
b) Couche de  $\text{BaCO}_3$  sur la surface d'un cristal de YBCO.

### V- 2 - 3 - Etude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a permis d'observer deux types de dégradation : une dégradation importante de la phase YBCO et une dégradation partielle qui n'affecte que le taux en oxygène du matériau.

Le spectre Raman de la surface d'un cristal de YBCO ayant subi une dégradation importante comporte un massif intense centré sur  $600\text{ cm}^{-1}$  encore mal défini quant à son attribution et une raie fine à  $691\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du carbonate de baryum (Fig. 80 - a et b).

Une seconde observation montre le vieillissement d'un cristal conservé dans des conditions sèches, cela se traduit en spectrométrie Raman par une légère évolution de la bande intense centrée à  $500\text{ cm}^{-1}$ , le taux en oxygène correspondant passant de 6,93 à 6,87 (de même la mesure électrique fait apparaître un léger abaissement de la température critique).

### V- 2 - 4 - Etude par spectroscopie de photoélectrons X

Le processus de dégradation atmosphérique d'un cristal de YBCO a été suivi par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La figure 81 représente dans une gamme d'énergie (0-1100eV), le spectre des différents éléments constituant un cristal. On remarque l'apparition d'un pic très intense qui peut être attribué à l'émission de photoélectrons provenant de la couche 1s du carbone. Il ne peut être attribué uniquement à la contamination inévitable apparaissant lors de l'expérimentation.

Les figures 82 et 83 donnent les différents spectres XPS des éléments constituant le matériau YBCO ; ces spectres proviennent d'échantillons issus d'une même expérience de croissance. Le tableau 19 regroupe les énergies de liaison ( $E_b$ ) des différents niveaux électroniques

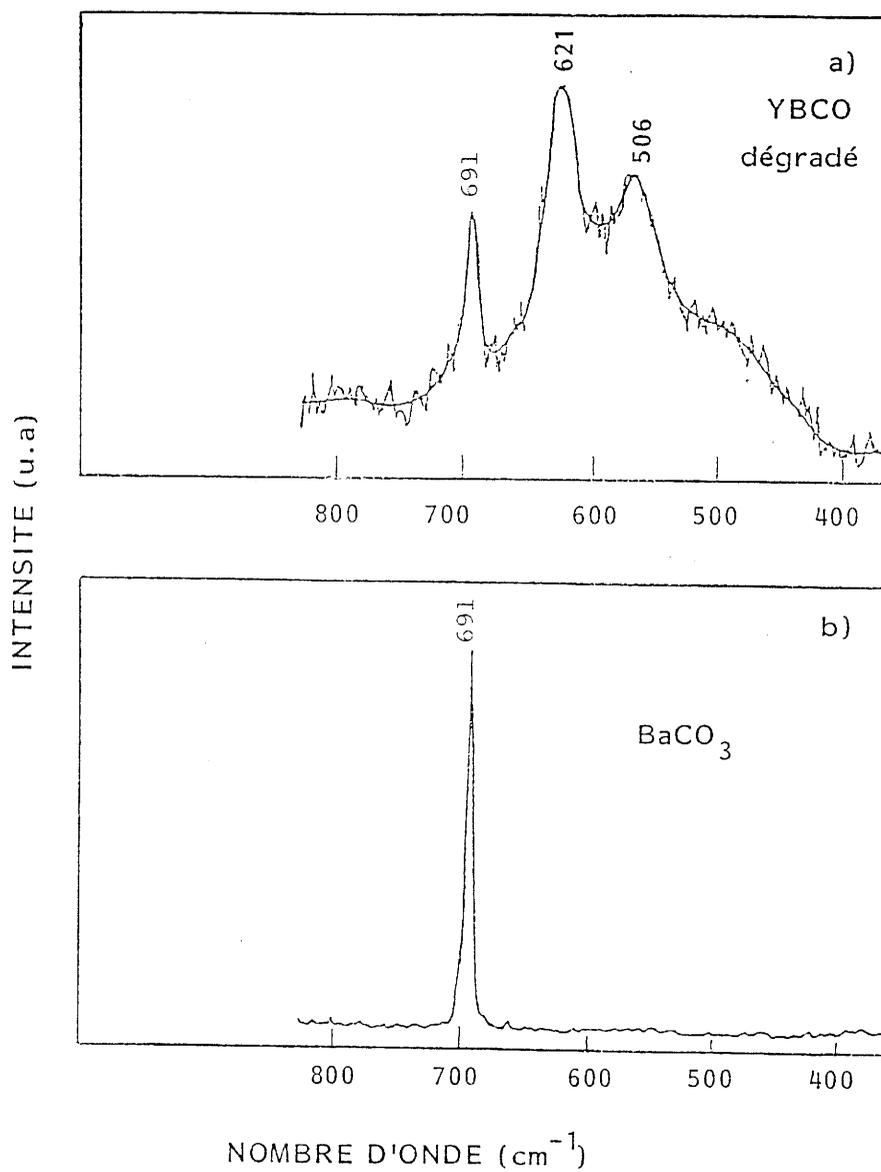


FIG.80- SPECTRE RAMAN

a) cristal dégradé

b) BaCO<sub>3</sub>

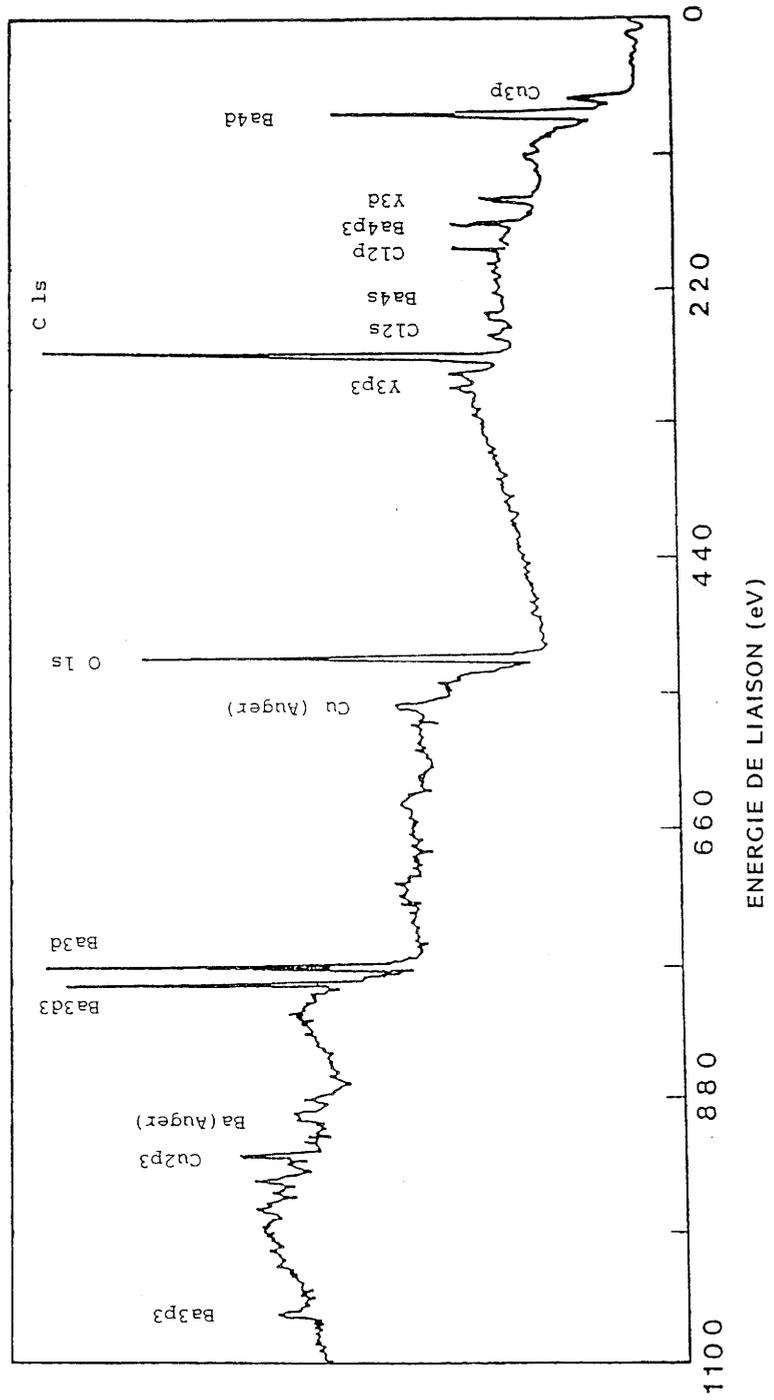


Fig. 81- SPECTRE XPS D'UN CRISTAL DE YBCO LAISSE A L'AIR.

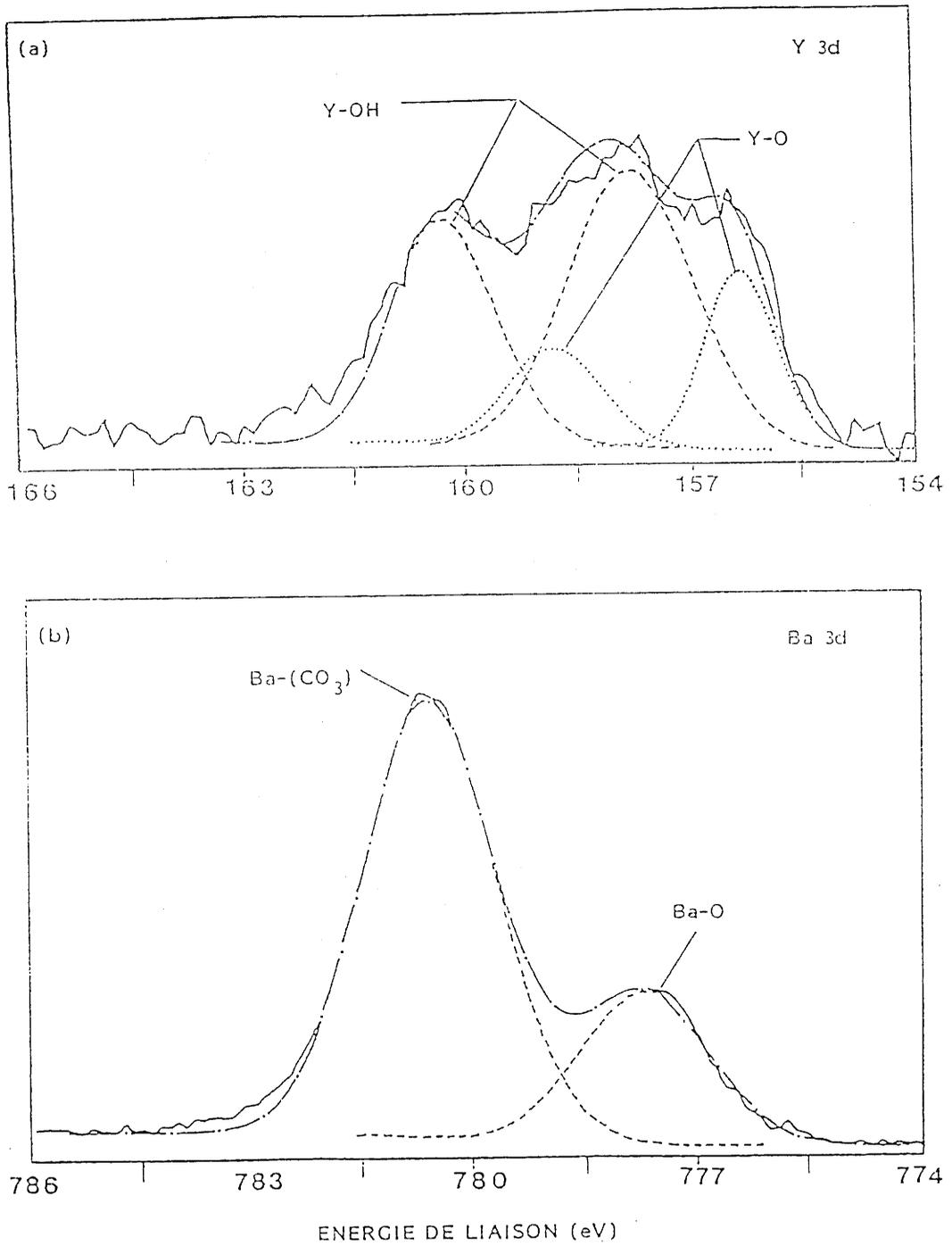


Fig. 82- SPECTRE XPS D'UN CRISTAL DE YBCO FRAICHEMENT PREPARE.

- a) niveau Y 3d,
- b) niveau Ba 3d.

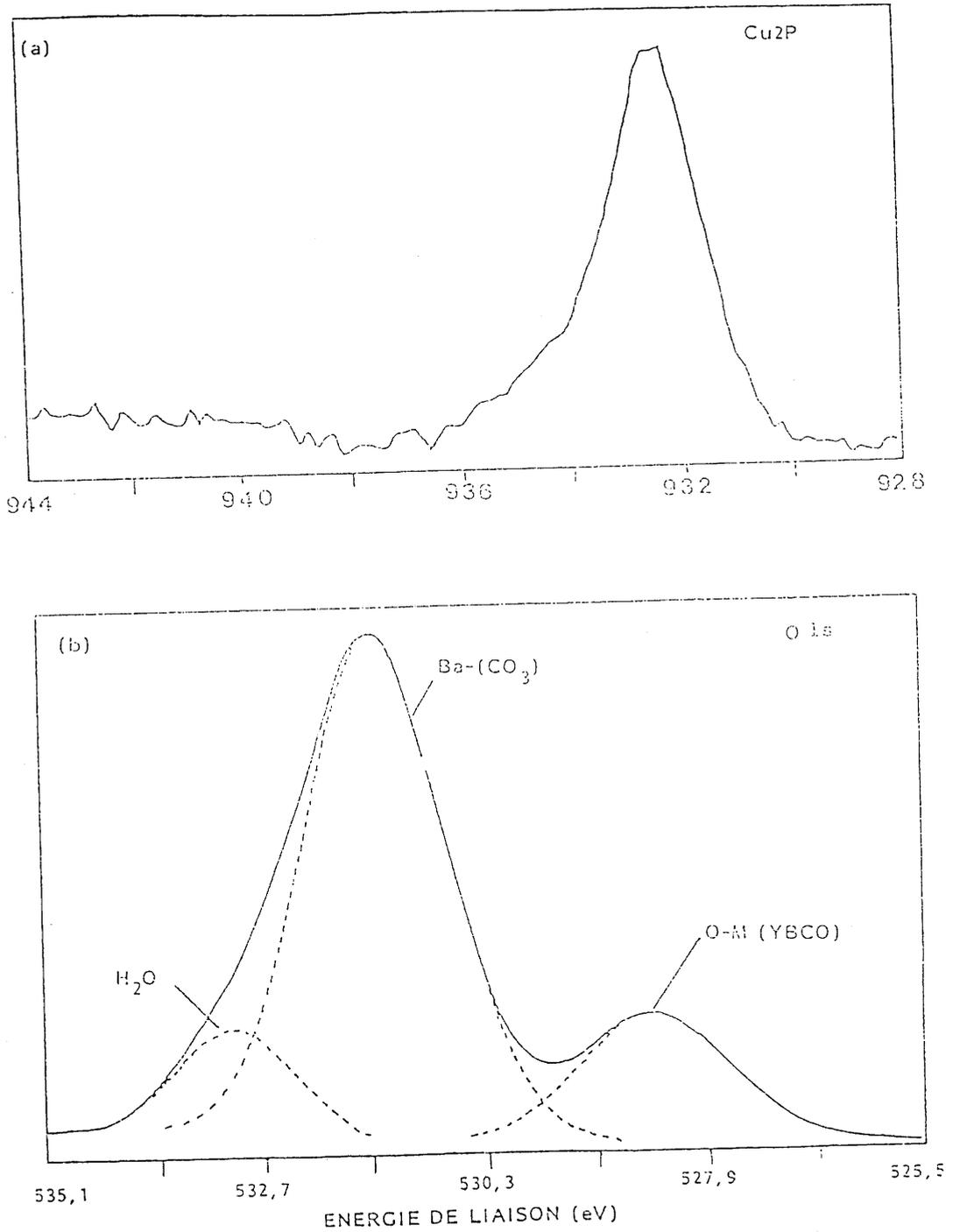


Fig.83 - SPECTRE XPS D'UN CRISTAL YBCO FRAICHEMENT PREPARE.

- a) niveau Cu2p
- b) niveau O1s

Tableau 19

Energies de liaison des différents niveaux électroniques  
d'un cristal de YBCO laissé à l'air  
et  
des oxydes et carbonate correspondants

	Y3d <sub>5/2</sub>	Ba3d <sub>5/2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>	O1s	Réf.
Cristal YBCO laissé à l'air	155,9 157,7	777,75 780,00	932,2	528,5 531,5 533,0	ce travail
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156,8			530,0	5
BaO		779,9		531,0	11
BaCO <sub>3</sub>		779,5			12
Cu <sub>2</sub> O			932,5		7
CuO			933,6	528,0	13

étudiés ainsi que les énergies de liaison des oxydes et carbonate des constituants de départ.

#### **V - 2 - 4 - 1 - Energie de liaison du niveau Y3d**

Le spectre XPS du niveau Y3d comporte deux doublets correspondant chacun aux niveaux électroniques Y3d<sub>5/2</sub> et Y3d<sub>3/2</sub> (Fig. 82-a). A l'intérieur de chaque doublet, la séparation entre les énergies des deux pics est de 1,1eV. Ce spectre révèle la présence de deux environnements différents pour l'yttrium. Les valeurs d'énergie observées pour le doublet de basse énergie  $E_b = 155,9$  eV et 157 eV sont en bon accord avec celles généralement obtenues dans le cas de la liaison Y-O dans les oxydes supraconducteurs [4,5]. Les pics du second doublet se trouvent à des énergies plus élevées  $E_b = 157,7$  eV et 158,9 eV. Ces valeurs sont caractéristiques d'un caractère ionique plus marqué entre yttrium et ligand. Elles peuvent être attribuées à des liaisons Y-OH ou Y-CO<sub>3</sub> ou à une contribution simultanée des deux. Le rapport des intensités des deux doublets est favorable au second et illustre une pollution de surface importante.

#### **V - 2 - 4 - 2 - Energie de liaison du niveau Ba3d**

L'allure de l'enveloppe XPS observée dans la figure 82-b est similaire à celle annoncée précédemment par plusieurs auteurs [4-6]. Les pics correspondent au niveau électronique Ba3d<sub>5/2</sub>. Le pic à basse énergie peut être attribué à la liaison Ba-O de l'oxyde supraconducteur. Comme précédemment, celui à haute énergie ( $E_b = 780,0$  eV) est révélateur d'un accroissement du caractère ionique de la liaison entre baryum et ligand. Ce pic correspond sans ambiguïté à ceux observés dans BaO ou BaCO<sub>3</sub> (voir tableau 19). Il est à remarquer que l'intensité de ce pic est nettement plus importante que celle du

pic de plus basse énergie. On peut en conclure que le baryum existant à la surface du cristal est en grande majorité sous forme de carbonate.

#### V - 2 - 4 - 3 - Energie de liaison du niveau Cu2p

La figure 83-a présente un seul pic à  $E_b = 932,7$  eV. Cette valeur est caractéristique des oxydes contenant du cuivre monovalent tel que  $\text{Cu}_2\text{O}$  [7]. Ce résultat ne peut être expliqué que par une photoréduction du cuivre divalent en cuivre monovalent lors de l'exposition de l'échantillon sous l'ultravide ( $10^{-11}$  atm) du spectromètre (le cuivre existe en grande majorité sous forme de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [8]). Ce phénomène a déjà été observé pour des halogénures ou des oxydes contenant du cuivre divalent et notamment dans le cas de supraconducteurs tels que  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [9, 10]. Il apparaît en conséquence difficile d'en tirer des informations sur le degré d'oxydation du cuivre dans le cristal supraconducteur.

#### V - 2 - 4 - 4 - Energie de liaison du niveau O1s

Trois contributions peuvent être notées dans la figure 83-b respectivement à 528,5 eV, 531,5 eV et 533 eV. Le pic à basse énergie correspond à la liaison oxygène-métal (O-M) dans l'oxyde de départ [5]. Le pic intense intermédiaire correspond à ceux trouvés dans les carbonates ou hydroxydes de cuivre, yttrium et baryum. Enfin le pic faible, de haute énergie peut être attribué à l'absorption de molécules d'eau à la surface du cristal.

#### V - 2 - 4 - 5 - Discussion

L'étude par XPS faite sur des cristaux de YBCO laissés à l'air confirme le processus de dégradation de la surface. Les pics correspondant aux

liaisons des différents produits résultant de la dégradation tels que Y-OH, Y-CO<sub>3</sub> et Ba - CO<sub>3</sub> apparaissent sans ambiguïté dans les spectres. Toutefois on peut remarquer que la valeur de l'énergie observée ( $E_b = 777,75$  eV) pour Ba<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> est relativement faible par rapport à celle trouvée d'une manière générale dans les oxydes contenant cet élément. Les tentatives d'explication de cette différence ont fait l'objet de controverses. Ainsi STEINER [6] explique ce phénomène par l'influence de la grande concentration des sites vacants d'oxygène autour de l'atome de baryum alors que HEALY et MYHRA [7,8] lient cette faible énergie à la contraction de la liaison Ba-O causée par les différentes interactions existant entre ces deux éléments et le cuivre.

### V - 3 - CONCLUSION

Ces résultats montrent l'intérêt d'un traitement de protection pour les oxydes supraconducteurs et en particulier pour YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> . Une telle étude a ainsi été menée au laboratoire par TRESSAUD et collaborateurs [14, 15, 16] tant sur céramiques que sur monocristaux par une technique de fluoration. Nous rappellerons ici brièvement les principales conclusions obtenues sur cristaux.

- le traitement sous fluor à basse température ( $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ ) entraîne une modification totale de la surface du cristal de YBCO, et ceci même si la surface des cristaux de départ comporte une couche importante de carbonate provenant de la dégradation. La couche de surface après traitement est amorphe aux rayons X. Elle est composée de fluorures métalliques YF<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub> et CuF<sub>2</sub> ; en effet, les pics caractéristiques des liaisons Y-F, Ba-F et Cu-F ont été mis en évidence par XPS. De plus, elle est stable si l'échantillon est laissé à l'air, ou après un traitement thermique sous vide à 350°C. Cette couche

protège donc l'oxyde de départ des échanges pouvant intervenir avec l'atmosphère et limite notamment le processus de carbonatation ou de décomposition. Les propriétés supraconductrices sont préservées et le caractère passivant de la couche fluorée donc clairement affirmée.

REFERENCES

CHAPITRE V

- 1 - P.K. GALLAGHER, G.S. GRADER et H.M. O'BRYAN,  
Mat. Res. Bull., 23, 1491 (1988).
- 2 - J.G. THOMPSON, B.G. HYDE, R.L. WITHERS, J.S. ANDERSON,  
J.D. FITZGERALD, J. BITMEAD, M.S. PATERSON et A.M. STEWART,  
Mat. Res. Bull., 22, 1715 (1987).
- 3 - S.L. QIU, M.W. RUCKMAN, N.B. BROOKES, P.D. JOHNSON, J. CHEN,  
C.L. LIN, M. STRONGIN, B. SINKOVIC, J.E. CROW et C.S. JEE,  
Phys. Rev. B, 37, 3747 (1988).
- 4 - P. STEINER, V. KINSINGER, I. SANDER, B. SIEGWART, S. HUFNER et  
C. POLITIS,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 67, 19 (1987).
- 5 - S. MYHRA, J.C. RIVIERE, A.M. STEWART et P.C. HEALY,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 72, 413 (1988).
- 6 - P.C. HEALY, S. MYHRA et A.M. STEWART,  
Phil. Mag., 58, 257 (1988).
- 7 - N.S. MC INTYRE, S. SANDER, D.W. SHOESMITH et F.W. STANCHELL,  
J. Vac. Sci. Technol., 18, 714 (1981).
- 8 - I. IWAZUMI, I. NAKAI, M. IZUMI, H. OYANAGI, H. SAWADA,  
H. IKEDA, Y. SAITO, Y. ABE, K. TAKITA et R. YOSHIZAKI,  
Solid State Comm., 65, 213 (1988).

- 9 - D.M. HILL, Y. GAO, H.M. MEYER III, T.J. WAGENER, J.H. WEAVER et D.W. CAPONE II,  
Phys. Rev. B, 37, 511 (1988).
- 10 - W. HERZOG, M. SCHWARZ, H. SIXL et R. HOPPE,  
Z. Phys. B - Condensed Matter, 71, 19 (1988).
- 11 - "Hand book of X-ray Photoelectron Spectroscopy",  
C.D. WAGBER, W.H. RIGGS et al, Perkin - Elmer, Corp. (1978).
- 12 - S. CANTARINI et J.W. RABALAIS,  
J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom., 35, 191 (1985).
- 13 - "Practical Surface Analysis"  
D. BRIGGS et M.P. SEAU, Ed., WILEY (1984).
- 14 - A. TRESSAUD, B. CHEVALIER, B. LEPINE, J.M. DANCE, L. LOZANO,  
J. GRANNEC, J. ETOURNEAU, R. TOURNIER, A. SULPICE et P. LEJAY,  
Mod. Phys. Lett. B, 2, 1183 (1988).
- 15 - A. TRESSAUD, J.P. CHAMINADE, K. AMINE, L. NGANGA, J.M. DANCE,  
M. LAHAYE, J.P. BONNET, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU et  
R. TOURNIER,  
J. Less-Common Metals, 151, 237 (1989).
- 16 - K. AMINE,  
Thèse Docteur "Nouveau régime", Université de Bordeaux I (1989).

CHAPITRE VI

DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES  
DE DEVELOPPEMENT

Cette étude de la croissance cristalline de la phase YBCO nous conduit à effectuer un certain nombre de remarques concernant tant nos propres résultats que ceux récents d'autres auteurs.

Les mesures physiques sur monocristaux restent encore, après trois ans de recherche, souvent contradictoires. Les résultats sont bien entendu dépendants de la technique de caractérisation utilisée (pose de contacts électriques, champ magnétique résiduel élevé lors de mesures magnétiques, etc..) mais surtout de la qualité des échantillons monocristallins, qui contiennent des défauts à l'échelle microscopique mais aussi macroscopique (zones de concentration en oxygène variable, domaines, leurs structures et leurs densité, impuretés, défauts d'empilement, d'orientation...). Aussi, un effort doit être fait en vue de l'obtention de monocristaux de grande taille et exempt de défauts.

L'amélioration des conditions de croissance peut porter sur les points suivants :

- limiter la contamination des cristaux par le choix de creusets inertes vis-à-vis du bain et vice versa, par le contrôle de la qualité des produits de départ. En effet, la présence d'impuretés qui parfois se ségrègent aux parois de domaines peut se traduire par un abaissement de la température critique, par un blocage de la diffusion de l'oxygène lors des recuits (effet de piège), par la formation de zones à liaisons faibles (weak links) dans le cristal où le flux magnétique pénètre facilement ou des zones préférentielles de piégeage des vortex.

- éliminer les ions carbonates et le gaz carbonique :

- 1) du bain car ils modifient fortement les paramètres de croissance (diagramme de phase différent),

2) de l'atmosphère environnante car ils participent au processus de dégradation chimique des monocristaux par formation de carbonates de baryum et d'yttrium,

3) de la surface des cristaux car ils constituent une barrière à la réoxygénation et forment une couche isolante néfaste à la pose de contacts électriques

- envisager la croissance à température et pression d'oxygène constantes, ceci dans le but d'éviter des cristallisations parasites lors de la phase de refroidissement lent (modification des diagrammes d'équilibre avec la température) et dans le but d'obtenir des cristaux à taux en oxygène uniforme du coeur à la surface. La sursaturation devra alors être obtenue soit par la technique gradient, cas n° 3 de la figure A-I-1 (annexe I) ou par la modification de la composition cas n° 2. Cette dernière méthode nécessite soit une complexation d'un des constituants du bain par un ajout particulier, soit le départ d'un des constituants sous forme gazeuse. Une recherche dans ce sens est actuellement en cours.

A défaut, à ce stade de la recherche de cristaux de très bonne qualité, il est nécessaire de bien caractériser les échantillons tant du point de vue chimique que cristallographique avant d'entreprendre des mesures physiques fines.

Ainsi une caractérisation précise de la structure en domaine s'impose. Nous avons vu la diversité de cette structure pour des cristaux issus d'un même bain ou de bains différents (chapitre III). En particulier, le contraste que nous avons appelé "puzzle domains" révèle les parois entre domaines d'orientations à 90°, leur densité d'un cristal à l'autre (figures 38, 39 et 40) peut être très différente. Par ailleurs, à la microscopie optique, il faut associer la microscopie électronique qui permet la mise en évidence de domaines à une

échelle plus fine (nm), ces domaines pourraient être interprétés comme des zones de concentration en oxygène variable [1]. Par diffraction électronique et microscopie électronique par transmission à haute résolution, on peut mettre en évidence un ensemble de surstructures lié au remplissage du site O(4). Or beaucoup de résultats sont controversés quant à la valeur de  $\delta$  correspondant aux deux plateaux de température critique vers 90K et 60K. Pour un même taux global d'oxygène, celui-ci peut être ordonné à courte distance, à longue distance, ou désordonné et l'état final dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. CAVA et al [2] ont montré récemment sur des échantillons céramiques polycristallins préparés à basse température avec des temps de recuit longs que le plateau à 60K correspondait à des compositions comprises entre  $\delta = 0,55$  et  $0,42$  caractérisées par une surstructure selon  $a(2xa)$  et qui peut s'interpréter comme une succession de sites O(4) pleins et de sites O(4) vides et donc une formule idéale  $YBa_2Cu_3O_{6,50}$ . Par contre pour des valeurs de  $\delta$  inférieures à  $0,16$  aucune surstructure n'a été mise en évidence, ce qui entraîne un désordre des sites vacants. Pour des valeurs de  $T_C$  intermédiaires, seules des lignes diffuses ont été observées sur les clichés de diffraction électronique, elles correspondent à des mises en ordre à courte distance.

De même la caractérisation des propriétés supraconductrices à l'échelle locale présente un grand intérêt. Elle concerne la détermination de la structure spatiale du réseau de vortex et ses modifications sous l'influence d'un champ magnétique externe.

Plusieurs techniques ont été récemment proposées et peuvent permettre la visualisation de la pénétration du flux magnétique et de l'ancrage des vortex. Citons :

- la méthode de décoration à l'aide de fines particules ferromagnétiques, mais dont le champ d'application est limité à la température de l'hélium liquide [3,4],

- la méthode de l'effet Faraday magnéto-optique à l'aide d'un film mince magnéto-optique  $\text{EuS}/\text{EuF}_2$ , pour des températures inférieures à la température de Curie du film 16K [5].

- la méthode de l'effet Faraday à l'aide de films ferrimagnétiques (grenat de fer dopé au Bi) [6].

L'observation en lumière polarisée réfléchie de la structure en domaine du film recouvrant la surface du cristal supraconducteur donne une image de la distribution de la composante normale du champ magnétique du cristal.

Le rôle des parois de domaine au regard des premiers résultats publiés n'est pas clairement démontré ; des expériences complémentaires sur des cristaux recuits sous oxygène sont nécessaires.

Le démaillage des cristaux de YBCO réalisé par plusieurs auteurs ouvre une voie de recherche particulièrement intéressante [7 -11] ; en effet, des mesures physiques sur cristaux monodomains permettront de mesurer les propriétés intrinsèques du matériau, de déterminer l'anisotropie selon a et b , de contrôler les effets créés par les parois de domaines. Toutefois, l'opération de démaillage s'avère délicate et ne concerne, à ce jour, que des cristaux de faibles dimensions ; de plus le démaillage est rarement total, des zones polydomaines subsistent dans certaines parties des cristaux (les bords). Le démaillage nécessite des cristaux de bonne qualité présentant des faces latérales opposées parallèles ; la contrainte est appliquée dans la direction [100] ou [010] ( $5 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$  à  $325^\circ\text{C}$  selon SCHMID et al [6]). Après relâchement de la contrainte à la température de démaillage, il n'y a pas réapparition de la

structure en domaines et le cristal reste stable après refroidissement à la température ambiante. Un système de démaclage est en cours de développement au laboratoire.

Les caractéristiques microscopiques du cristal influent sur ses propriétés physiques macroscopiques et leurs effets doivent être quantifiés. Nous nous proposons donc de développer une étude systématique sur nos cristaux défauts-propriétés physiques.

L'obtention de monocristaux de plus grandes dimensions (en particulier dans la direction c) et de bonne qualité reste un de nos objectifs de recherche.

REFERENCES

CHAPITRE VI

- 1 - A. NOURUZI - KHORASANI, K.N.R. TAYLOR et S. BOSI,  
J.Cryst. Growth, 98, 461 (1989).
- 2 - R.J. CAVA, A.W. HEWAT, E.A. HEWAT, B. BATLOGG, M. MAREZIO,  
K.M. RABE, J.J. KRAJEWSKI, W.F. PECK, JR et L.W RUPP,  
Physica C, (1990), 165, 419 (1990).
- 3 - P.L. GAMMEL, L.F. SCHNEEMEYER, J.W.WASZCZAK et D.J. BISOP,  
Phys. Rev. Lett., 59, 2592 (1987).
- 4 - L.Y. VINNIKOV, L.A. GUREVICH, G.A. EMELCHENKO et Y.A. OSSIPYAN,  
Solid State Comm., 67, 421 (1988).
- 5 - M.R. KOBLISCHKA, N. MOSER, B. GEGENHEIMER et H. KRONMULLER,  
Physica C, 166, 36 (1990).
- 6 - M.V. INDENBOM, N.N. KOLESNIKOV, M.P. KULAKOV,  
I.G. NAUMENKO, V.I. NIKITENKO, A.A. POLYANKII, N.F. VERSHININ  
et V.K. VLASKO-VLASOV,  
Physica C, 166, 486 (1990).
- 7 - H. SCHMID, E. BURKHARDT, B.N. SUN et J.P. RIVERA,  
Physica C, 157, 555 (1989).
- 8 - D.L. KAISER, F.W. GAYLE, R.S. ROTH et L.J. SWARTZENDRUBER,  
J.Mat. Res., 4, 745 (1989).

- 9 - T. HATANAKA et SAWADA,  
Jpn. J. Appl. Phys., 28, 794 (1989).
- 10 - J. GIAPINTZAKIS, D.M. GINSBERG et P.D. HAN,  
J. Low Temp Phys., 77, 155 (1989).
- 11 - M.S. SOMAYAZULU, S.M.D. RAO et V.K. WADHAWAN,  
Mat. Res. Bull., 24, 795 (1989).

**CONCLUSIONS GENERALES**

L'objet de ce travail était la cristallogénèse du matériau supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) par la technique de flux et la caractérisation physico-chimique des monocristaux obtenus.

Dans une première partie, nous avons présenté le matériau YBCO (découverte et structure cristallographique).

Dans la deuxième partie, nous avons traité de la cristallogénèse de YBCO. Les choix d'une composition du diagramme pseudo-ternaire  $\text{BaO} - \text{YO}_{1,5} - \text{CuO}_x$  et des creusets en or ont été justifiés et les conditions optimales de croissance de YBCO précisées : rapport solvant-soluté et cycle thermique.

Dans une troisième partie, les cristaux obtenus ont été étudiés par microscopie optique en lumière polarisée réfléchie et par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces études ont révélé sur la face (001) des monocristaux de YBCO, la présence de spirales de croissance caractéristiques de mécanismes de croissance à partir de dislocation vis et à faible sursaturation et de domaines ferroélastiques dont les parois des domaines sont orientées selon les directions [110]. Une analyse simple à partir de la théorie PBC a permis d'expliquer la forme octogonale et non circulaire des spirales de croissance. Nous observons quatre types de domaines ferroélastiques d'orientations différentes. Ils sont délimités par des parois des domaines qui peuvent être regroupées en deux catégories :

- Les parois qui séparent les lamelles de domaines parallèles entre elles et qui ne sont pas sous contraintes mécaniques,

- les parois qui séparent les lamelles de domaines perpendiculaires entre elles dites parois frustrées qui sont sous contraintes mécaniques.

Dans une quatrième partie, les cristaux ont d'abord été caractérisés par diffraction X, par EPMA (micro-sonde de Castaing) et par mesures électriques. Ces études ont permis de déterminer :

- la composition chimique des cristaux qui répondent à la formule  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_2(2) (\text{Cu}_{0,92}\text{Au}_{0,08}(1)) \text{O}_{7-\delta}$ ,

- les paramètres cristallins, avec le paramètre  $c$  beaucoup plus grand que celui annoncé dans la littérature en raison de la présence d'or,

- la température de transition critique  $T_C$  et la largeur de transition  $\Delta T$ .

Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence l'effet du recuit des monocristaux sous oxygène sec : le paramètre  $c$  tend vers une valeur limite de 11,739 et  $T_C$  vers 90 K avec une largeur de transition  $\Delta T \leq 0,3$  K.

Les cristaux ont été ensuite caractérisés à la fois dans les états : brut de croissance et recuit sous oxygène, par spectroscopie micro-Raman et par la technique des susceptibilités alternatives en champ faible.

En spectroscopie micro-Raman, une relation simple reliant la fréquence de vibration  $\sigma_H$  (Cu-O) et le taux en oxygène  $\delta$  a été mis au point:

$$7-\delta = 0,025\sigma_H - 5,57 \pm 0,05$$

Cette relation permet un dosage rapide du taux en oxygène contenu dans les cristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Ainsi, un gradient de concentration (ou zones de compositions différentes) en oxygène, d'autant plus fort que le taux en oxygène est faible (cas des cristaux bruts de croissance), a été mis en évidence dans les cristaux. Ce résultat révèle que dans nos conditions de croissance et de recuit, la surface est toujours plus riche en oxygène que le cœur. Les études effectuées à l'aide de la technique des susceptibilités alternatives en champ faible, tout comme celles par spectroscopie micro-Raman, ont mis en évidence l'inhomogénéité en oxygène des cristaux bruts de croissance. Après recuit sous oxygène sec, les monocristaux deviennent plus homogènes et le taux en oxygène tend vers 7 quelle que soit sa valeur initiale. En conséquence, les propriétés supraconductrices des monocristaux sont améliorées quant à l'augmentation de la température de transition

critique  $T_c$  et de la densité de courant critique  $J_c$  et à l'étroitesse de la largeur de transition  $\Delta T$ .

Un effet de taille a également été mis en évidence : l'efficacité du recuit est optimale pour des cristaux épais. Ceci est lié à la forte anisotropie de la diffusion de l'oxygène dans le matériau YBCO avec  $D^{(a,b)} \gg D^{(c)}$ . Cela se traduit sur les courbes  $\chi(T)$  par une transition supraconductrice très raide.

La détermination des courbes  $\chi(T)$  lorsque le champ est appliqué soit  $\parallel$  ou  $\perp$  à l'axe  $\vec{c}$  a fait apparaître une anisotropie de  $\chi$  fonction de l'amplitude du champ appliqué (notamment lorsque l'on superpose un champ continu au champ alternatif) et par voie de conséquence de celle de  $J_c$ .

Dans une cinquième partie, le phénomène de dégradation atmosphérique de YBCO a été confirmé par une étude sur monocristal à l'aide de différentes techniques spectroscopiques (micro-Raman, Auger et XPS). Ces techniques ont montré que la dégradation se traduisait par la présence d'une couche de carbonates (carbonates de baryum et d'yttrium) à la surface des cristaux.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous proposons un ensemble de directions d'études dans le but de progresser dans la connaissance de ces nouveaux oxydes supraconducteurs à température critique élevée.

ANNEXE I

---

METHODE DE FLUX : MODES DE CRISTALLISATION

La méthode de flux consiste à dissoudre le matériau à cristalliser dans un flux (solvant) approprié fondant à une température suffisamment basse ; la cristallisation se produit lorsque la solution atteint une sursaturation critique [1].

Il n'y a pas en fait apparition de la phase solide à la température  $T_L$  du liquidus (Fig. A-I-1), mais d'un état de type surfusion qui s'étend selon une bande située au-dessous de la courbe de liquidus et qui constitue une zone métastable de sursaturation. Le premier cristal n'apparaît qu'à une température  $T_{crit.} = T_L - \Delta T$  ( $\Delta T$  définit la surfusion).

A cet effet plusieurs modes de cristallisation peuvent être utilisés : le refroidissement lent (le plus couramment utilisé), l'évaporation et le gradient de température.

#### A - I - 1 - Croissance par refroidissement lent

Le principe de cette méthode, qui est la plus utilisée, est simple et consiste à opérer à partir d'une solution non saturée. La cristallisation est obtenue par un abaissement contrôlé de la température ( $T_A \rightarrow T_B$ ) qui entraîne la sursaturation. La vitesse de refroidissement  $d\theta/dt$  est choisie en fonction de la valeur du coefficient de solubilité  $ds/dT$ . En général,  $d\theta/dt$  varie entre 1 et 5°C/h. Il est à noter que le fait d'opérer sur des masses importantes

de produit présente l'avantage d'une température plus uniforme due à l'inertie thermique.

### **A - I - 2 - Croissance par évaporation**

La sursaturation peut être provoquée par évaporation du solvant à température constante  $T_A$  lorsque celui-ci est suffisamment volatil. Cette technique est particulièrement utilisée lorsque le système solvant-soluté présente un domaine de température de cristallisation étroit.

### **A - I - 3 - Croissance par gradient de température**

Cette voie consiste à maintenir entre le fond du creuset et la partie supérieure du bain une différence de température sensible. La zone inférieure est la plus chaude  $T_C$  ; la solution pourra donc y être la plus concentrée ; généralement cette concentration est maintenue constante grâce à un excès de soluté. Par convection, cette solution tend à monter ; la circulation est accrue si la densité du soluté est plus faible que celle du solvant. La partie froide  $T_E$  correspond à une zone de sursaturation et permet la croissance d'un germe préalablement introduit et maintenu dans la partie supérieure du bain.

La connaissance du diagramme de phases soluté-solvant est donc primordiale, puisqu'elle guide le choix des proportions composés à cristalliser - flux et de la température de travail.

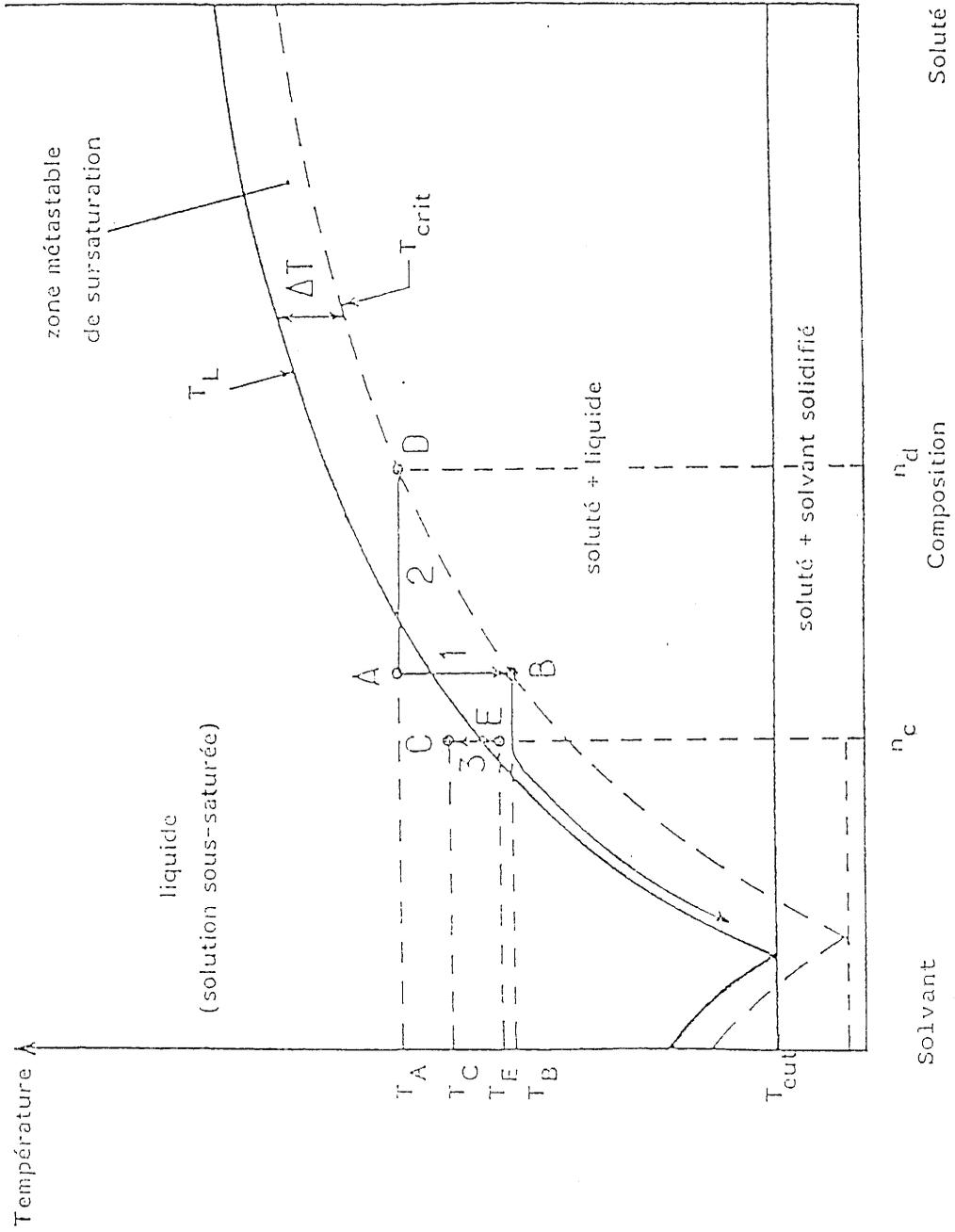


FIG. A-I-1 - DIAGRAMME D'ETAT SOLUTE-SOLVANT.

ANNEXE II

---

TRAVAUX EN CROISSANCE CRISTALLINE

SUR LA PHASE YBCO.

Réf.	Composition globale (mole %)	Nature du creuset	T° de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Dimensions (mm <sup>3</sup> )
2*	YO <sub>1,5</sub> : 13 BaO : 33 CuO : 54	-	975	-	0,4x0,3x0,12 0,3x0,3x0,18
50	YO <sub>1,5</sub> : 18 BaO : 32 CuO : 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α Pt	1350 ↓ 800	-	1,5x1,5x0,04
39	YO <sub>1,5</sub> : 12 BaO : 22 CuO : 66	Pt	1250 ↓ 1236	1	1,5x1x0,2
34	YO <sub>1,5</sub> : 03 BaO : 27 CuO : 70	Au	970 ↓ 400	25	2x2x0,01 0,5x0,5x0,2
49	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 27 CuO : 66	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 ↓ 880	4	1,2x0,8x0,5 3,7x3,7x-
40	YO <sub>1,5</sub> : 12 BaO : 24 CuO : 64	Pt	1150 ↓ 900	60	-
51	YO <sub>1,5</sub> : 08 BaO : 29 CuO : 63	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 ↓ 850	4	-
52	YO <sub>1,5</sub> : 11 BaO : 31 CuO : 58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α Pt	1040  1010	10  4	1,5x1,5x0,1 8x6x- 2,5x2,5x-
53	NdO <sub>1,5</sub> : 11 BaO : 22 CuO : 66	Pt	1200 ↓ 1050 1000 ↓ 950	1,5  5	4x5x0,5
54	YO <sub>1,5</sub> : 18 BaO : 32 CuO : 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	11	1,5x1,5x0,1

Réf.	Composition globale (mole %)	Nature du creuset	T° de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Dimensions (mm <sup>3</sup> )
55	YO <sub>1,5</sub> : 15 BaO : 30 CuO : 55	Pt	1400	3,3	1x2x0,1
3*	T <sub>m</sub> O <sub>1,5</sub> : 17 BaO : 33 CuO : 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950	-	0,3x0,3x0,1
56	YO <sub>1,5</sub> : 12 BaO : 24 CuO : 64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1180 ↓ 970	trempe de 1180 à 970	2x2x0,3
73	YO <sub>1,5</sub> : 10 BaO : 25 CuO : 65	Pt	1060 ↓ 850	3	2x2x0,03
35	YO <sub>1,5</sub> : 06 BaO : 26 CuO : 68	Pt	975 ↓ 850	3	4x4x0,1
77	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 27 CuO : 66	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1030-1060 ↓ 500	1-4	6x7x0,03
78	YO <sub>1,5</sub> : 02 BaO : 31 CuO : 67	Pt	1000 ↓ 900	5	-
74	YO <sub>1,5</sub> : 16 BaO : 17 CuO : 67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α Pt	1050-1200 ↓ 700	15	1x1x0,1

Réf.	Composition globale (mole %)	Nature du creuset	T° de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Dimensions (mm <sup>3</sup> )
4*	YBCO + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In/(Y+In)=0,03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1025 ↓ 970	-	1x1x0,2
75	YO <sub>1,5</sub> : 05 BaO : 32 CuO : 63	Pt	1050 ↓ 920	1	6x6x3
57	YBCO + CuO	-	1050-1100	15	7x3x2
76	YO <sub>1,5</sub> : 13 BaO : 23 CuO : 64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α Pt	1050 ↓ 930	60	1,5x1,5x0,1
58	YO <sub>1,5</sub> : 11 BaO : 22 CuO : 67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050-1200 ↓ 850	5	-
59	YO <sub>1,5</sub> : 10 BaO : 40 CuO : 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1020 ↓ 800	3	-
60	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 27 CuO : 66	Au	997 ↓ 900	1	2x1,5x-
5*	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 27 CuO : 66	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000-1100 ↓ 850	1-4	2x1x-
61	YO <sub>1,5</sub> : 03 BaO : 27 CuO : 70	ZrO α MgO	970	5	5x5x0,05

Réf.	Composition globale (mole %)	Nature du creuset	T° de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Dimensions (mm <sup>3</sup> )
62	YO <sub>1,5</sub> : 09 BaO : 30 CuO : 61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 ↓ 800	4	6x4x0,1-0,3
47	YO <sub>1,5</sub> : 03 BaO : 29 CuO : 68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1020-1060 ↓ 900	1,3-4	7x7x0,1
63	YO <sub>1,5</sub> : 02 7 BaO : 28et30 CuO : 70 63	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	975 ↓ 750	2	4x2,5x0,1
64	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 30 CuO : 63	ZrO <sub>2</sub>	980 ↓ 950	10	1x1x0,3
65	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 27 CuO : 66	MgO	1000 ↓ 840	6	10x-x-
66	YO <sub>1,5</sub> : 07 BaO : 27 CuO : 66	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Pt	1000 ↓ 910	6	2x2x0,1
67	ErO <sub>1,5</sub> : 10 BaO : 30 CuO : 60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1150 ↓ 1000	6	1x1x0,2
68	YO <sub>1,5</sub> : 12 BaO : 23 CuO : 45 CuO <sub>2</sub> : 20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400 → 1300  1300 → 1000	10  2	2x2x0,025
44	YO <sub>1,5</sub> : 03 BaO : 30 CuO : 67 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ε	Pt	1280 ↓ 910	5	2x1,5x0,1
69	YO <sub>1,5</sub> : 04 BaO : 46 CuO : 50	CuO	1010 ↓ 900	5	2x2x0,1

Réf.	Composition globale (mole %)	Nature du creuset	T° de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Dimensions (mm <sup>3</sup> )
70	YO <sub>1,5</sub> : 09 BaO : 24 CuO : 67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cu Pt	1300 ↓ 800	2	0,5x0,5x0,03 5x5x0,3
45	YO <sub>1,5</sub> : 02 BaO : 27 CuO : 71	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cu ZrO <sub>2</sub>	1020 ↓ 920	0,5	3x3x0,1 3x3x1
6*	YO <sub>1,5</sub> : 16 BaO : 28 CuO : 48 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	10	3x3x1,5
71	YO <sub>1,5</sub> : 08,0 BaO : 28,0 CuO : 58,0 PbO : 05,3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 00,7	Pt	1100	1	2x2x0,03
72	YBCO : 17 (KCl/NaCl): 33/50	ZrO <sub>2</sub> cu MgO	1000	< 1	5x5x2

\* Les références autres que 2,3,4,5 et 6 correspondent aux références des pages 78 à 83.

ANNEXE III

---

CROISSANCE CRISTALLINE  
PAR GERMINATION BIDIMENSIONNELLE ET  
PAR DISLOCATION-VIS

La croissance d'un cristal dépend de paramètres internes, inhérents au cristal (structure, liaisons, défauts) et de paramètres externes relatifs au milieu de croissance (sursaturation, température, etc...). La combinaison de ces paramètres conduit à des mécanismes et des cinétiques de croissance différents.

#### A-III-1- DEFINITIONS

- Une forme cristalline  $\{h,k,l\}$  est constituée par l'ensemble des faces  $(h, k, l)$  qui se déduisent les unes des autres par le jeu des éléments de symétrie du cristal.

- La morphologie du cristal est l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal.

- Le faciès s'applique à l'aspect global extérieur du cristal.

- La surface singulière est une surface qui comporte des défauts : les uns sur le gradin, en cours de croissance, les autres sur le bord de gradin. Le bord de gradin en cours de croissance comporte des crans, représentés sur la figure A-III-1-a.

Les crans représentent le nombre de sites de croissance que présente une face. Sa vitesse de croissance en dépend. Plus une face a de crans, plus sa vitesse de croissance est grande. Plus les liaisons dans une face sont

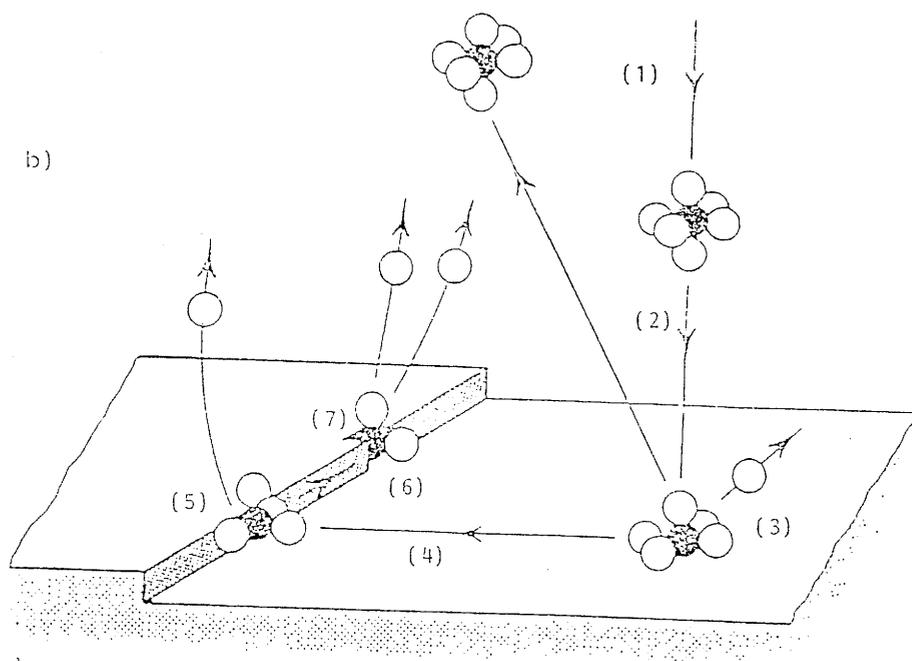
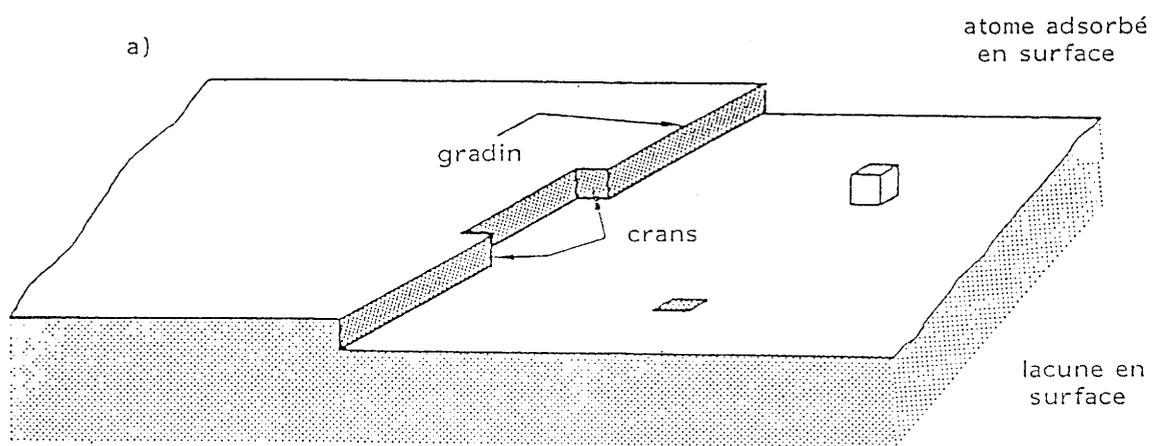


Fig. A-III-1

a) FACE SINGULIERE PARFAITE

b) PROCESSUS DE CROISSANCE CRISTALLINE EN SOLUTION

(d'après ELWELL (1))

fortes, plus la vitesse de croissance de cette face est petite. Crans et liaisons, constituent ce que l'on appelle les états de surface d'un cristal.

### A-III-2- THEORIE DES PBC

Cette théorie permet de connaître à priori les états de surface d'un cristal et par conséquent sa morphologie théorique.

Un PBC (Periodic Bond Chain) est une chaîne ininterrompue de liaisons fortes qui se répètent périodiquement selon une direction cristallographique donnée. Ces liaisons sont celles qui se forment au cours de la croissance.

Lorsqu'on considère un cristal ayant une structure compliquée, on a souvent intérêt à distinguer trois types de PBC :

- le primitif : c'est une chaîne de liaisons qui s'écroule si on lui retire un seul atome.

- le partiel : c'est un primitif auquel on ajoute les atomes nécessaires pour le rendre stœchiométrique.

- le complet : c'est un partiel ou une combinaison de plusieurs partiels et qui, dans une structure centrosymétrique n'a pas de moment dipolaire perpendiculairement à la direction cristallographique selon laquelle il court.

Lorsque les PBC sont trouvés, on peut classer les faces selon qu'elles contiennent deux PBC ou davantage, un seul PBC ou zéro PBC.

Les premières sont planes et s'appellent faces F (flat faces). Elles croissent couche après couche soit par spirales de croissance, soit par germination bidimensionnelle.

Les secondes sont en escalier et s'appellent faces S (stepped faces). Elles croissent par rangées successives, indépendantes les unes des autres.

Enfin, les dernières sont entièrement en crans. On les appelle face K (kinked faces). Elles croissent par incorporation directe des unités de croissance.

Il est clair que les faces K sont les plus rapides, les faces F les plus lentes. On montre qu'à faible sursaturation la forme de croissance la plus stable ne contient que des faces F.

### A-III-3- CROISSANCE PAR REACTIONS DE SURFACE

On se limite au cas des faces de types F qui poussent couche après couche.

#### A-III-3-1- CROISSANCE PAR GERMINATION

##### BIDIMENSIONNELLE

Le premier stade de la cristallisation dans un liquide en surfusion est la nucléation [7, 8]. Dans la plupart des cas de croissance, la nucléation est hétérogène, c'est-à-dire qu'elle se produit sur des sites préférentiels tels que les parois du creuset ou la surface du bain.

Dans les cas plus simples d'une nucléation homogène, l'énergie mise en jeu pour former un germe supposé sphérique et de rayon  $r$  est :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_i - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{A-1})$$

où  $\gamma_i$  représente l'énergie superficielle de la phase solide et  $\Delta G_v = \Delta H_{fv} - T\Delta S$ , la variation d'énergie libre de Gibbs par unité de volume  $V$  entre le soluté et le liquide, avec  $\Delta H_{fv}$  l'enthalpie de fusion.

On définit un volume molaire tel que :

$$\Delta H_f = V_M \times \Delta H_{fv}$$

Ce germe est en équilibre instable. Quand il atteint un rayon  $r$  supérieur à une valeur critique  $r^*$ , il croît spontanément ; mais si ce rayon est inférieur à  $r^*$ , il disparaît tout aussi spontanément.

Cette valeur critique  $r^*$  s'obtient en différentiant l'équation A-1

$$(d\Delta G/dr)_{r=r^*} = 0$$

d'où

$$r^* = 2\gamma_i / \Delta G_v$$

On rappelle que la sursaturation est donnée par :

$$\Delta C = C - C_e$$

avec  $C$  la concentration de la solution et  $C_e$  la concentration d'équilibre.

On définit une sursaturation relative  $\sigma$  pour de faibles valeurs de surfusion par :

$$\sigma = C - C_e / C_e$$

On établit alors une relation entre le rayon critique  $r^*$  et la sursaturation relative  $\sigma$ .

$$r^* = 2\gamma_i V_M / RT\sigma \quad (A-2)$$

Cette relation montre qu'une augmentation de la sursaturation relative entraîne une diminution du rayon critique et favorise la nucléation (Fig. A-III-2).

La figure A-III-3 montre que la vitesse  $R$  de la face est nulle dans un domaine relativement grand de sursaturation ; ceci peut être le cas jusqu'à

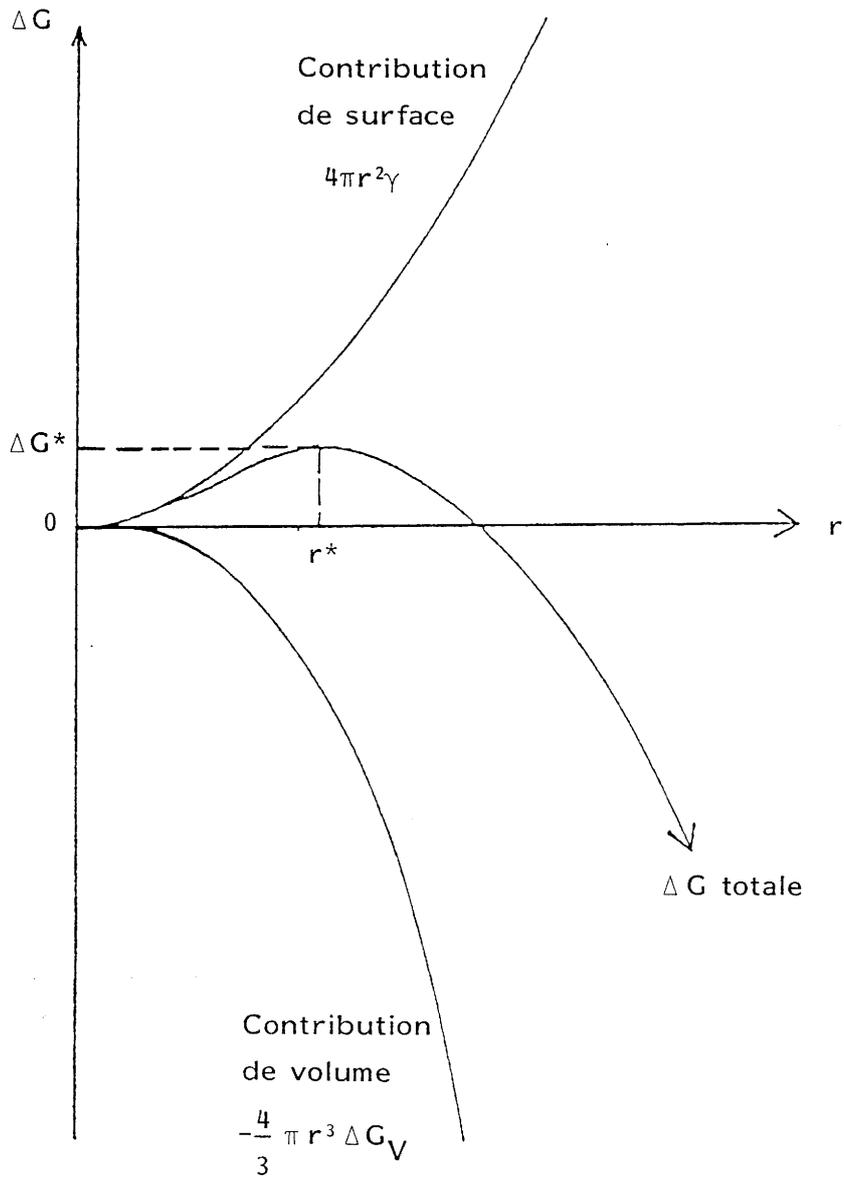


Fig.A-III - 2 - ENERGIE D'ACTIVATION DE GERMINATION BIDIMENSIONNELLE EN PHASE HOMOGENE EN FONCTION DU RAYON  $r$  DU GERME.

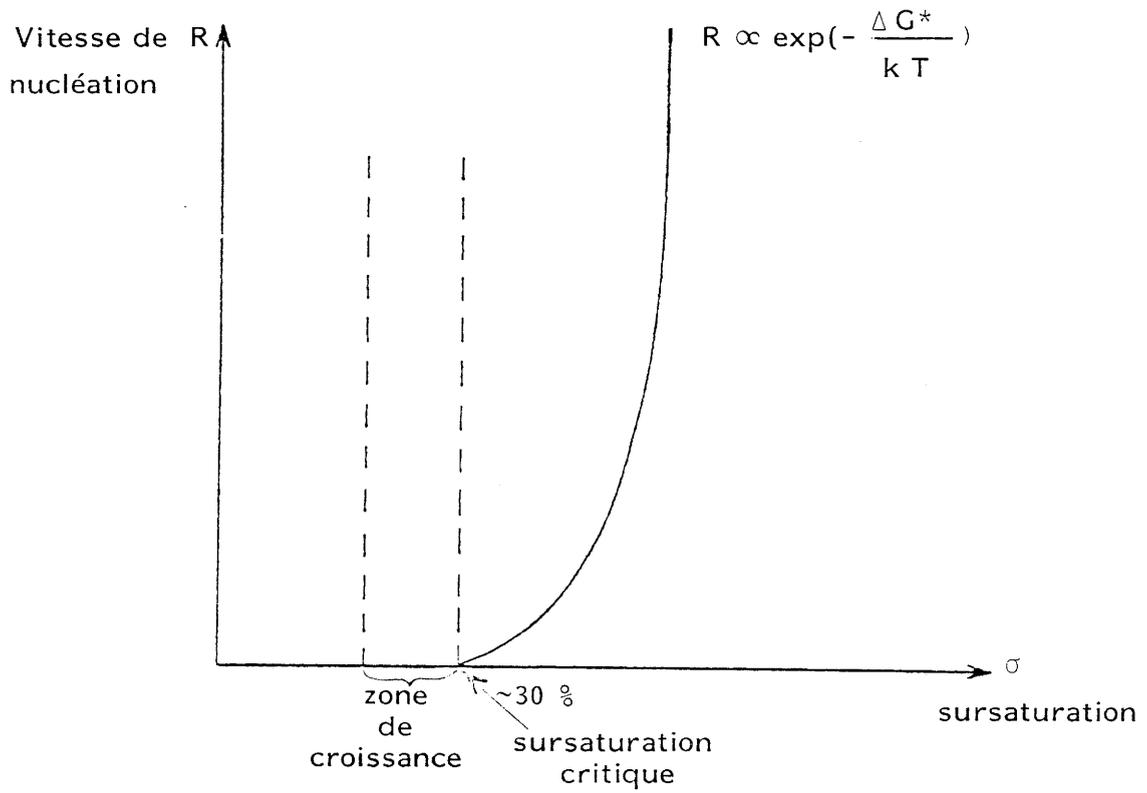


Fig. A-III-3- VARIATION DE LA VITESSE DE NUCLEATION EN PHASE HOMOGENE EN FONCTION DE LA NUCLEATION.

30 ou 50 % de sursaturation. Au delà de cette valeur critique, R augmente brutalement. Or on constate que les cristaux poussent à des sursaturations bien plus faibles que celles indiquées ci-dessus. Il doit donc exister d'autres mécanismes de croissance bien plus fréquents que celui de la germination bidimensionnelle.

#### A-III-3-2- CROISSANCE PAR DISLOCATIONS-VIS

Ce sont BURTON, CABRERA et FRANK [9] qui les premiers ont décrit, dans ce que l'on appelle à présent, la théorie BCF, le mécanisme de croissance par spirale et donné la première formulation de la vitesse de propagation des gradins.

Pour une sursaturation donnée, la vitesse d'une face (Fig. A-III-4) où se propage une séquence de gradins parallèles est donnée par :

$$R = \frac{\vartheta d}{y_0} \quad (A-3)$$

où  $\vartheta$  représente la vitesse d'extension latérale des gradins,  $d$  la hauteur des gradins et  $y_0$  l'équidistance entre gradins.

Cette relation a été établie en supposant que les gradins ont même vitesse, même hauteur  $d$  et même équidistance  $y_0$ . Ceci n'est pas toujours vrai. Il existe des cas plus complexes résultant du fonctionnement des dislocations-vis.

Tout le problème consiste à déterminer  $\vartheta$ . En se limitant à une seule spirale (Fig. A-III-5) dont le facteur de forme est  $c'$ ,  $y_0$  s'écrit :

$$y_0 = c'r^*$$

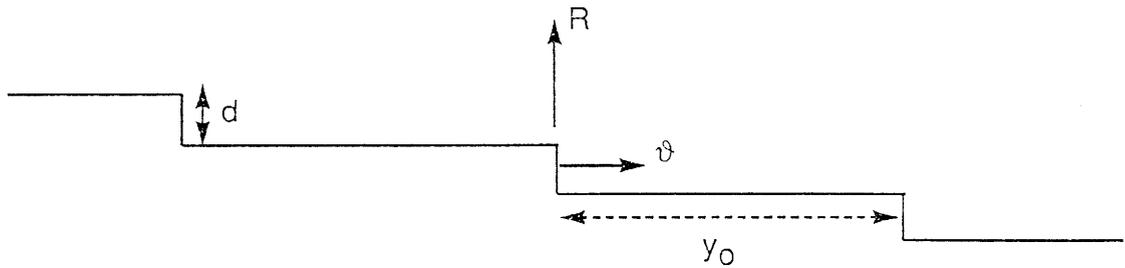


Fig. A-III-4- Trains de gradins équidistants sur une face.

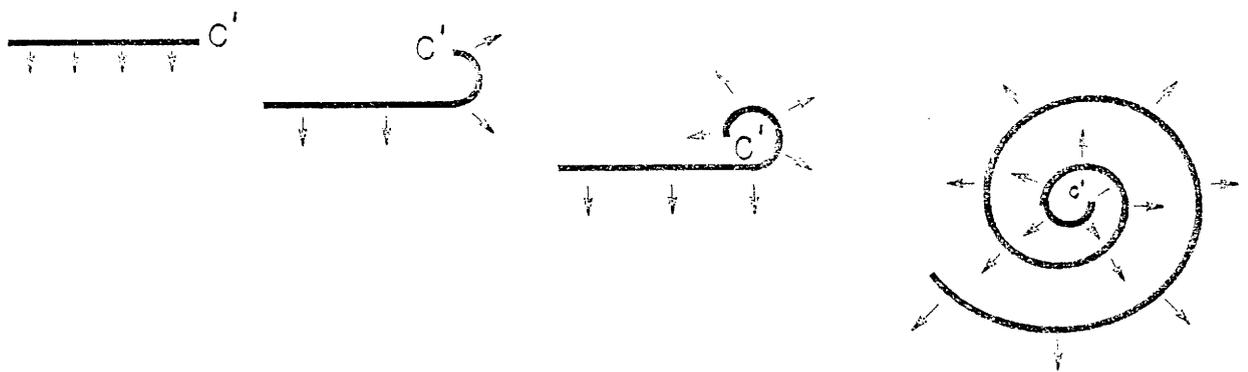


Fig. A-III-5- Développement en spirale d'un gradin produit par l'intersection d'une dislocation-vis avec la surface d'un cristal [d'après F.C.Franck (9)].

Les relations A-2 et A-3 montrent que les gradins d'une spirale de croissance sont d'autant plus serrés, donc  $R$  d'autant plus grand que  $\sigma$  est plus grand.

On le voit les dislocations-vis (Fig. A-III-6-a) sont des sources permanentes de gradins se propageant en spirales de croissance. De fait, elles jouent un rôle déterminant sur la croissance. En présence de ces défauts linéaires, la croissance a lieu même à faible sursaturation, la formation de germes bidimensionnels n'étant plus nécessaire (Fig. A-III-6-b).

### A-III-3-3- PROCESSUS DE CROISSANCE EN SOLUTION

D'une manière générale, qu'il s'agisse de croissance par germination bidimensionnelle ou de croissance par dislocation-vis, le processus de croissance se décompose de la façon suivante (Fig. A-III-1-b) :

- 1°) transfert du soluté au voisinage de la surface du cristal.
- 2°) diffusion à travers la couche limite dans laquelle existe un gradient de concentration du soluté vers l'interface.
- 3°) adsorption-désorption sur la surface du cristal
- 4°) diffusion en surface
- 5°) capture au bord des gradins
- 6-7°) migration jusqu'à un cran où quelques atomes du soluté sont incorporés au cristal

Le processus de croissance montre que la densité superficielle des défauts (notamment les crans) et les vitesses de migrations (ou coefficients de diffusion superficielle) sont des paramètres importants pour la croissance.

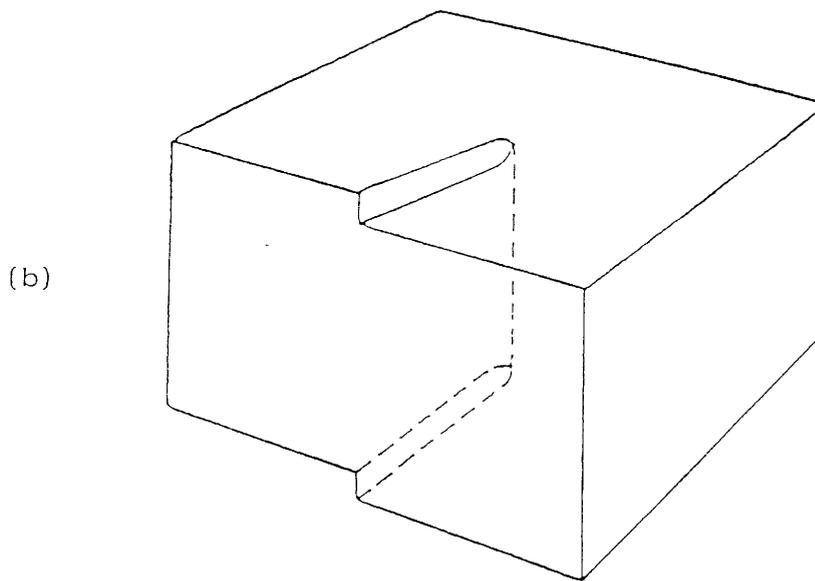
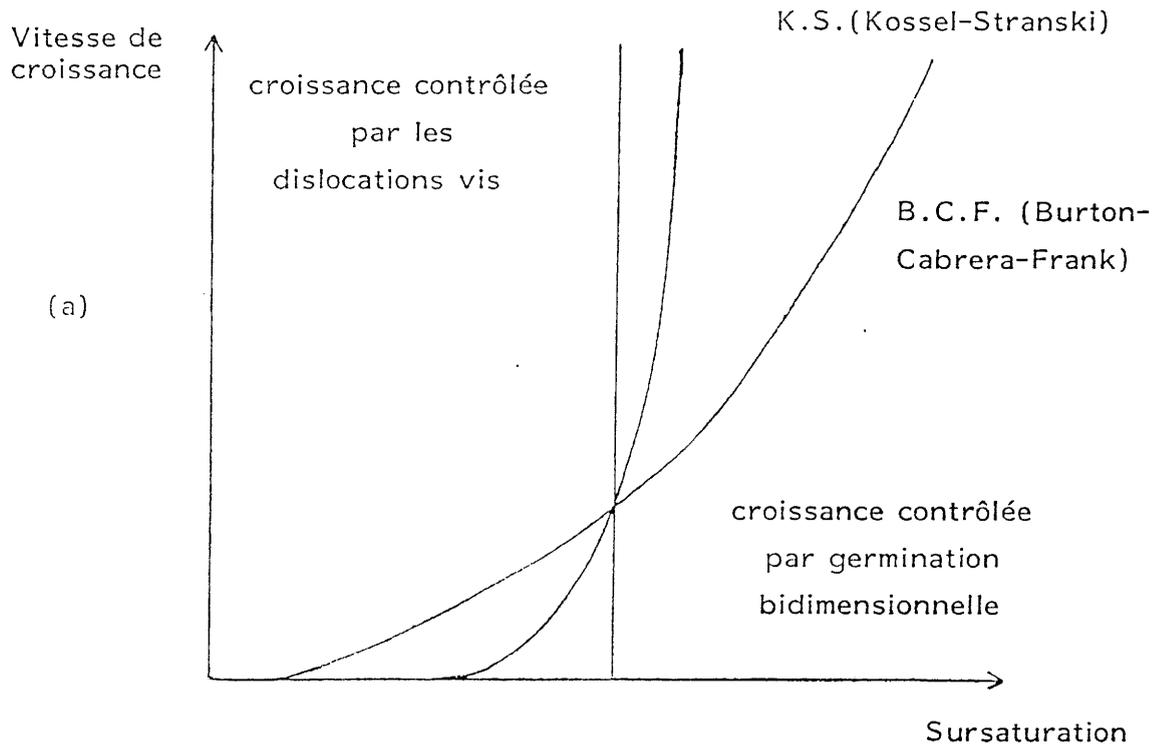


Fig. A-III-6- (a) MODELES DE CROISSANCE D'UNE FACE F  
(b) DISLOCATION VIS.

ANNEXE IV

MODELE DE L'ETAT CRITIQUE (MODELE DE BEAN)

Le modèle de l'état critique (ou modèle de BEAN) suppose qu'il existe une densité de courant critique  $\vec{J}_c(r)$  d'un échantillon (supposé cylindrique, de rayon R) qui traduit la réaction de l'échantillon au champ magnétique appliqué. Une conséquence immédiate de cette hypothèse est que  $\vec{J}_c(r)$  ne peut prendre que trois valeurs discrètes :  $0, \pm \vec{J}_c(r)$  fonction de l'amplitude maximale du champ magnétique appliqué et de la distance r à la surface. Le calcul du cycle d'hystérésis peut alors se déduire à l'aide des équations de MAXWELL par les formules ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{rot } \vec{H}(r) = \frac{4\pi}{10} \vec{J}(r) \end{array} \right. \quad (\text{A-4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{B} = \frac{1}{V} \iiint_V \vec{H}(r) dV = \vec{H}_s - 4\pi \vec{M} \end{array} \right. \quad (\text{A-5})$$

$\vec{H}_s$  représente le champ à la surface du matériau résultant du champ appliqué et éventuellement du champ démagnétisant,  $\vec{H}(r)$  étant le champ local.

Dans le cas général, la résolution des équations A-4 et A-5 est complexe, elle met en outre en jeu l'histoire électromagnétique de l'échantillon.

Pour un échantillon cylindrique très allongé (hauteur  $h \gg R$ ) les solutions de A-4 et A-5 sont données par les équations de BEAN [10] qui régissent le cycle d'hystérésis (aimantation M - champ magnétique extérieur  $H_s$ ).

La valeur de  $J_c$  à une température T donnée peut également être déterminée à partir de la position du pic de la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité alternative. En vertu du modèle de l'état critique, la distribution du champ magnétique est donnée par la première équation de MAXWELL :

$$H(r) = \begin{cases} H_s - J_s \cdot r & \text{pour } r \leq H_s/J_s \\ 0 & \text{pour } r > H_s/J_s \end{cases}$$

Pour  $T > T_C$ , le champ magnétique  $H(r)$  à l'intérieur du matériau est égal au champ magnétique  $H_S$ . La valeur de la densité de courant correspondante est nulle (Fig. A - IV - 1). A température décroissante ( $T < T_C$ ), les supercourants induits s'intensifient dans l'échantillon, la valeur algébrique de  $\chi'$  décroît et celle de  $\chi''$  augmente. Il existe une température  $T_M$  telle que les supercourants écrantent le centre de l'échantillon ( $H(r) = 0$ ) $_{r = R}$ , la valeur de  $\chi''$  est alors maximum :

$$J_c(T_M) = H_S / R .$$

Pour  $T < T_M$ , le domaine spatial écranté augmente progressivement, la zone dans laquelle les courants circulent se restreint, ce qui réduit les pertes d'énergie magnétique et, par voie de conséquence, l'amplitude de  $\chi''$ . Lorsque la valeur de  $\chi''$  devient nulle, tout l'échantillon est écranté, ce qui conduit à  $\chi' \approx -1$  (effet MEISSNER total).

Le calcul de la densité de courant critique nécessite la connaissance du facteur démagnétisant  $N$ . En effet  $H_S$  dépend de  $N$  par la relation ci-dessous proposée par GOMORY et LOBOTKA [11] :

$$H_S = H_{ex} (1 - 2/3N) / (1 - N),$$

où  $H_{ex}$  est le champ magnétique appliqué.

Cette équation montre que pour  $N \approx 1$ ,  $H_S$  peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées que celle de  $H_{ex}$  et qu'une incertitude appréciable sur  $N$  introduit une erreur importante sur  $H_S$ . Ainsi dans le cas de monocristaux se présentant sous forme de plaquettes ( $N \approx 0,8 - 1$  lorsque  $H \parallel \vec{c}$ ), cette erreur se traduit par une imprécision sur l'estimation de l'amplitude des courants critiques. L'effet de cette erreur est d'autant plus importante que les supraconducteurs à température critique élevée sont sensibles à l'amplitude du champ magnétique dans lequel ils se trouvent.

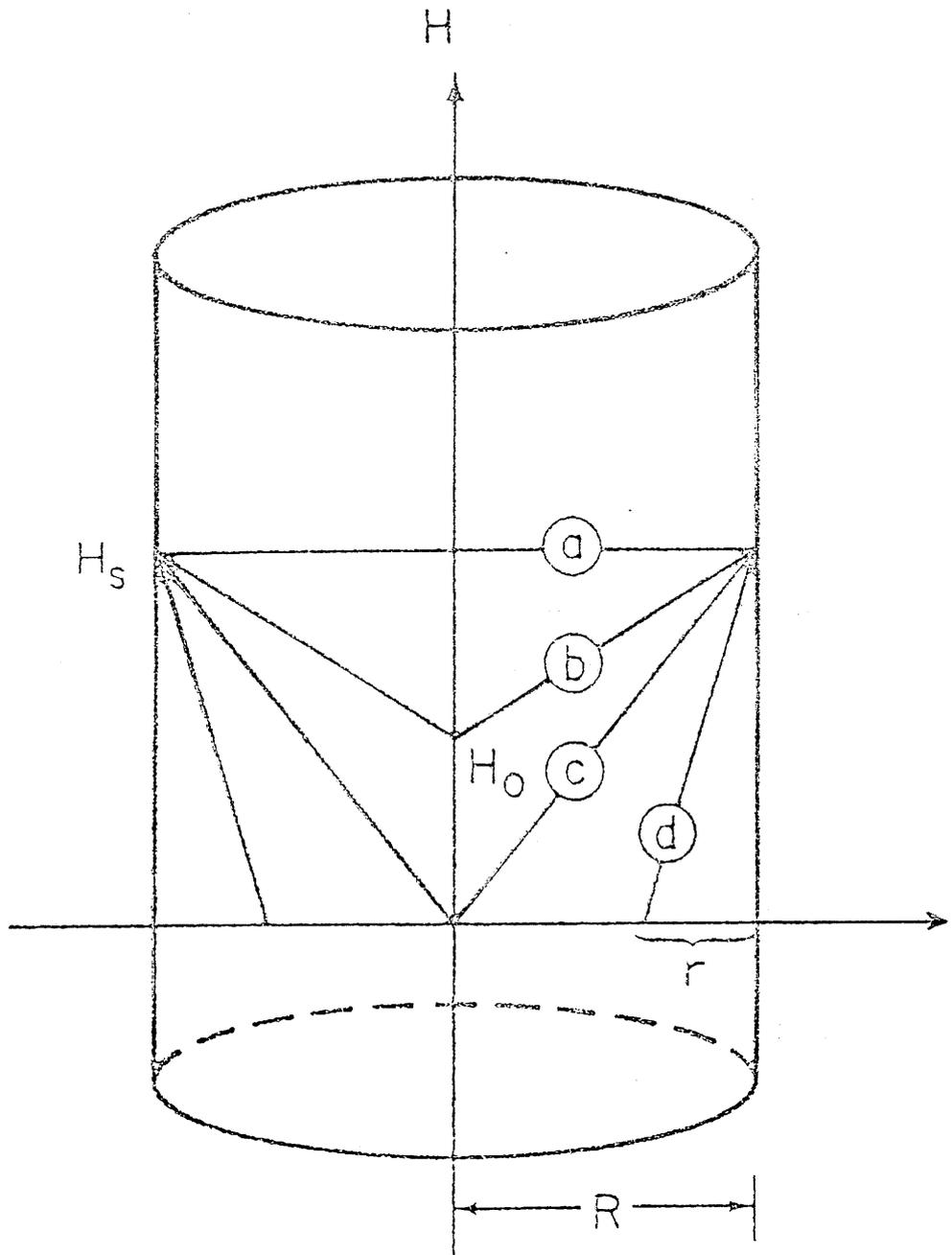


Fig. A - IV - 1 - Profil du champ magnétique H dans le matériau pour différentes températures T.

a :  $T > T_c, J_s = 0$

b :  $T_m < T < T_c, H_s > R J_s(T)$  ou  $J_s = (H_s - H_0) / R$

c :  $T = T_m, H_s = R J_s(T)$

d :  $T < T_m, H_s = r J_s(T)$

Nous avons appliqué le modèle de l'état critique aux monocristaux de YBCO afin de déterminer la densité de courant critique  $J_c$  à partir des mesures de susceptibilité alternative en champ faible. Les cristaux n'étant pas de forme cylindrique, des rayons équivalents  $R_{\parallel}$  et  $R_{\perp}$  ont été estimés à partir des relations :

$$\begin{aligned} R_{\parallel} &= (L + l) / 4 & (H \parallel \vec{c}) \\ R_{\perp} &= (l + e) / 4 & (H \perp \vec{c}) \end{aligned}$$

où  $L$ ,  $l$  et  $e$  représentent respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur du cristal.

Pour évaluer le facteur démagnétisant  $N$  du cristal, nous avons utilisé l'abaque établi par CRABTREE [12] qui donne pour des échantillons de forme cylindrique  $N$  en fonction du rapport  $h/2R$  ( $h$  étant la hauteur du cylindre et  $R$  son rayon) [Tab. 20, Fig. A-IV-2]. Cet abaque a été paramétré (Fig. A-IV-3) par une équation de la forme :

$$N = A / (1 + CY), \text{ où } Y = h / 2R$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} A = 0,98921 \\ C = 2,20014 \end{array} \right. \quad \text{pour } h / 2R \leq 2$$

$$\text{et } \left\{ \begin{array}{l} A = 1,30974 \\ C = 3,10835 \end{array} \right. \quad \text{pour } h / 2R > 2$$

lorsque  $H \parallel \vec{c}$ ,  $h = e$  et pour  $H \perp \vec{c}$ ,  $h = L$ .

Tableau 20 - Facteur de champ démagnétisant N (pour la composante longitudinale \* de  $\vec{M}$ ) d'un cylindre uniformément aimanté, de rayon R et de hauteur h.

[D'après CRABTREE (12)].

h / 2R	N	h / 2 R	N	h / 2R	N
0,0	1,000	2,0	0,181	4,0	0,0978
0,1	0,796	2,1	0,174	4,1	0,0956
0,2	0,680	2,2	0,167	4,2	0,0935
0,3	0,594	2,3	0,161	4,3	0,0914
0,4	0,528	2,4	0,155	4,4	0,0895
0,5	0,474	2,5	0,149	4,5	0,0876
0,6	0,430	2,6	0,144	4,6	0,0858
0,7	0,393	2,7	0,140	4,7	0,0841
0,8	0,361	2,8	0,135	4,8	0,0824
0,9	0,334	2,9	0,131	4,9	0,0808
1,0	0,311	3,0	0,127	5,0	0,0793
1,1	0,291	3,1	0,123	5,5	0,0723
1,2	0,273	3,2	0,120	6,0	0,0666
1,3	0,257	3,3	0,116	6,5	0,0616
1,4	0,242	3,4	0,113	7,0	0,0573
1,5	0,230	3,5	0,110	7,5	0,0536
1,6	0,218	3,6	0,107	8,0	0,0503
1,7	0,207	3,7	0,105	8,5	0,0473
1,8	0,198	3,8	0,102	9,0	0,0447
1,9	0,189	3,9	0,100	10,0	0,0403

\* Le facteur de champ démagnétisant N (pour la composante radiale de  $\vec{M}$ ) n'est pas reporté ici.

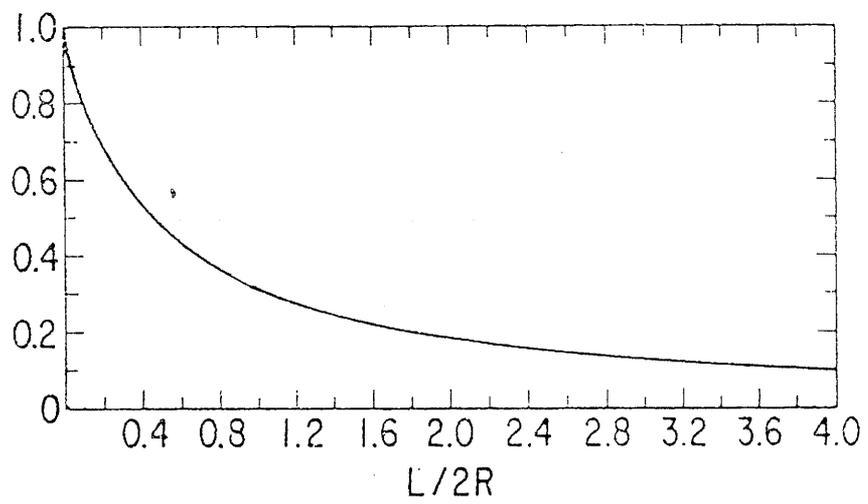


Fig. A - IV - 2 - Facteur démagnétisant  $N$  (pour la composante longitudinale de  $\vec{M}$ ) fonction du rapport hauteur sur diamètre d'un cylindre uniformément aimanté.

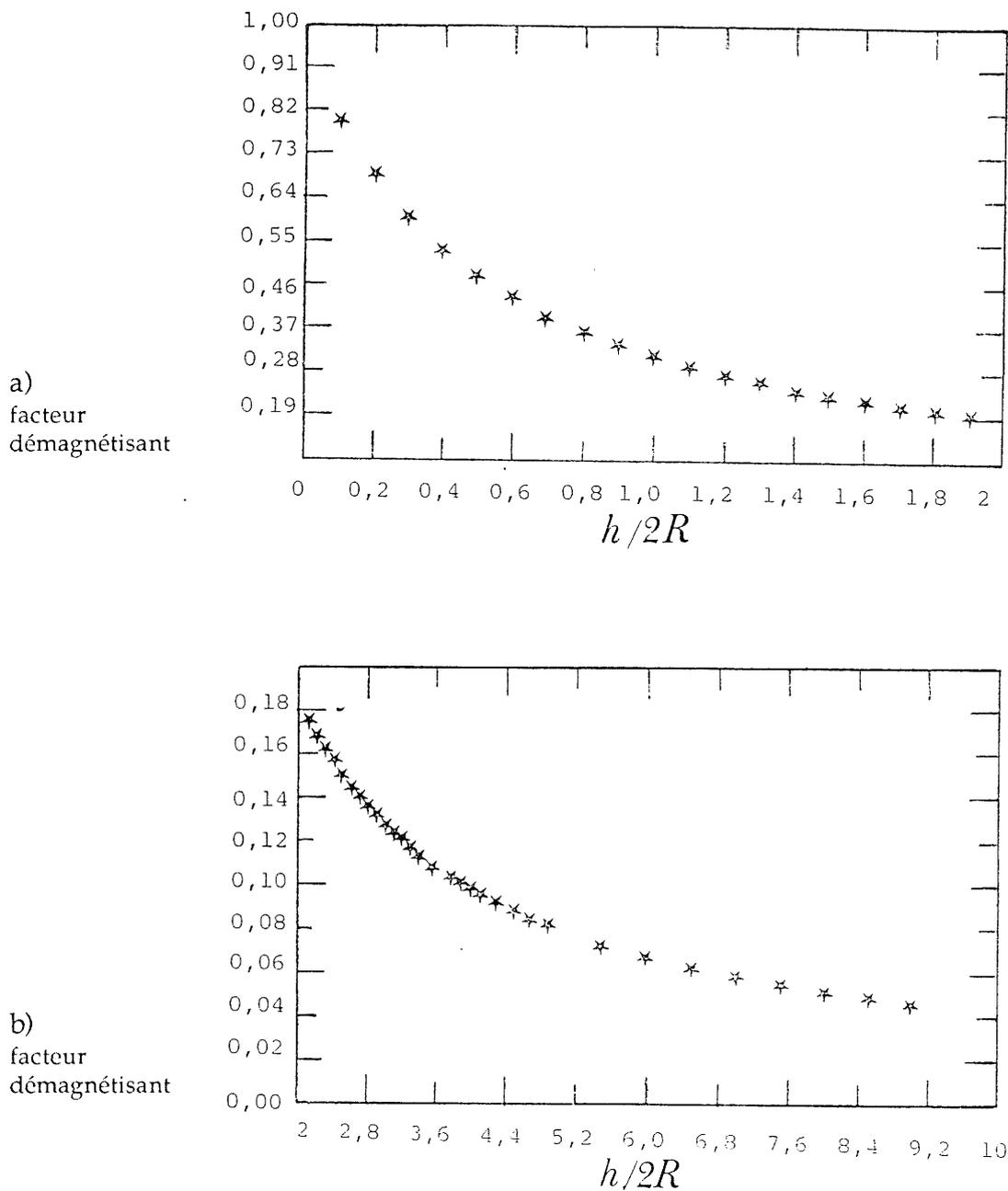


Fig. A - IV - 3 - Evaluation polynomiale du facteur démagnétisant N

$N = A / (1 + CY)$  fonction du rapport  $h / 2R$  :

$$\left. \begin{array}{l} \text{a)} \\ \text{b)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0,98921 \\ C = 2,20014 \\ A = 1,30974 \\ C = 3,10835 \end{array}$$

REFERENCES

ANNEXES

- 1 - D. ELWELL et H.J. SCHEEL,  
Crystal Growth from High-Temperatures Solutions,  
Academics Press, New-York, (1975).
- 2 - T.R. DINGER, T.K. WORTHINGTON, W.J.GALLAGHER et  
R.L. SANDSTROM,  
Phys. Rev. Lett., 58, 2687 (1987).
- 3 - H. NOEL, P. GOUGEON, J. PADIOU, J.C. LEVET, M. POTEL, O. LABORDE  
et P. MONCEAU,  
Solid State Comm. , 63, 915 (1987).
- 4 - A. ONO, H. NOZAKI et Y. ISHIZAWA,  
Jpn. J. Appl. Phys., 27, L 340 (1988).
- 5 - P. MULLER, K. ANDRES, F. GROB, H. VEITH et R. HACKL  
Physica C, 153 - 155, 421 (1988).
- 6 - P. MURUGARAJ, J. MAIER et A. RABENAU  
Solid State Comm., 71, 167 (1989).
- 7 - W. KOSSEL,  
Nachr. Göttinger Ges. Wissensch., 135 (1927) ;  
Naturwissenschaften, 18, 901 (1930).
- 8 - I.N. STRANSKI,  
Z. Physik. Chem., 136, 259 (1928).

9 - W.K. BURTON, N. CABRERA et F.C. FRANK,  
Phil. Trans. Roy. Soc. London A, 243, 299 (1951).

10 - S. SENOUSI,

"Hier le plomb à 4,2K, aujourd'hui les céramiques à 77K. Champs critiques  
et densités de courant critique dans les céramiques supraconductrices",  
p. 136, 8-22 Novembre 1989, Paris Orsay.

11 - F. GOMORY et P. LOBOTKA,

Solid State Comm., 66, 645 (1988).

12 - G.W. CRABTREE,

Phys. Rev. B, 16, 1117 (1977).

**SOMMAIRE**

---

	PAGES
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>Chapitre I</u> PRINCIPALES CARACTERISTIQUES CRISTALLO- CHIMIQUES ET STRUCTURALES DE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $0 \leq \delta \leq 1$ )..	6
<u>Chapitre II</u> CRISTALLOGENESE DE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : METHODE DE FLUX	17
II - 1 -                            CHOIX DU FLUX.....	18
II - 2 -                            CHOIX DU CREUSET.....	25
II - 3 -                            RECUPERATION DES CRISTAUX DE YBCO.....	28
II - 4 -                            TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	30
II - 4 - 1 - Fours et régulations.....	30
II - 4 - 2 - Produits de départ.....	30
II - 4 - 3 - Préparation des poudres.....	31
II - 5 -                            EXPERIENCE DE CROISSANCE DE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	34
II - 6 -                            TRAVAUX EN CROISSANCE CRISTALLINE SUR LA PHASE YBCO.....	43
<u>Chapitre III</u> CARACTERISATIONS OPTIQUES.....	46
III - 1 -                            ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES SPIRALES DE CROISSANCE.....	47
III - 2 -                            ETUDE DES DOMAINES FERROELASTIQUES.....	55
III - 3 -                            ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE ORTHORHOMBIQUE - QUADRATIQUE.....	69
<u>REFERENCES INTRODUCTION, CHAPITRES I, II, III</u> .....	72
<u>Chapitre IV -</u> CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET PHYSIQUES.....	86
IV - 1 -                            ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE, ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE ET MESURES ELECTRIQUES.....	87
IV - 1 - 1 - Techniques expérimentales.....	87
IV - 1 - 1 - 1 - Analyse radiocristallographique.....	87
IV - 1 - 1 - 2 - Analyse par microsonde électronique.....	87
IV - 1 - 1 - 3 - Mesures électriques.....	89
IV - 1 - 2 - Résultats et discussion.....	91

IV - 2 -	ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN.....	97
	IV - 2 - 1 - Techniques expérimentales .....	99
	IV - 2 - 2 - Corrélation spectre-structure.....	101
	IV - 2 - 2 - 1 - Matériau de structure orthorhombique : $\delta=0$	101
	IV - 2 - 2 - 2 - Matériau de structure quadrique : $\delta = 1$ ..	106
	IV - 2 - 2 - 3 - Matériau aux taux en oxygène interné- diaires : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	106
	IV - 2 - 2 - 4 - Discussion.....	110
	IV - 2 - 3 - Spectres bi et multiphonons de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $\delta = 0,9$ )	111
	IV - 2 - 4 - Taux en oxygène dans les cristaux.....	112
	IV - 2 - 4 - 1 - Effets du recuit à l'air sur céramique et sur cristaux.....	112
	IV - 2 - 4 - 2 - Effets du recuit des monocristaux sous oxygène.....	115
	IV - 2 - 4 - 3 - Surface et coeur .....	115
	IV - 2 - 5 - Conclusion .....	117
IV - 3 -	ETUDES MAGNETIQUES.....	120
	IV - 3 - 1 - Etude au magnétomètre à extraction .....	120
	IV - 3 - 1 - 1 - Champ démagnétisant, Facteur démagnétisant .....	122
	IV - 3 - 1 - 2 - Mesures magnétiques en champ continu .	123
	IV - 3 - 1 - 3 - Résultats et discussion .....	124
	IV - 3 - 2 - Etude par susceptibilité alternative en champ faible	128
	IV - 3 - 2 - 1 - Etudes expérimentales.....	129
	IV - 3 - 2 - 2 - Equipements de mesures.....	129
	IV - 3 - 2 - 3 - Résultats expérimentaux .....	132
	IV - 3 - 2 - 4 - Discussion.....	133
	IV - 3 - 3 - Conclusion .....	152
	<u>REFERENCES CHAPITRE IV</u> .....	154
<u>Chapitre V</u>	<u>DEGRADATION AU COURS DU TEMPS</u> .....	161
V - 1 -	RAPPEL SUR LA DEGRADATION DES CERAMIQUES DE YBCO162	
V - 2 -	ETUDE DE LA DEGRADATION SUR MONOCRISTAL.....	164
	V - 2 - 1 - Etude en microscopie électronique à balayage.....	164
	V - 2 - 2 - Etude par spectroscopie Auger .....	166
	V - 2 - 3 - Etude par spectroscopie Raman.....	172
	V - 2 - 4 - Etude par spectroscopie de photoélectrons X.....	172
	V - 2 - 4 - 1 - Energie de liaison du niveau Y3d.....	178
	V - 2 - 4 - 2 - Energie de liaison du niveau Ba3d.....	178
	V - 2 - 4 - 3 - Energie de liaison du niveau Cu2p .....	179
	V - 2 - 4 - 4 - Energie de liaison du niveau O1s .....	179
	V - 2 - 4 - 5 - Discussion .....	179
V - 3 -	CONCLUSION .....	180
	<u>REFERENCES CHAPITRE V</u> .....	182

<u>Chapitre VI</u>	DISCUSSION ET PERSPECTIVE DE DEVELOPPEMENT .....	185
<u>REFERENCES CHAPITRE VI</u>	.....	191
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	.....	194
<u>ANNEXE I</u>	METHODE DE FLUX : MODE DE CRISTALLISATION.....	198
<u>ANNEXE II</u>	TRAVAUX EN CROISSANCE CRISTALLINE SUR LA PHASE YBCO .....	202
<u>ANNEXE III</u>	CROISSANCE CRISTALLINE PAR GERMINATION BIDI- MENSIONNELLE ET PAR DISLOCATION-VIS .....	208
<u>ANNEXE IV</u>	MODELE DE L'ETAT CRITIQUE (MODELE DE BEAN).....	220
<u>REFERENCES ANNEXES</u>	.....	228
<u>LEGENDE DES FIGURES</u>	.....	235
<u>LISTE DES TABELAUX</u>	.....	246

LEGENDE DES FIGURES

CHAPITRE I

	page
Fig. 1 - Evolution des paramètres cristallins avec le taux en oxygène $\delta$ . [d'après CAVA (7)].	9
Fig. 2 - Evolution de la température de transition critique T avec le taux en oxygène $\delta$ .	11
Fig. 3 - Structure du composé orthorhombique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .	12
Fig. 4 - Structure du composé quadratique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .	12
Fig. 5 - Eléments de basse dimensionnalité de la structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [d'après HOLTZBERG et FEILD (33)].	16
Fig. 6 - Diagramme de phase pseudo-ternaire $\text{BaO} - \text{YO}_{1,5} - \text{CuO}_x$ établi à $950^\circ\text{C}$ [d'après ROTH et al (36)]. ( $\text{B}_2\text{Y}_3 : \text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , $\text{BY}_2\text{C} : \text{BaY}_2\text{CuO}_5$ ).	20
Fig. 7 - Diagramme de phase $\text{BaO} - \text{YO}_{1,5} - \text{CuO}_x$ avec la représentation des diagrammes pseudo-binaires correspondants selon ROTH [36] et NEVRIVA [37]. (la zone hachurée est la zone étudiée pour la croissance cristalline).	21
Fig. 8 - Coupe du diagramme $\text{BaO} - \text{YO}_{1,5} - \text{CuO}_x$ Droite de composition $a_1 - a_2$ de la figure 6). ( $\text{B}_2\text{YC}_3 : \text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , $\text{BY}_2\text{C} : \text{BaY}_2\text{CuO}_5$ , $\text{B}_3\text{Y}_4 : \text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ , $\text{BC} : \text{BaCuO}_2$ )	22
Fig. 9 - Coupe du diagramme $\text{BaO} - \text{YO}_{1,5} - \text{CuO}_x$ (droite de composition $c_1 - c_2$ de la figure 6). ( $\text{B}_4\text{Y}_2 : \text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ , $1 : 2 : 1 - \text{BY}_2\text{C}$ , $2 : 1 : 3 - \text{B}_2\text{YC}_3$ ).	22

- Fig. 10 - Coupe du diagramme BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub>  
(droite de composition b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub> de la figure 6). 23
- Fig. 11 - Diagramme pseudo-ternaire BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub> et zone  
primaire de cristallisation de la phase YBCO (notée 2 : 1 : 3)  
(1 : 2 : 1 - BY<sub>2</sub>C, 2 : 1 : 3 - B<sub>2</sub>YC<sub>3</sub>, 4 : 1 : 2 : - Ba<sub>4</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)  
[d'après ROTH (36)]. 23
- Fig. 12 - Diagramme de la phase pseudo-ternaire établi à 950° à l'air.  
(S - YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, D - BaCuO<sub>2</sub>, G - Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, T - CuO, E -  
Eutectique ternaire, L - liquide). [d'après NEVRIVA et al (37)]. 24
- Fig. 13 - Diagramme de phase BaO - YO<sub>1,5</sub> - CuO<sub>x</sub> calculé à T = 975°C  
[d'après B.J. LEE et al (38)]. 24
- Fig. 14 - Diagramme de phase Cu-O en fonction de la température et de  
la pression partielle d'oxygène (d'après Schmidt-Whitley [42]).  
G : gaz - L : liquide 26
- Fig. 15 - Schéma de principe du dispositif de croissance. 29
- Fig. 16 - Creuset récepteur montrant les cristaux YBCO et le flux solidifié  
(expérience 192). 29
- Fig. 17 - Spectre de diffraction X du composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. 32
- Fig. 18 - Spectre de diffraction X du composé BaCuO<sub>2</sub>. 33
- Fig. 19 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 183 (1 carreau = 1mm). 39
- Fig. 20 - Cristaux Bruts de croissance,  
expérience 29 (1 carreau = 1mm). 39
- Fig. 21 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 24 (1 carreau = 1mm). 40

- Fig. 22 - Cristaux bruts de croissance,  
expérience 192 (1 carreau = 1 mm). 40
- Fig. 23 - Cristal brut de croissance,  
expérience 870. 41
- Fig. 24 - Cristal brut de croissance,  
expérience 870. 41
- Fig. 25 - Cristaux de CuO (1 carreau = 1mm). 44
- Fig. 26 a - Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée ré-  
fléchie montrant 3 spirales de croissance isolées régulières). 48
- Fig. 26 b - Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée  
réfléchie) montrant une succession de spirales coopératives  
à partir d'une chaîne de dislocations vis. 48
- Fig. 27 a - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant  
l'interpénétration de deux spirales de sens opposé à partir de  
deux dislocations de signes contraires. 49
- Fig. 27 b - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant  
un ensemble de spirales de croissance de mêmes  
sens prenant naissance sur plusieurs dislocations de mêmes  
signes. 49
- Fig. 28 - Structure du composé quadratique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  
avec indication des deux directions "PBC". 51
- Fig. 29 - Spirales de croissance vues en microscopie électronique  
à balayage. 52
- Fig.30 - Cristal YBCO montrant les plans (001), (100) et (010). 54
- Fig. 31 - Cristal YBCO montrant les plans (001) et (013). 54

- Fig. 32 - Structure en domaines, face (001) de cristaux de YBCO  
a) Cristal contenant une large zone monodomaine associée à des zones à forte densité de domaines.  
b) Cristal présentant des domaines à 90°. 57
- Fig. 33 - Structure en domaines de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  face (001) pour quatre orientations du cristal à 90°, nicols croisés  $\parallel$  et  $\perp$  aux directions [110] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . 58
- Fig. 33 - Structure en domaines de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  face (001) pour quatre orientations du cristal à 90°, nicols croisés  $\parallel$  et  $\perp$  aux directions [110] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . 59
- Fig. 34 - Micrographies (microscopie optique en lumière polarisée réfléchie) montrant la continuité de la structure en domaine sur les deux faces opposées (001) d'un cristal YBCO. 60
- Fig. 35 a - Dénombrement des quatre types de domaines et angle de raccordement entre les domaines orientés parallèlement ( $\alpha = 90^\circ - 2 \arctg(a/b)$ ) [d'après SCHMID (82)]. 61
- Fig. 35 b - Représentation des différents types de parois. Parois permises entre domaines de même orientation et parois frustrées (incompatibilité d'orientation des deux réseaux de part et d'autre de la paroi) [d'après SCHMID (82)]. 61
- Fig. 36 - Diagrammes de précession de rayon X montrant un quadruplement des taches du réseau réciproque [d'après SCHMID (82)]. 62
- Fig. 37 - Représentation schématique des "puzzle domains" séparés par des parois frustrées [d'après SCHMID (82)]. 62
- Fig. 38 - "Puzzle domains" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie (nicols légèrement décroisés  $\parallel$  et  $\perp$  à [100] et [010]). 64
- Fig. 39 - "Puzzle domains" mis en évidence en microscopie optique en

- lumière polarisée réfléchi (nicols légèrement décroisés // et  $\perp$  à [100] et [010]). 65
- Fig. 40 - "Puzzle domains" et "lamelles de domaines" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchi en utilisant un objectif à immersion d'huile. 66
- Fig. 40 - "Puzzle domains" et "lamelles de domaines" mis en évidence en microscopie optique en lumière polarisée réfléchi en utilisant un objectif à immersion d'huile. 67
- Fig. 41 - Différents types de polyèdres de coordination du cuivre à la paroi de domaines (P.D.) [d'après RAVEAU (90)]. 70
- Fig. 42 - Micrographies obtenues en microscopie optique en lumière polarisée réfléchi (face (001) d'un cristal YBCO) sous courant d'oxygène. 71
- Chapitre IV
- Fig. 43 - Contacts électriques sur un monocristal de YBCO 90
- Fig. 44 a - Variation thermique de la résistance électrique mesurée perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$  des monocristaux de YBCO bruts de croissance. 94
- Fig. 44 b - Variation thermique de la résistance électrique mesurée perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$  d'un monocristal de YBCO brut de croissance et recuit sous oxygène ● . 95
- Fig. 45 - Représentation schématique du spectromètre micro-Raman muni d'une détection multicanale. 100
- Fig. 46 - Spectre Raman de CuO, Cu<sub>2</sub>O et BaCuO<sub>2</sub>. 102

- Fig. 47 - Spectre Raman de  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Y_2BaCuO_5$  et  $Y_2Cu_2O_5$ .  
[d'après MASCARENHAS (5)]. 103
- Fig. 48 - Spectre Raman polarisé d'un monocristal de  
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0,1$ ). 104
- Fig. 49 - Spectre Raman polarisé d'un monocristal de  
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 1$ ). 107
- Fig. 50 - Evolution de la longueur de liaison Cu(2) - O(1) avec le taux  
en oxygène  $\delta$  [d'après CAVA (7), chapitre I]. 108
- Fig. 51 - Spectre Raman polarisé d'un monocristal de  
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0,40$ ). 109
- Fig. 52 - Spectre Raman polarisé d'un monocristal de  
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0,90$ ). 113
- Fig. 53 - Spectre Raman polarisé d'une céramique de  
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0$ ), recuite à l'air. 114
- Fig. 54 - Spectre Raman polarisé de deux cristaux de  
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  bruts de croissance.  
(a) :  $\delta = 0,32$   
(b) :  $\delta = 0,20$  116
- Fig. 55 - Mise en évidence d'un gradient de concentration en oxygène  
entre la surface et le coeur d'un cristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  brut  
de croissance.  
(a) :  $\delta = 0,17$   
(b) :  $\delta = 0,37$  118
- Fig. 56 - Mise en évidence d'un gradient de concentration en oxygène  
entre la surface et le coeur d'un cristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  recuit  
sous oxygène.  
(a) :  $\delta = 0,10$   
(b) :  $\delta = 0,17$  119

- Fig. 57 - Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type I.  
En dessus de  $H_C$ , le champ magnétique appliqué  $H$  ne pénètre pas l'échantillon :  $B = 0$  ou  $M = H/4\pi$ , ( $B = H + 4\pi M$  en unité CGS). 121
- Fig. 58 - Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II.  
En dessous de  $H_{C1}$ , le comportement est le même que dans le cas de type I. Entre  $H_{C1}$  et  $H_{C2}$ ,  $M$  décroît lentement vers 0 : l'échantillon est dans l'état mixte. 121
- Fig. 59 - Aimantation de monocristaux de YBCO en fonction du champ magnétique.  
(a) : cristal I  
(b) : cristal II 125
- Fig. 60 - Effet Meissner et (ou) effet d'écran de monocristaux de YBCO.  
(Champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe  $c$ ).  
(a) : cristal I  
(b) : cristal II 126
- Fig. 61 - Représentation synoptique du système de mesures (BRATISLAVA). 130
- Fig. 62 - Cellule de mesure. 130
- Fig. 63 - Schéma de principe du système de mesure (L.C.S.). 130
- Fig. 64 - Cellule de mesure. 130
- Fig. 65 - Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative d'un monocristal  $YBa_2Cu_3O_{6,80}$  brut de croissance pour différentes amplitudes  $h_{ac}$  du champ excitateur  $H_{exc}$  :  
1 : 0,5 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT.  
( $f = 333$  Hz,  $H_{dc} = 0$ ,  $H_{exc} // c$ ). (L.C.S.). 134

Fig. 66 - Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative de monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  :

- a :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : brut de croissance, expérience 369 ;
- b :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : brut de croissance, expérience 99 ;
- c :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ : recuit sous oxygène (issu de a) ;
- d :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ : recuit sous oxygène (issu de b) ;

( $H_{dc} = 0$ ,  $H_{exc} // c$ ) (BRATISLAVA). 135

Fig. 67 - Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative de monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour différentes amplitudes  $h_{ac}$  du champ exciteur  $H_{exc}$  :

1 : 0,05 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT.

- a :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  brut de croissance, expérience 390 ;
- b :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance, expérience 189 ;
- c :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène, (issu de a) ;
- d :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène, (issu de b) ;

( $f = 333 \text{ Hz}$ ,  $H_{dc} = 0$ ,  $H_{exc} // c$ ). (L.C.S.). 136

Fig. 68 - Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène pour différentes fréquences  $f$  du champ exciteur :

1 : 50 KHz ; 2 : 10 KHz ; 3 : KHz ; 4 : 12,3 Hz.

( $H_{exc} // c$  ;  $h_{ac} = 1 \text{ mT}$  ;  $H_{dc} = 0$ ). 142

Fig. 69 - Evolution thermique de la densité de courants critiques de monocristaux  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bruts de croissance  $\square$  et recuits sous oxygène  $\star$ :

- a : YBCO 99 ;
- b : YBCO 189 ;
- c : YBCO 369 et 99.

143

Fig. 70 - Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour différentes amplitudes  $h_{ac}$  du champ exciteur  $H_{exc}$  :

1 : 0,05 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT ; 5 : 1,5 mT.

a :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance, expérience 189 ;  
b : idem  
c :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène (issu de a) ;  
d :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène (issu de b).  
( $f = 333 \text{ Hz}$ ,  $H_{\text{dc}} = 0$ ). (L.C.S.). 145

Fig. 71 - Mise en évidence sur la partie réelle de la susceptibilité complexe de l'anisotropie de la température de début de transition d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance pour différentes amplitudes  $h_{\text{ac}}$  du champ exciteur  $H_{\text{exc}}$ . :  
1 : 0,1 mT ; 2 : 0,5 mT ; 3 : 1 mT. (L.C.S.). 146

Fig. 72 - Evolution thermique de la densité de courants critiques d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$  brut de croissance (a) et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène (b).  
1 :  $H_{\text{exc}} \parallel c$   
2 :  $H_{\text{exc}} \perp c$  149

Fig. 73 - Evolution thermique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$  recuit sous oxygène pour différentes amplitudes  $h_{\text{ac}}$  du champ exciteur  $H_{\text{exc}}$ . :  
1 : 0,01 mT ; 2 : 0,1 mT ; 3 : 0,5 mT ; 4 : 1 mT ; 5 : 5 mT.  
a et b :  $H_{\text{dc}} = 0$  ; c et d :  $H_{\text{dc}} = 100 \text{ mT}$  (BRATISLAVA). 151

## Chapitre V

Fig. 74 - Spectres de diffraction X d'une poudre de YBCO :  
a) fraîchement préparée,  
b) laissée à l'air pendant 10 mois. 163

Fig. 75 a - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant la présence d'impuretés aux gradins des spirales de croissance. 165

Fig. 75 b - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant

- le développement de la dégradation sur les gradins des spirales de croissance. 165
- Fig. 76 a - Micrographie (microscopie électronique à balayage) révélant la dégradation d'un cristal de YBCO. 167
- Fig. 76 b - Micrographie (microscopie électronique à balayage) montrant les fissures résultant de la dégradation d'un cristal de YBCO. 167
- Fig. 77 - Spectres Auger d'un cristal de YBCO :  
a) fraîchement préparé,  
b) laissé à l'air pendant 6 mois. 168
- Fig. 78 - Profil Auger d'un cristal de YBCO laissé à l'air pendant 6 mois. 170
- Fig. 79 - a) Couche de pollution sur un cristal de YBCO,  
b) Couche de  $\text{BaCO}_3$  sur la surface d'un cristal de YBCO. 171
- Fig. 80 - Spectre Raman :  
a) cristal dégradé,  
b)  $\text{BaCO}_3$ . 173
- Fig. 81 - Spectre YPS d'un cristal de YBCO laissé à l'air. 174
- Fig. 82 - Spectres XPS d'un cristal de YBCO fraîchement préparé :  
a) niveau Y3d,  
b) niveau Ba3d. 175
- Fig. 83 - Spectre XPS d'un cristal de YBCO fraîchement préparé :  
a) niveau Cu2p,  
b) niveau O1s. 176

### Annexes

- Fig. A-I-1 - Diagramme d'état soluté-solvant. 201

- Fig. A-III-1 - (a) : face singulière parfaite,  
(b) : processus de croissance cristalline en solution.  
[d'après ELWELL (1)] 210
- Fig. A-III-2 - Energie d'activation de germination bidimensionnelle  
en phase homogène en fonction du rayon  $r$  du germe. 214
- Fig. A-III-3 - Variation de la vitesse de nucléation en phase homogène  
en fonction de la sursaturation. 215
- Fig. A-III-4 - Trains de gradins équidistants sur une face. 217
- Fig. A-III-5 - Développement en spirale d'un gradin produit par  
l'intersection d'une dislocation-vis avec la surface d'un  
cristal. [d'après FRANCK (9)]. 217
- Fig. A-III-6 - (a) : modèle de croissance d'une face  $F$ ,  
(b) : dislocation-vis. 219
- Fig. A-IV-1 - Profil du champ magnétique  $H$  dans le matériau pour  
différentes températures  $T$ .  
a :  $T > T_C, J_S = 0$   
b :  $T_m < T < T_C, H_S > R J_S(T)$  ou  $J_S = (H_S - H_0) / R$   
c :  $T = T_m, H_S = R J_S(T)$   
d :  $T < T_m, H_S = r J_S(T)$  223
- Fig. A-IV-2 - Facteur démagnétisant  $N$  (pour la composante longitu-  
dinale de  $M$ ) fonction du rapport hauteur sur  
diamètre d'un cylindre uniformément aimanté. 226
- Fig. A-IV-3 - Evaluation polynomiale du facteur démagnétisant  
 $N$  ( $N = A / (1 + CY)$ ) fonction du rapport  $h / 2R$  :  
a)  $\begin{cases} A = 0,98921 \\ B = 2,20014 \end{cases}$   
b)  $\begin{cases} A = 1,30974 \\ B = 3,10835 \end{cases}$  227

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

	page
Tableau 1 - Paramètres cristallographiques des phases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ déterminés par diffraction de neutrons sur poudre. [d'après TORARDI (9)].	8
Tableau 2 - Distances interatomiques (Å) dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . [d'après TORARDI (9)].	15

CHAPITRE II

Tableau 3 - Comparaison des diverses compositions choisies pour la croissance des monocristaux de YBCO.	35
Tableau 4 - Conditions optimales de croissance de YBCO.	37
Tableau 5 - Dimensions approchées de 12 cristaux de l'expérience 149 (données par ordre croissant de leurs épaisseurs).	42

CHAPITRE III

Tableau 6 - Variation de la température de la transition orthorhombique-quadratique de YBCO, en fonction de la pression partielle d'oxygène.	70
--	----

CHAPITRE IV

Tableau 7 - Caractéristiques cristallographique, physico-chimique et électrique de monocristaux de YBCO.	92
Tableau 8 - Dénombrement des modes de vibration pour les deux compositions $\delta = 0$ et $\delta = 1$ [d'après BURNS (6)].	105
Tableau 9 - Volume supraconducteur de monocristaux de YBCO.	128
Tableau 10 - Différences essentielles entre les deux susceptomètres utilisés pour les mesures de susceptibilité alternative.	129
Tableau 11 - Caractéristiques physiques des différents cristaux étudiés en susceptibilité alternative. ( $h_{ac} = 0,05$ mT, $H_{dc} = 0$ ).	132
Tableau 12 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ brut de croissance et $YBa_2Cu_3O_{6,90}$ recuit sous oxygène. (expérience 99 ; $H_{exc} \parallel c$ ; $H_{dc} = 0$ ).	140
Tableau 13 - Densités de courant critique mesurées sur des monocristaux $YBa_2Cu_3O_{6,90}$ recuits sous oxygène. ( $H_{exc} \parallel c$ ; $H_{dc} = 0$ ).	140
Tableau 14 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal $YBa_2Cu_3O_{6,68}$ brut de croissance et $YBa_2Cu_3O_{6,90}$ recuit sous oxygène. ( $H_{exc} \parallel c$ ; $H_{dc} = 0$ ).	141
Tableau 15 - Premiers champs critiques mesurés sur des monocristaux $YBa_2Cu_3O_{6,90}$ recuits sous oxygène. ( $H_{exc} \parallel c$ ; $H_{dc} = 0$ ).	141
Tableau 16 - Anisotropie de la température de début de transition d'un	

monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$ brut de croissance.	147
Tableau 17 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,68}$ brut de croissance. ( $H_{\text{exc.}} \parallel c$ ou $\perp c$ ; $H_{\text{dc}} = 0$ ).	148
Tableau 18 - Densités de courant critique mesurées sur un monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,90}$ recuit sous oxygène. ( $H_{\text{exc.}} \parallel c$ ou $\perp c$ ; $H_{\text{dc}} = 0$ ).	148

## CHAPITRE V

Tableau 19 - Energies de liaison des différents niveaux électroniques d'un cristal de YBCO laissé à l'air et des oxydes et carbonate correspondants.	177
--	-----

## ANNEXE IV

Tableau 20 - Facteur de champ démagnétisant N (pour la composante longitudinale de M) d'un cylindre uniformément aimanté, de rayon R et de hauteur h. [d'après CRABTREE (12)].	225
---	-----



Vu et approuvé  
TALENCE le,

Le Président de l'Université  
de BORDEAUX I