UNIVERSITÉ DE METZ NORTHEASTERN UNIVERSITY

DISSERTATION

Presented at

University of Metz and Northeastern University

GRIRA Sarra

To obtain the doctor's degree of
University of Metz and Northeastern University

SPECIAL FIELD: Materials Science
OPTION: Physics

Microstructure, texture and superconductive properties of High Temperature Superconducting "HTS" oxides : YBCO thin films and bulk NBCO and YBCO

Defence on January 20th, 2009 in China (Northeastern University, Shenyang)

Xiang ZHAO	Northeastern University, Shenyang China	Reviewer
Guenter BORCHARDT	Technishe Universität Clausthal, Germany	Reviewer
Yang QI	Northeastern University, Shenyang China	Reviewer
Claude ESLING	Université de Metz, France	Jury member
Liang ZUO	Northeastern University, Shenyang China	Jury member
Nabila MALOUFI	Université de Metz, France	Jury member
Gerhard HOFER	Siemens KWU, Erlangen Germany	Jury member

CONTENTS

CHAPTER 1: INTRODUCTION **2**

Introduction **2**

1. Généralités sur les supraconducteurs de type I et II 2
2. Théories de la supraconductivité 11
   - 2.1. Effet Meissner 11
   - 2.2. La théorie de London 12
   - 2.3. La théorie Ginzburg et Landau 14
   - 2.4. La théorie Bardeen- Cooper – Schrieffer (BCS) 15
3. Les composés $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 16
   - 3.1. Structure cristallographique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 17
     - 3.1.1. Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 17
     - 3.1.2. Le composé $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 20
   - 3.2. Elaboration des matériaux supraconducteurs 22
     - 3.2.1. Diagramme de phase 23
     - 3.2.2. Les différentes techniques d'élaboration 25
4. Les techniques de caractérisation 41
   - 4.1. Diffraction RX 42
     - 4.1.1. Les figures de pôle 42
     - 4.1.2. Géométrie particulière en Incidence Réduite (IR) 44
     - 4.1.3. Corrections des figures de pôles 45
   - 4.2. Mesure d'orientations individuelles par EBSD à l'aide du MEB 47
     - 4.2.1. Obtention de diagrammes de kikuchi 47
     - 4.2.2. Paramètres de l'indexation 48
     - 4.2.3. Système d'acquisition des cartographies d'orientation 49
     - 4.2.4. Traitement des données 50
   - 4.3. Mesures magnétiques 50
     - 4.3.1. Transport électrique 51
     - 4.3.2. Transport magnétique 53

Références bibliographiques du chapitre 1 59

CHAPTER 2 : Microstructure, texture and epitaxial relationship of thin film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$/ CeO_2 /saphire using EBSD and XRD **64**

Introduction **65**

Microstructure, texture and epitaxial relationship of thin film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /CeO_2 /saphire using EBSD and XRD 66

1. Introduction 67
2. Experimental procedure 68
3. Results and Discussion 70
4. Summary 78

References 80

CHAPTER 3: Melt-textured process under low oxygen partial pressure of silver doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks samples **82**

Introduction **83**

Influence of silver doping on the microstructure and critical current density of melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks under low oxygen partial pressure. 84

1. Introduction 85
2. Experimental procedure 86
3. Results and Discussion 88
4. Conclusion 100

References 101

CHAPTER 4: NBCO zone-melting and magnetic melting process **103**

Introduction **104**

Texture investigation of bulk, zone-melted NBCO superconductors using an EBSD technique.... 105

1. Introduction 105
2. Experiments 106
3. Results and discussion 107
4. Conclusion 109

References 110

Influence of oxygenation method on the microstructure and crystallographic texture of zone melted $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 111

1. Introduction 112
2. Experimental 112
3. Results and discussion 114
4. Conclusion 126

References: 128

Magnetic melting process and texture analysis of NdBa2Cu3O7-δ bulks post-oxygenated under low oxygen partial pressure. 130

1. Introduction 131
2. Experimental 131
3. Results and discussion 133
4. Conclusion 137

References: 138

CHAPTER 5: CONCLUSION **139**

1. Thin film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /CeO_2/saphire 140
2. Melt-textured process under low oxygen partial pressure of silver doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks samples 140
3. Zone-melted NBCO oxygenated in-situ and ex-situ 141
4. Magnetic melting process of NBCO post-oxygenated 141

CHAPTER 1 :

INTRODUCTION

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu général sur la supraconductivité ainsi que de présenter les notions principales des matériaux étudiés qui seront mises à profit ultérieurement pour la caractérisation et l'interprétation des résultats. Dans un premier temps, nous rappelons les propriétés générales des matériaux supraconducteurs ainsi que les théories qui se sont succédé pour interpréter le phénomène de la supraconductivité. Dans un second temps, nous présentons tout d'abord la structure cristalline des deux matériaux étudiés au cours de cette thèse ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), puis nous décrirons leur élaboration en développant les différents procédés de fabrication. Et enfin, les différentes techniques employées pour la caractérisation.

1. Généralités sur les supraconducteurs de type I et II

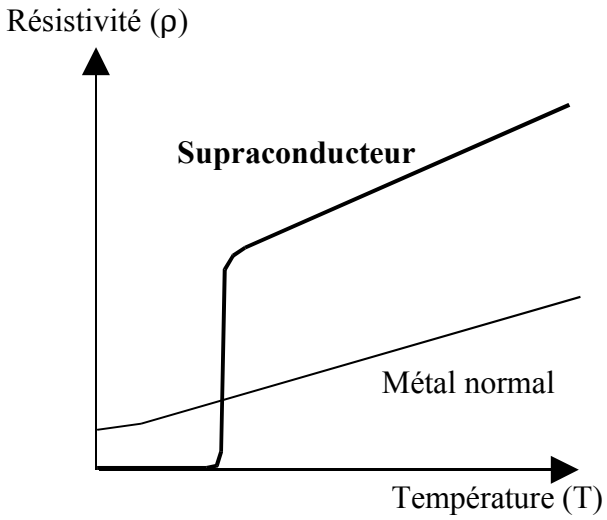


Figure 1 : Allure des résistivités d'un supraconducteur et d'un métal normal en fonction de la température.

Le terme supraconductivité vient de la propriété que possèdent certains matériaux à présenter une résistivité non mesurable ($<10^{-25}$ Ω.m). Il a été proposé par Kamerlingh Onnes [1] en 1911 quand il observa que pour certains matériaux la résistance non seulement diminuait avec la température, mais présentait également une baisse soudaine à une certaine température critique notée Tc (figure1). Il appela cet état un état supraconducteur en opposition à un état normal.

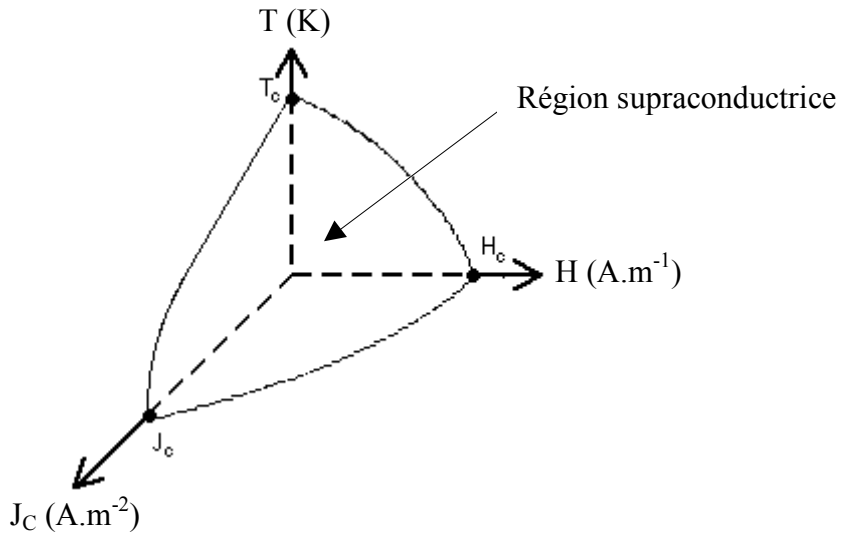


Figure 2 : Représentation de la surface critique de l'espace (J, H, T)

Peu de temps après, il constata que l'application d'un champ magnétique de quelques centaines d'oersteds (≈ 10^5 A.m^{-1}) provoquait la disparition de la supraconductivité d'un échantillon de mercure. Il en était de même s'il tentait de faire passer un courant important dans l'échantillon. Ainsi apparaissaient déjà les trois paramètres fondamentaux gouvernant la supraconductivité : la température T, le champ magnétique H et la densité de courant électrique J. On sait maintenant qu'on peut définir l'état supraconducteur non dissipatif limité par trois grandeurs, appelées grandeurs critiques, au-delà desquelles le matériau passe dans un état fortement dissipatif. La perte de l'état non dissipatif intervient lorsque le triplet [densité de courant (J) - température (T) - champ magnétique (H)] traverse une surface critique définie figure 2. L'intersection de cette surface avec les différents axes permet de définir les grandeurs critiques J_c, T_c et H_c au-delà desquelles les pertes apparaissent en régime continu dans les matériaux supraconducteurs HTc. Le domaine [J_c, T_c, H_c] dépend souvent des conditions d'élaboration du matériau et de nombreux groupes de recherche s'efforcent de l'élargir.

Pendant longtemps, la température critique T_c des supraconducteurs connus a été limitée aux basses températures (inférieures à 30 K). Jusqu'en 1986, le record de T_c était détenu par l'alliage Nb_3Ge avec une température critique voisine de 23 K. Cette année là, la découverte des oxydes supraconducteurs ($La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$, T_c = 35 K) par J. G. Bednorz and K.A. Müller [2] a relancé la recherche sur les matériaux supraconducteurs, et un grand nombre de composés avec des températures critiques avoisinant, ou dépassant, 100 K sont maintenant disponibles. A titre d'exemple, parmi les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle, on peut

citer $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ découvert par Wu et al [3] en 1987, avec $\delta \approx 0.07$ $T_c = 92$ K, ainsi que $BiSr_2Ca_2Cu_3O_7$ dont la température critique peut atteindre 110 K, ou encore $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ pour lequel T_c est de l'ordre de 125 K, et enfin $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$ avec $T_c = 136$ K (figure 3).

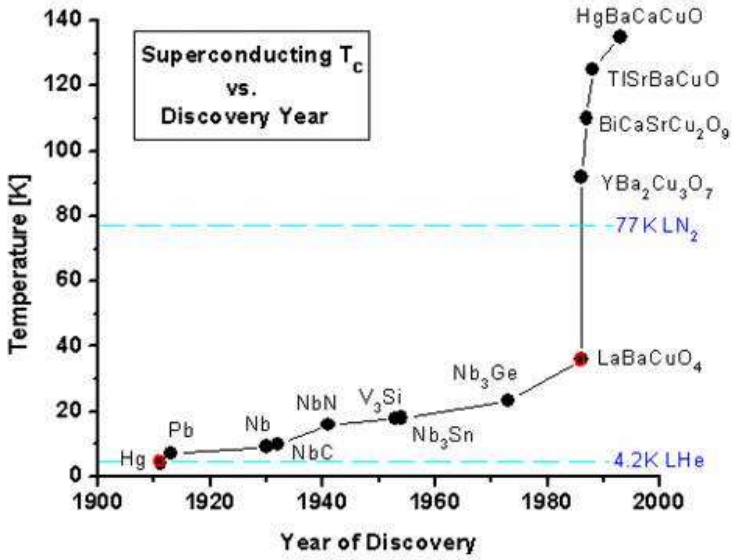


Figure 3 : Représentation de la température critique en fonction de l'année de découverte des matériaux supraconducteurs.

Un autre évènement important fut découverte en 1933 par H. Meissner et R. Ochsenfeld du diamagnétisme des corps supraconducteurs. Ces chercheurs montrèrent qu'un supraconducteur plongé dans un champ magnétique expulse le flux magnétique, sauf dans une fine couche superficielle appelé longueur de pénétration de London notée λ_L découverte en 1935 par les frères London [4,5], sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir. Cette propriété, qu'on appelle généralement « effet Meissner », s'avérera rapidement être une caractéristique fondamentale de l'état supraconducteur que l'on définira dans la partie 2.1.
En s'appuyant sur les différentes observations des frères London, en 1950 Ginzburg et Landau [6] établirent une théorie plus complète ou ils définirent une longueur caractéristique appelée longueur de cohérence ξ, qui correspond à l'épaisseur sur laquelle disparaît progressivement la supraconductivité au voisinage d'une surface, ou d'une interface avec un matériau non supraconducteur. Ils définirent le ratio $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ appelé constante de Ginzburg et Landau qui permettait de classer les supraconducteurs en deux catégories dont les comportements magnétiques sont très différents :

si $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ le supraconducteur est de type I.

si $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ le supraconducteur est de type II.

Les supraconducteurs de type I ($\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$) sont principalement des métaux purs comme le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'indium (In) et l'Etain (Sn). Ils sont caractérisés par un champ critique unique H_c en dessous duquel le matériau est entièrement dans l'état supraconducteur avec expulsion totale du flux, sauf à la périphérie du matériau sur une épaisseur égale à la longueur de pénétration de London λ_L. Au delà de Hc, le champ pénètre brusquement dans l'échantillon et celui ci passe à l'état normal (figure 4). L'induction moyenne est nulle dès que la dimension de l'échantillon dépasse la longueur de pénétration de London, soit quelques dizaines de nanomètres. La température critique Tc est très basse, rendant impropres aux utilisations pratiques comme par exemple Aluminium (Tc = 1.175K).

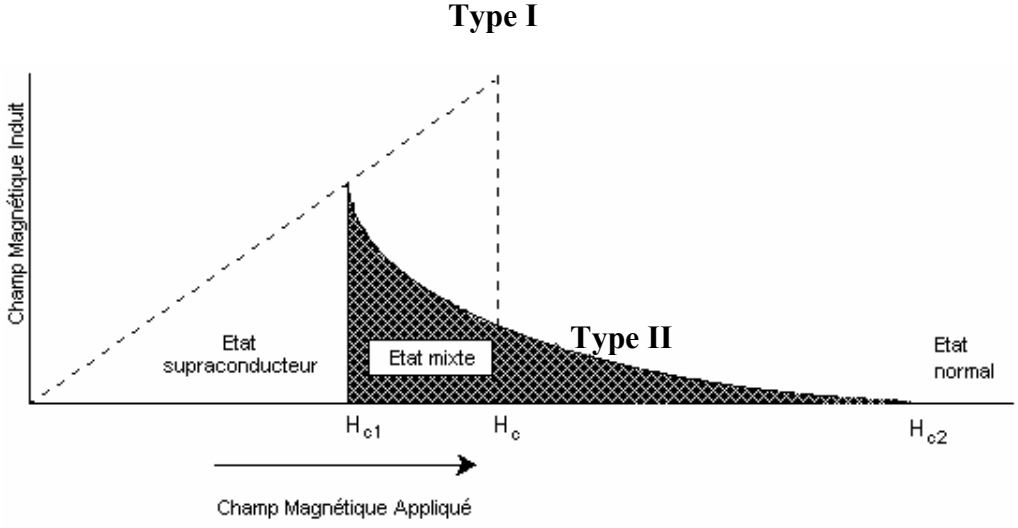


Figure 4 : Représentation graphique du champ magnétique induit en fonction du champ appliqué pour les deux types de supraconducteurs.

Les supraconducteurs de type I étant souvent plus ductiles que les type II, ils sont respectivement appelés doux et durs. Les supraconducteurs à haute température sont tous de type II.

Les supraconducteurs de type II ($\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$) ont le même comportement que les supraconducteurs de type I en dessous du premier champ critique H_{C1} (diamagnétisme parfait excepté dans une fine couche de la surface). La supraconductivité ne disparaît complètement

qu'au deuxième champ critique H_{C2} et devient parfaitement amagnétique ($B = \mu_0 H$), sauf en surface où elle peut subsister jusqu'à un champ critique H_{C3} pour des champs parallèles à la surface. Entre les champs critiques H_{C1} et H_{C2}, le matériau est dans un état mixte où le diamagnétisme n'est pas parfait et diminue assez rapidement pour des valeurs dépassant quelquefois H_{C1} (figure 5).

L'existence de cet état mixte s'explique par le fait que le matériau essaie toujours d'être dans un état d'enthalpie libre minimale. Or, quand l'enthalpie libre de surface d'une interface normal-supraconducteur est négative la création de régions normales réduit l'enthalpie libre totale et conduit à un état énergétiquement plus favorable. Il s'avère que la configuration pour laquelle le rapport de la surface par le volume de matière à l'état normal est maximum est obtenue avec des régions normales cylindriques, parallèles au champ magnétique appliqué et traversant le supraconducteur de part en part.

Le flux magnétique peut pénétrer un supraconducteur sous forme de tubes de flux (figure 8), appelés aussi fluxons, chacun d'entre eux possédant un quantum de flux Φ_0. Les fluxons ne sont pas indépendants, ils se repoussent et forment un réseau triangulaire, portant le nom de réseau d'Abrikosov (figure 6).

Illustration schématique du réseau de vortex (figure 7a), de la densité d'électrons supraconducteurs n_s (figure 7b) et l'induction magnétique B à l'intérieur du supraconducteur (figure 7c) pour un supraconducteur dans l'état mixte.

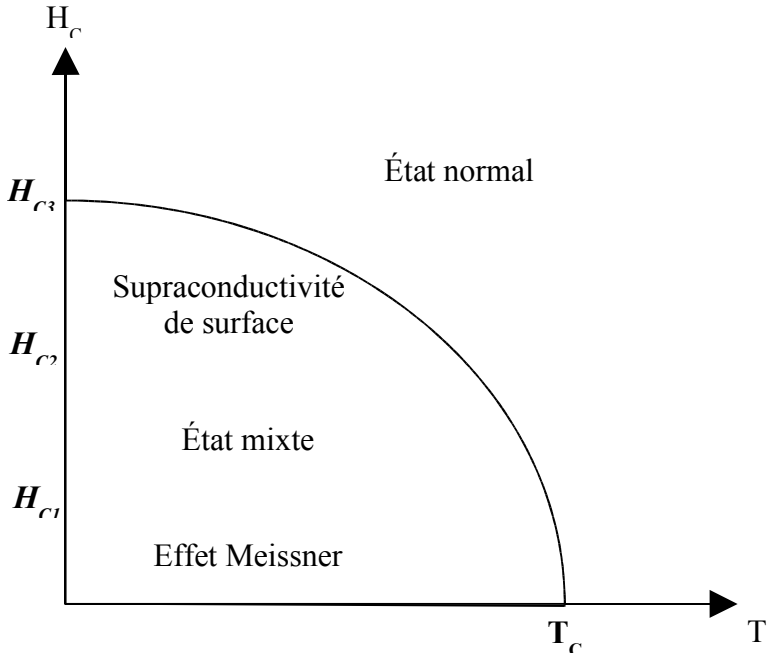


Figure 5 : Représentation graphique des différents états d'un supraconducteur de type II.

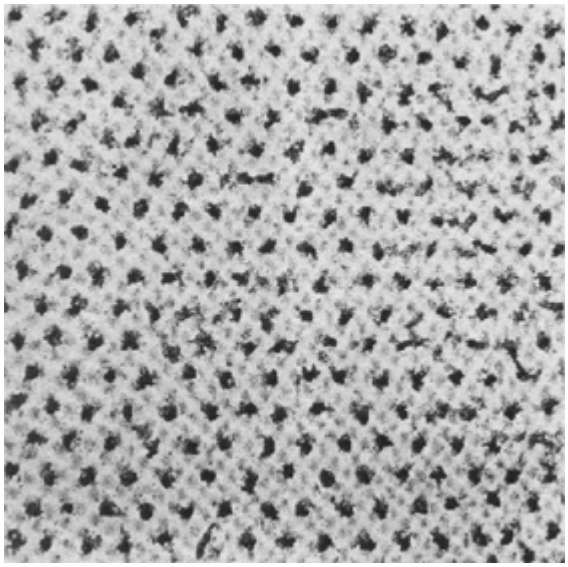


Figure 6 : Réseau de vortex d'un supraconducteur dans l'état mixte vue au microscope électronique.

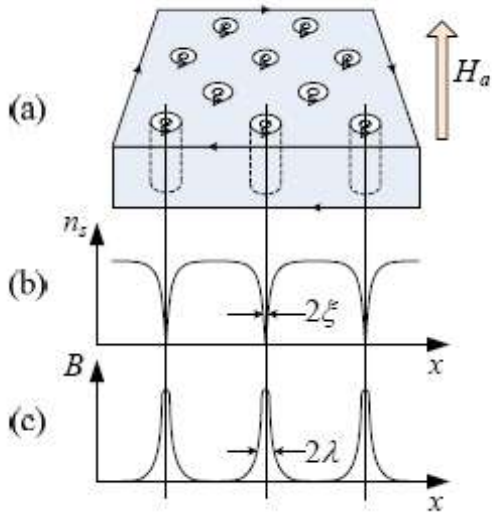


Figure 7 : Illustration du réseau de vortex, de la longueur de cohérence ξ et de l'épaisseur de pénétration de London λ pour un supraconducteur dans l'état mixte.

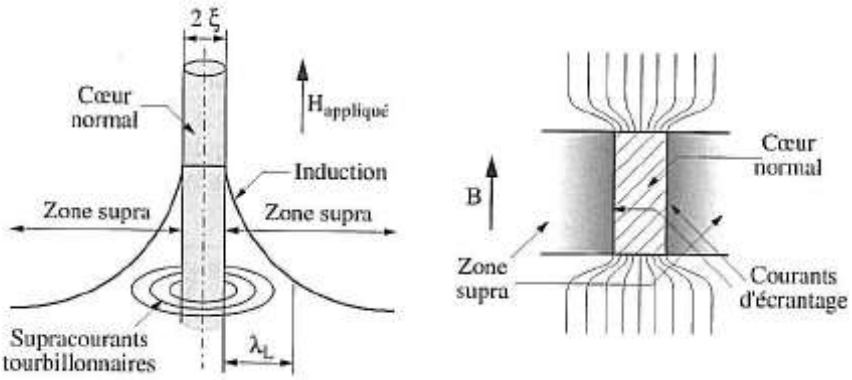


Figure 8 : Schéma d'un vortex isolé

Les supraconducteurs de type II sont caractérisés, comme indiqué précédemment, par une pénétration partielle du champ magnétique sous forme de vortex de flux. Le champ magnétique résultant à l'intérieur du matériau interagit avec le courant de transport et génère une force sur les vortex. Cette force est appelée la force de Lorentz qui agit sur chacun des vortex (figure 9).

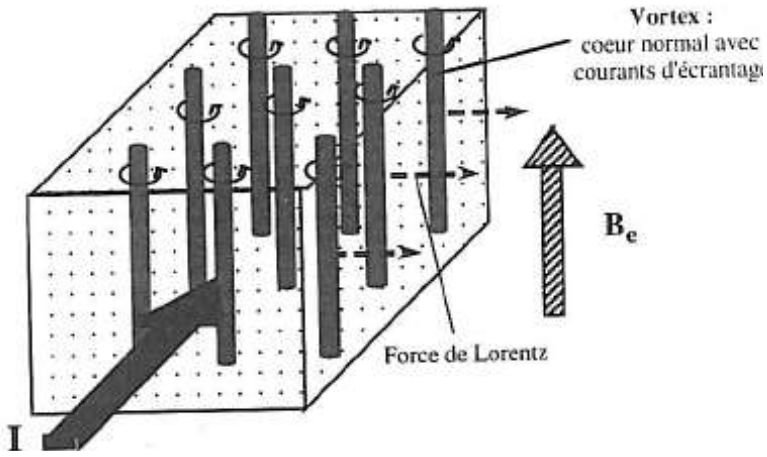


Figure 9 : Vortex dans un supraconducteur, interactions avec le courant de transport.

En l'absence de défauts dans le matériau, la force de Lorentz mettrait immédiatement les vortex en mouvement. Cependant, en pratique, il existe toujours un certain nombre de défauts (joints de grains, macles, hétérogénéités chimiques…) dans le matériau. La force moyenne de réaction exercée par les défauts sur un vortex est appelée force d'ancrage et notée F_P (Pinning Force). Comme il s'agit d'une force de réaction, F_P est un vecteur égal mais opposé à F_L, dont l'amplitude varie entre 0 et F_{Pmax}, la force d'ancrage maximale. Si $F_L < F_{Pmax}$, les vortex ne peuvent pas se mettre en mouvement et on parle d'ancrage des vortex ou Flux Pinning. Par contre lorsque $F_L > F_{Pmax}$, les défauts ne peuvent plus à eux seuls maintenir les vortex en place

et ceux-ci se mettent en mouvement. La densité de courant requise pour atteindre l'équilibre $F_L = F_{Pmax}$ est appelée densité de courant critique et notée J_c.

La densité de courant critique décroît plus rapidement à 77 K dans les plans (ab) lorsque le champ magnétique appliqué augmente. Cette décroissance est d'autant plus rapide quand le champ est parallèle à l'axe c ($B_{//}$), car le nombre de défaut dans le plan [CuO_2] facilite le déplacement des vortex (figure 10a) sous l'effet d'une force de Lorentz. Dans ce cas, on parle de piégeage intrinsèque faible. Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe c ($B_{\perp}$), les vortex sont ancrés entre les plans CuO_2 (figure 10b), on parle dans ce cas de piégeage intrinsèque fort. La densité de courant magnétique décroît donc plus lentement avec le champ magnétique appliqué. Cette décroissance est d'autant plus lente que les grains de la céramique sont bien orientés.

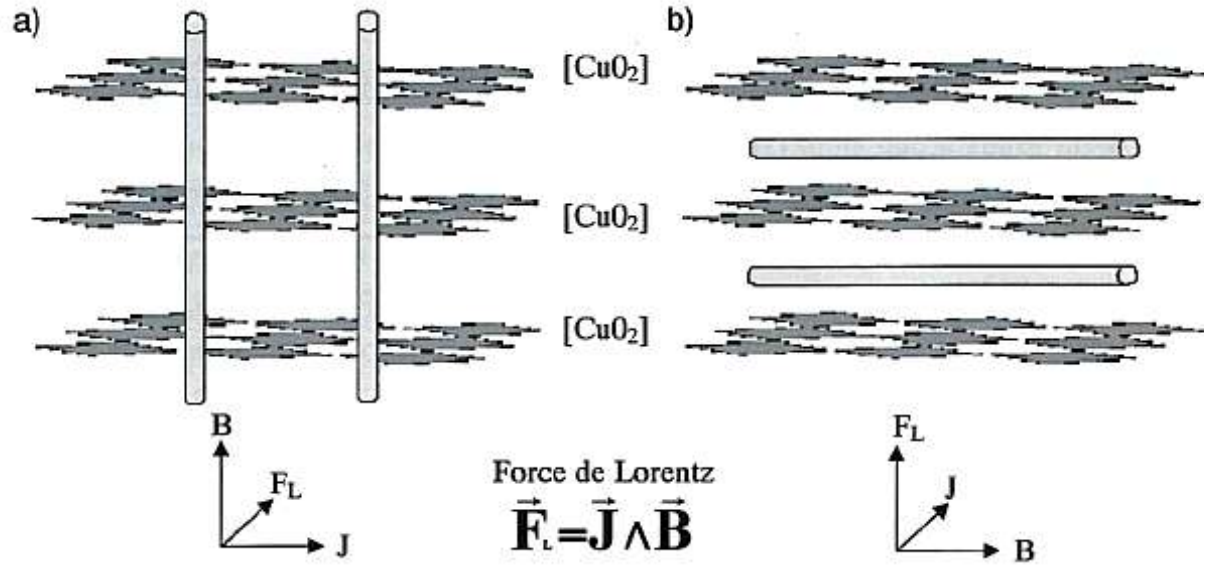


Figure 10 : Schéma représentant un piégeage intrinsèque faible (a), un piégeage intrinsèque fort (b).

Cependant, le piégeage des vortex dans le matériau va déterminer la valeur du courant critique, il faut donc introduire des centres d'ancrage dans le cristal pour augmenter J_c.

Les centres d'ancrages (pinning centers) sont des défauts qui piègent le cœur normal des vortex et dont la taille est comparable à la longueur de cohérence. Pour YBCO, ξ_{ab} et ξ_c sont respectivement de l'ordre de 2,5 nm et 0,3 nm.

Les dopants jouent le rôle de centres de piégeage extrinsèques des vortex et améliorent ainsi les courants critiques. Dans des matériaux texturés, l'introduction de phases non supraconductrices comme par exemple la phase Y_2BaCuO_5 (notée Y_{211}) ou Ag, au cours de la

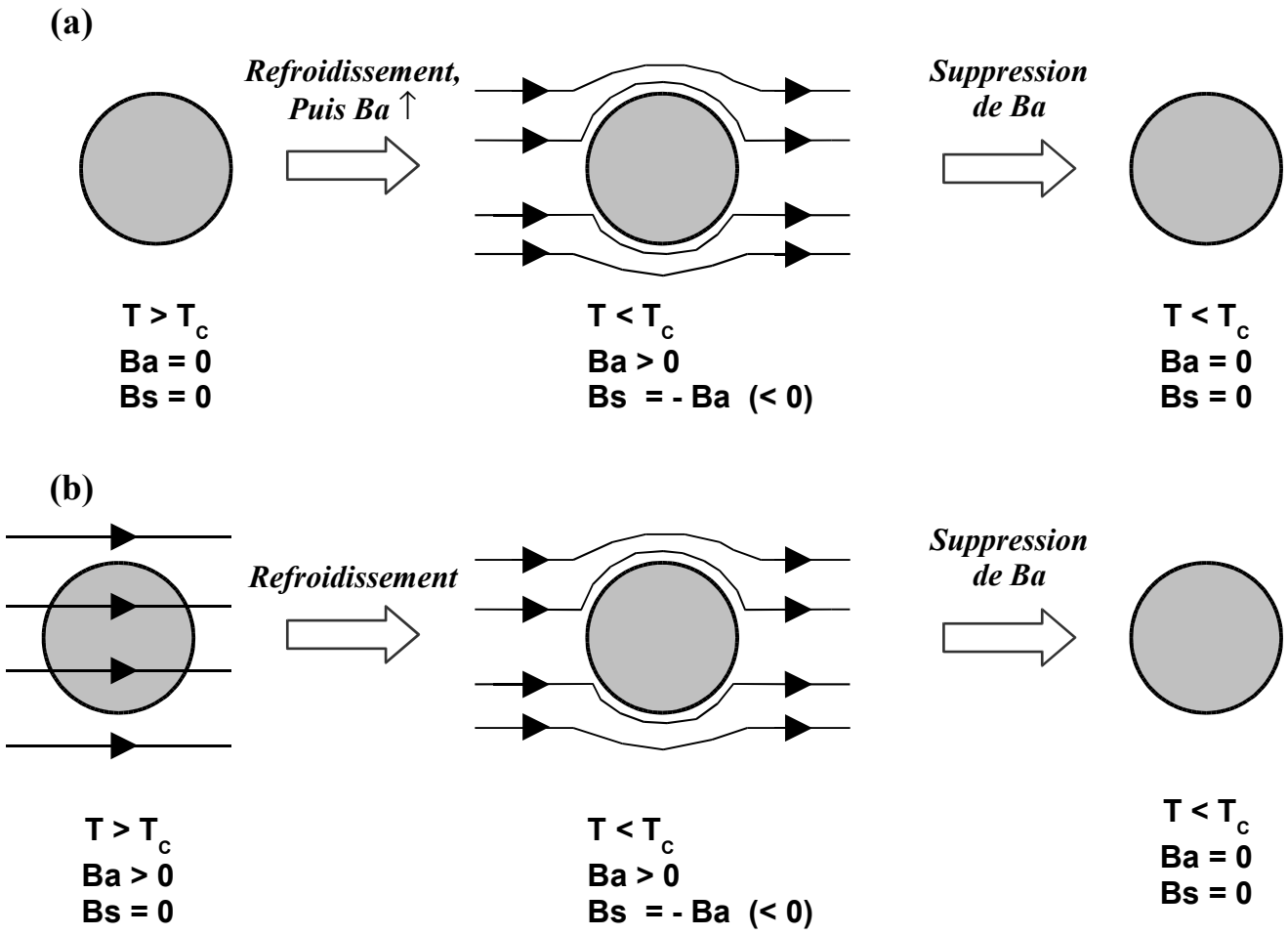
synthèse améliore considérablement les propriétés supraconductrices [7]. Murakami et al [8] montrent que la densité de courant critique peut être augmentée de 10^4 à 10^5 sous champ nul lorsque l'on introduit 25% en volume de ces particules. Fujimoto et al. [9] remarquent que plus la fraction volumique de Y_{211} est grande plus les courants critiques sont forts. La densité de courant critique augmente avec l'augmentation de la surface interface Y_{211}/Y_{123} mais la taille, la morphologie et la distribution des particules sont des paramètres déterminants [10-11]. Ainsi, les particules Y_{211} doivent être sphériques et extrêmement petites (0,2 à 3 μm), le courant critique augmente avec l'augmentation de la fraction volumique de Y_{211} piégés dans le cristal. Si les particules sont plus grandes (4 à 20 μm) la densité de courant critique diminue.

2. Théories de la supraconductivité

Dans cette deuxième partie, nous allons définir les théories macroscopiques (théorie de London, théorie Ginzburg et Landau) et la théorie microscopique (théorie Bardeen- Cooper – Schrieffer) de la supraconductivité qui se sont succédé afin d'interpréter le phénomène de la supraconductivité.

2.1 Effet Meissner

Un matériau est dit supraconducteur lorsqu'il présente une résistivité nulle au-dessous de T_c et un diamagnétisme parfait appelé effet Meissner [12]. Lorsqu'un échantillon supraconducteur dans sa phase normale ($T > T_c$, $B_a = 0$ (champ magnétique extérieur nul)) subit un refroidissement en dessous de T_c, puis soumis à un champ magnétique Ba, des courants d'écrantage vont être induits pour conserver B = 0 à l'intérieur du matériau (figure 11a). De même, si cette échantillon est d'abord soumis à B_a avec $T > T_c$ puis refroidit en dessous de Tc, l'induction magnétique est expulsée de l'intérieur du supraconducteur (figure 11b).
Cependant, il faut préciser que ses conditions sont valables seulement si la température, le champ magnétique et la densité critique sont en tout point inférieurs à leur valeur critique ($T < T_c$, $H < H_c$, $J < J_c$).



La résultante du champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon supraconducteur :

$\vec{B} = \vec{B_s} + \vec{B_a} = \vec{0}$ avec $\vec{B_s} = -\vec{B_a}$

B_s : champ magnétique induit à l'intérieur de l'échantillon supraconducteur

B_a : champ magnétique extérieur

Figure 11 : Effet Meissner : expulsion des lignes de champ magnétique pour un échantillon supraconducteur.

2.2 La théorie de London

En 1935 les frères London [4,5] présentent une autre explication de l'effet Meissner où le champ est nul dans tout le supraconducteur à l'exception d'une couche supraconductrice d'épaisseur λ_L appelé longueur de pénétration de London. Un champ magnétique B décroît à l'intérieur du supraconducteur de façon exponentielle avec une longueur caractéristique λ_L.

La longueur de pénétration de London est directement liée à la densité de courant supraconducteur. Elle dépend du matériau et est de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour YBCO.

Pour une plaque dont la largeur dépasse la longueur de pénétration de London, l'induction magnétique décroît très rapidement à l'intérieur de la plaque (figure 12a) et est donc bien expulsée : le comportement macroscopique est diamagnétique (effet Meissner). L'expulsion est moins marquée lorsque la largeur de la plaque se rapproche de la longueur de pénétration de London (figure 12a).

Cet écrantage magnétique provient de courants permanents supraconducteurs qui circulent à la surface dans l'épaisseur de pénétration de London (figure 12b) avec une densité de courant très élevée.

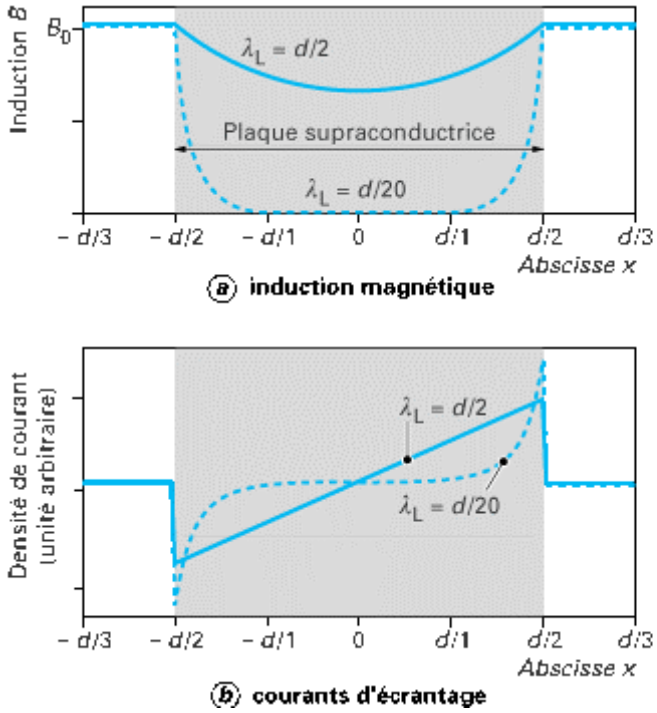


Figure 12: Répartition de l'induction magnétique (a) et des courants d'écrantage (b) dans une plaque supraconductrice.

2.3 La théorie Ginzburg et Landau

En 1950, Ginzburg et Landau [6] propose une alternative à la théorie de London, basée sur la mécanique quantique au lieu de l'électromagnétisme classique. Ils introduisent la notion de paramètre d'ordre supraconducteur complexe ψ , dont le carré du module est égal à la densité de « supra électrons ».

Il est nul dans la phase normale, et non nul dans la phase supraconductrice. Les variations du paramètre d'ordre se font sur une longueur caractéristique appelée longueur de cohérence ξ, qui définit l'épaisseur sur laquelle disparaît progressivement la supraconductivité au voisinage d'une surface, ou d'une interface avec un matériau non supraconducteur.

ξ est donc la distance nécessaire pour faire passer la densité d'électrons supraconducteurs n_S de sa valeur maximale (état supraconducteur) à 0 (état normal).

L'épaisseur de pénétration λ décrit la distance caractéristique effective sur laquelle le champ magnétique varie dans le supraconducteur. Elle varie en fonction de la température d'une manière qui correspond approximativement à la dépendance en température de la longueur de cohérence ξ. Ainsi, pour un matériau donné, le ratio $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ appelé constante de Ginzburg et Landau est quasiment indépendant de la température et permet de classer les supraconducteurs en deux catégories comme nous avions vu précédemment.

Ce classement fait également intervenir, par l'intermédiaire de κ, l'énergie de surface. Celle-ci, pouvant être positive ou négative, correspond à un excès d'énergie qui provient du fait que l'énergie magnétique (qui varie en fonction de B, donc de $\lambda(T)$) et l'énergie de mise en ordre électronique (associée à $\xi(T)$) ne se compensent pas totalement au niveau de la zone d'interface état supraconducteur - état normal. Si l'énergie de surface est positive, la coexistence des phases normales et supraconductrices n'est pas favorisée : on a un supraconducteur de type I ; au contraire une énergie de surface négative favorise cette coexistence : on a un supraconducteur de type II.

La figure 13 représente les variations du champ magnétique H et de la densité de superélectrons n_S au voisinage de la surface du matériau.

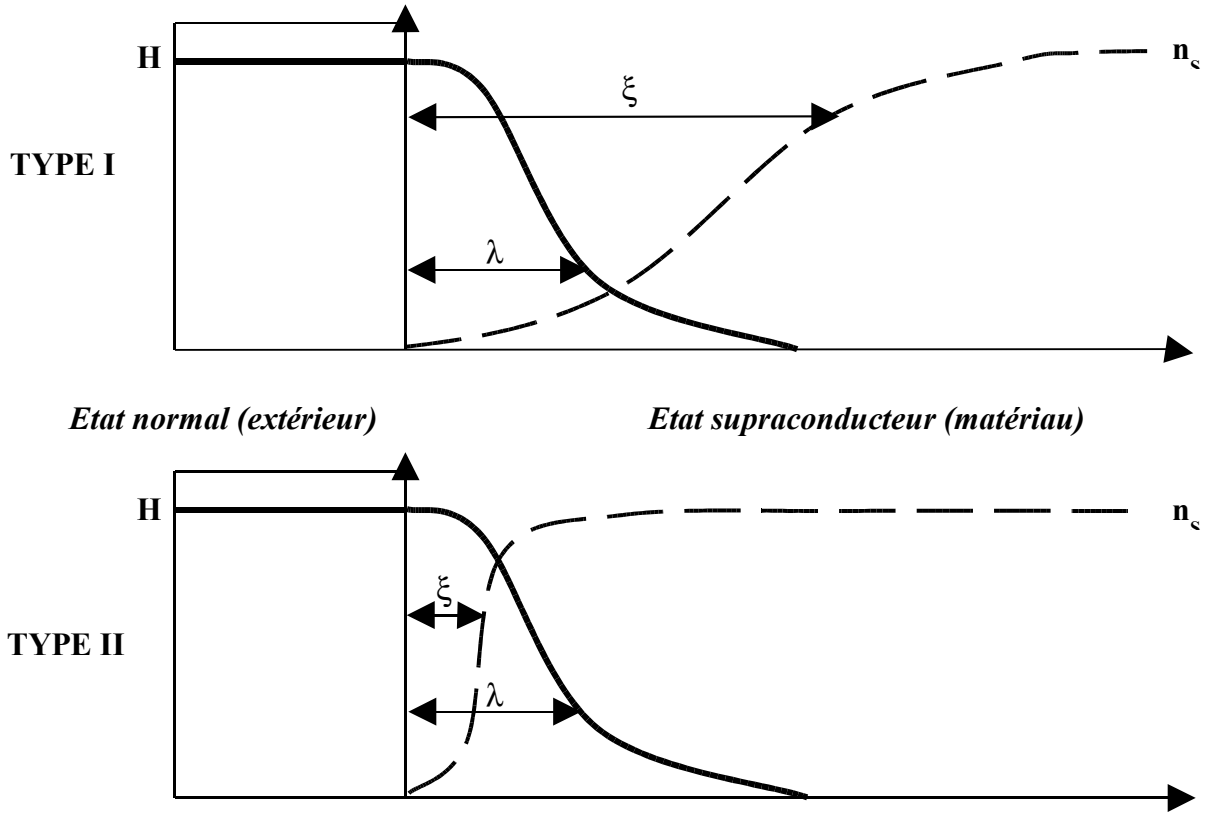


Figure 13: Allure des variations du champ magnétique et de la densité de superélectrons au voisinage de la surface du matériau.

2.4 La théorie Bardeen- Cooper – Schrieffer (BCS)

C'est la première théorie [13,14] cohérente pour expliquer la supraconductivité à l'échelle microscopique et qui s'applique à la plupart des supraconducteurs conventionnels. Elle est basée sur l'hypothèse que les électrons de conduction se regroupent en paires de Cooper qui sont responsables des phénomènes de supraconductivité. Leur formation provoque une modification de la structure de bande du supraconducteur et un abaissement de l'énergie. Il y a apparition d'une bande interdite appelée gap du supraconducteur. Elle est de l'ordre de quelques meV pour les supraconducteurs métalliques et peut aller jusqu'à 20 ou 30 meV pour les oxydes supraconducteurs à haute température critique.

D'après cette théorie, schématisée sur la figure 14, le passage de l'électron va modifier légèrement la position des noyaux situés sur son parcours. Ces distorsions, nommées phonons, créent de petites zones positives qui attirent un autre électron : on assiste à la création d'une

paire d'électron de spins opposés, appelée paire de Cooper. Ces paires forment des bosons qui peuvent être en grand nombre dans le même état d'énergie, correspondant à l'énergie la plus basse. Par conséquent elles ne peuvent pas dissiper d'énergie et se déplacent sans résistance. Un courant électrique peut donc circuler presque indéfiniment dans le matériau. Cependant, les paires de Cooper peuvent être brisées si on leur apporte suffisamment d'énergie. C'est le cas, lorsqu'on élève trop la température ou lorsqu'on applique un champ magnétique intense. Ces effets peuvent être combinés, ce qui explique la dépendance de B_c en fonction de T_c.

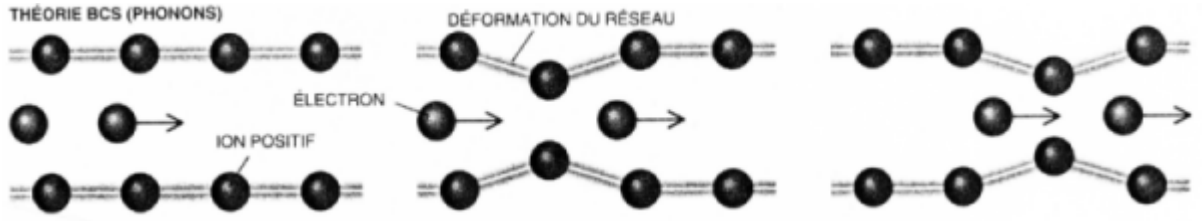


Figure 14: Mécanismes de la théorie BCS

3. Les composés $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Le but de ma thèse est l'étude de la texture et de la microstructure en relation avec les propriétés supraconductrices de façon à optimiser les techniques d'élaboration afin d'obtenir les meilleurs caractéristiques possibles. Dans un premier temps, j'ai travaillé sur les couches minces fournies par Siemens. Cet échantillon est constitué d'un substrat d'alumine sur lequel 3 couches successives ont été déposées dont 300 nm d'YBCO. J'ai étudié la microstructure, la texture afin de déterminer les relations d'épitaxie entre les différentes couches et les propriétés physiques en vue d'application aux limiteurs de courant.

Dans un second temps, j'ai étudié des matériaux massifs supraconducteurs fabriqués en Chine. J'ai travaillé sur l'effet du champ et du dopage en étudiant la texture microstructure et propriétés supraconductrices sur des échantillons massifs d'YBCO. Et enfin, j'ai comparée la relation texture, microstructure, propriétés supraconductrices dans un matériau massif NBCO zone melting oxygéné sous une pression partielle d'oxygène et un matériau massif NBCO zone melting post-oxygéné.

Dans cette partie, je vais tout d'abord définir la structure cristallographique des deux composés étudiés ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), puis je décrirais les différents procédés d'élaboration employés pour leur fabrication que nous avons utilisé.

3.1 **Structure cristallographique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

3.1.1 **Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

La structure cristallographique d'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) est formée de trois unités perovskites ABO_3 déficitaires en oxygène [15].

Pour x = 0, l'oxyde $YBa_2Cu_3O_7$ cristallise dans un système orthorhombique dont les paramètres de maille sont a = 3.8214 Å, b = 3.8877 Å, c = 11.6930 Å et le groupe d'espace est Pmmm ainsi qu'une température critique T_c = 92K [16]. Les positions atomiques sont rapportées dans le tableau 1.

Ce composé existe sous plusieurs phases suivant la stœchiométrie en oxygène. En effet, il passe d'une structure orthorhombique supraconductrice pour $\delta < 0.65$ à une structure quadratique isolante pour $0.65 < \delta < 1$ par suppression successive des atomes d'oxygène des chaînes CuO. Le composé cristallise dans sa forme quadratique qui est non supraconductrice.

Lors de la transition quadratique/orthorhombique les paramètres a et c diminuent et b augmente. La petite différence entre les paramètres a et b qui en résulte brise la symétrie de la structure cristalline. Lors de l'oxygénation du matériau, les variations de paramètres créent des tensions internes importantes qui sont partiellement résorbées par la formation d'un réseau de macles de direction [110] et $[1\bar{1}0]$.

Comme tous les cuprates supraconducteurs, la maille élémentaire de cet oxyde est composée de plans conducteurs CuO_2 où le cuivre est en environnement plan carré séparé par une couche intermédiaire qui assure la cohésion cristalline de l'ensemble et le dopage des plans en porteurs de charge. Cette cohésion est assurée par un empilement de type perovskite selon la séquence : CuO_x / BaO / CuO_2 / Y / CuO_2 / BaO / CuO_x qui sont parallèle à l'axe c (figure 15).

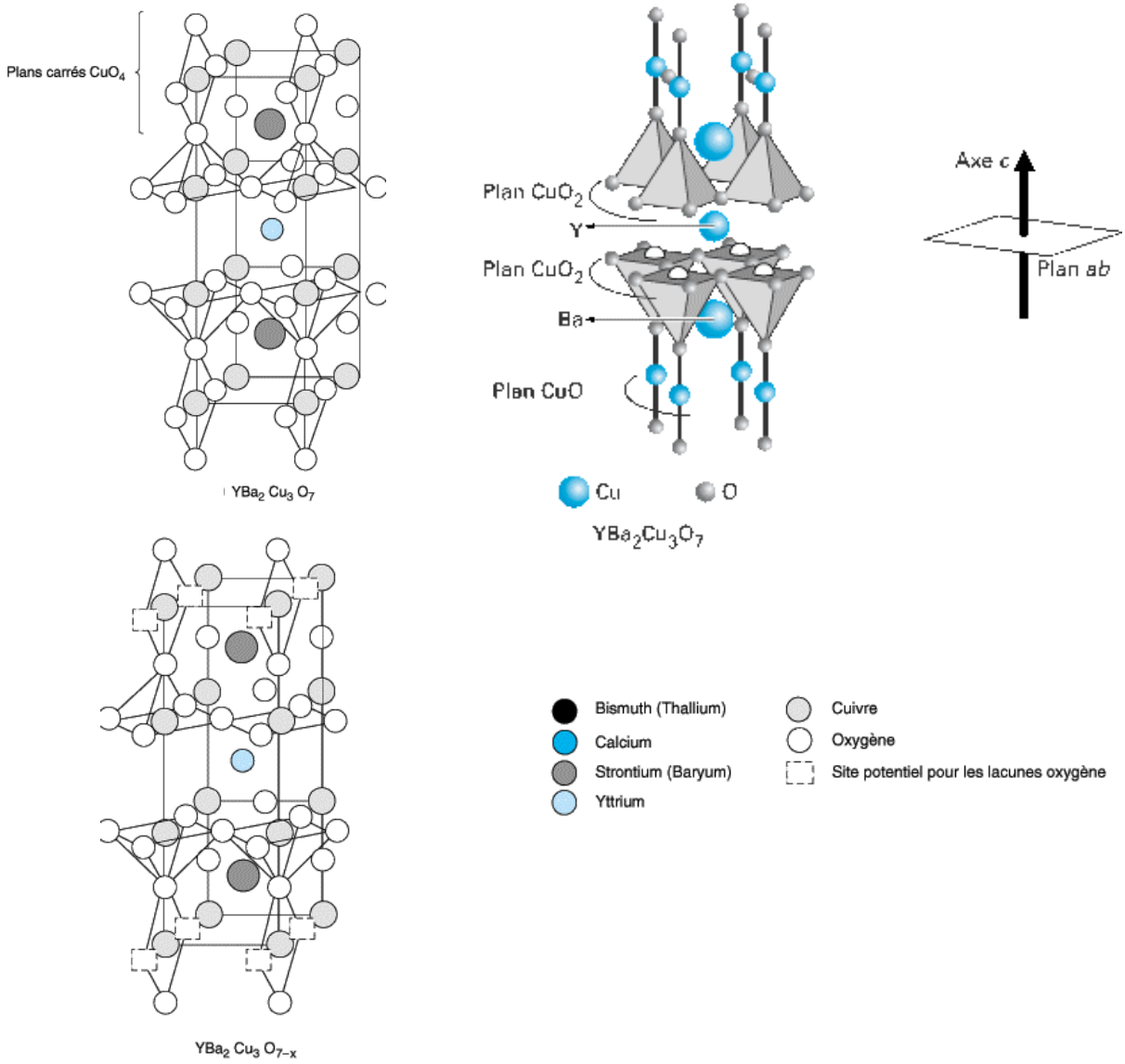


Figure 15 : Structures cristallines d'$YBa_2Cu_3O_7$ et d'$YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Atomes	Site	Coordonnées	Facteur d'occupation
Ba	2t	0.5, 0.5, 0.184	1
Y	1h	0.5, 0.5, 0.5	1
Cu1	1a	0, 0, 0	1
Cu2	2q	0, 0, 0.355	1
O1	2q	0, 0, 0.158	1
O2	2s	0.5, 0, 0.378	1
O3	2r	0, 0.5, 0.378	1
O4	1e	0, 0.5, 0	1
O5	1b	0.5, 0, 0	1

Tableau 1 : Positions atomiques d'$YBa_2Cu_3O_7$.

Les propriétés supraconductrices sont attribuées aux plans CuO_2 [17], pour rendre ces plans conducteurs, il faut incorporer de l'oxygène qui va se placer au niveau des chaînes. Elle résulte de l'hybridation des orbitales atomiques 3d du cuivre et 2p de l'oxygène qui conduit à la formation d'une bande de conduction dans le plan (ab), nécessaire à l'apparition de la supraconductivité.

D'autre part, l'anisotropie de l'YBCO est extrêmement prononcée et la densité de courant critique sera très différente selon que le courant circule parallèlement ou perpendiculairement aux plans ab mais aussi selon l'orientation du champ extérieur. Comme nous l'avons déjà souligné la situation la plus favorable est lorsque les grandeurs sont dans les plans ab.

Il existe donc quatre densités de courant critique : J_c^c, J_{ab}^c, J_c^{ab}, J_{ab}^{ab}. L'indice correspond à la direction de circulation du courant et l'exposant à celle du champ magnétique. Les principales caractéristiques supraconductrices du composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sont définies dans le tableau 2.

$\lambda_{ab} = 1500$ Å	$\xi_{ab} = 15$ Å	$H_{c2}^{ab} = 150$ T	$J_c^{ab} = 10^6$ A/cm²
$\lambda_c = 6000$ Å	$\xi_c = 4$ Å	$H_{c2}^{ab} = 40$ T	$J_c^c = 6.10^3$ A/cm²
		à 5-10 K	à 77 K, 0T

Tableau 2 : Caractéristiques supraconductrices du composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [18].

3.1.2 **Le composé $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

La structure du composé $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (NBCO) dérive de la structure pérovskite ABO_3 comme YBCO. La figure 16 indique que ces deux polyèdres de coordination sont répartis de manière ordonnée dans la structure, ménageant des sites de coordinance 8 dans lesquels viennent s'insérer les atomes de néodyme alors que les atomes de baryum Ba sont sur les sites présentant une coordinence égale à 10.

La conduction électrique s'effectue dans les plans CuO_2 comme l'YBCO alors que le bloc formé par les pyramides CuO_5 et les plans de néodyme servent de réservoirs de charges.

Ce composé existe comme l'YBCO sous plusieurs phases suivant la stœchiométrie en oxygène. En effet, il passe d'une structure orthorhombique supraconductrice pour $\delta < 0.45$ à une structure quadratique isolante pour $0.45 < \delta < 1$. D'après Shaked et al. [19], la transition quadratique/orthorhombique entraîne une variation des paramètres cristallographiques comme le montre la figure 17a. Lorsque la teneur en oxygène augmente, c'est-à-dire que $\delta \rightarrow 0$.

On observe une dilatation du réseau suivant b et une contraction suivant a et c provoquée par l'augmentation des attractions électrostatiques dues à l'introduction d'oxygène dans la structure.

La maille élémentaire de la phase Nd123 ($NdBa_2Cu_3O_7$) forme un système orthorhombique dont les paramètres de maille sont a = 3.8649 Å, b = 3.9163 Å, c = 11.7671 Å et le groupe d'espace est Pmmm. Sa température critique est supérieure à l'YBCO. Elle atteint 94 K et se situe vers une valeur de δ de 0,05 (figure 17b). Les positions atomiques sont rapportées dans le tableau 3.

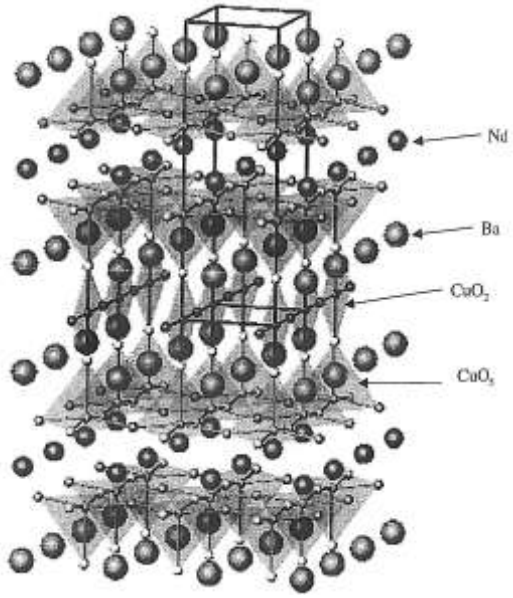


Figure 16 : Structures cristallines de $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Atomes	Site	Coordonnées	Facteur d'occupation
Ba	2t	0.5, 0.5, 0.181	1
Nd	1h	0.5, 0.5, 0.5	1
Cu1	1a	0, 0, 0	1
Cu2	2q	0, 0, 0.3503	1
O1	2q	0, 0, 0.1593	1
O2	2s	0.5, 0, 0.3667	1
O3	2r	0, 0.5, 0.3772	1
O4	1e	0, 0.5, 0	1
O5	1b	0.5, 0, 0	1

Tableau 3 : Positions atomiques de $NdBa_2Cu_3O_7$.

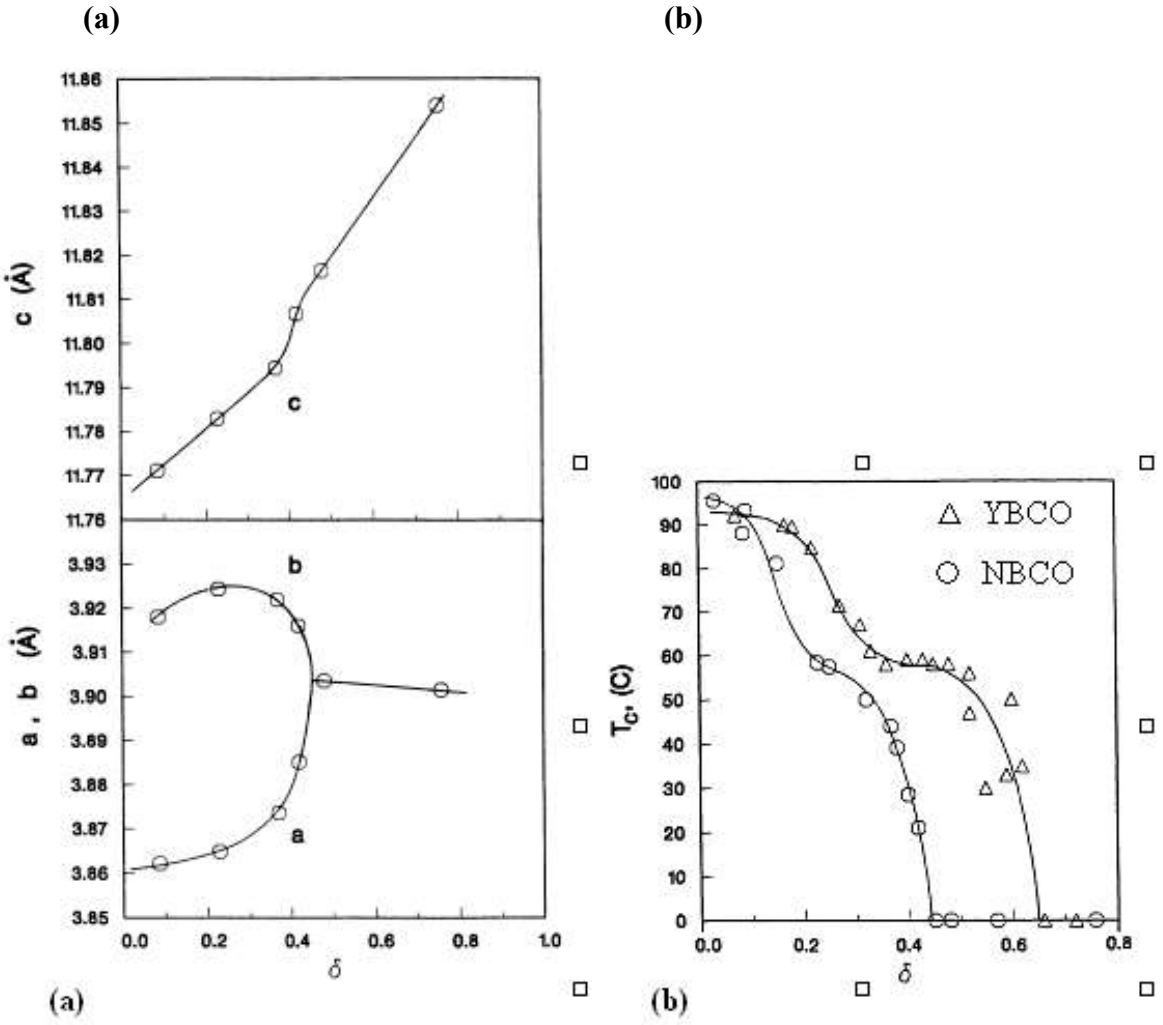


Figure 17: Variation des paramètres cristallographiques (a, b et c) de $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction δ **(a)**, variation de la température critique en fonction de δ **(b)**, d'après Shaked et al. [19].

3.2 Elaboration des matériaux supraconducteurs

Comme nous l'avons vu précédemment les matériaux supraconducteurs sont fortement anisotropes. Ainsi, les techniques d'élaboration ont été adaptées de façon à obtenir des matériaux fortement texturés afin d'améliorer les propriétés supraconductrices. Je présente ci-dessous les techniques d'élaboration des échantillons fabriqué en Chine que j'ai étudié afin d'aboutir à des applications.

Les techniques conventionnelles de préparation des céramiques ne permettent pas d'atteindre des densités de courant critique élevées. En effet pour $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ fritté de façon classique, la

densité de courant critique correspondant est de quelques centaines d'A/cm² à 77K sous champ nul (figure 18). Il s'est alors avéré nécessaire d'approcher de nouvelles techniques comme la texturation ou l'élaboration de couches minces (paragraphe 3.2.2.5) afin que le courant circule préférentiellement dans les plans (ab) fortement supraconducteurs. Les densités de courant critique à 77K et en champ propre, sont de l'ordre de 10^4 A/cm^2 dans des massifs texturés et atteignent 10^6 A /cm² pour des échantillons sous forme de couches minces épitaxiées (figure 18).

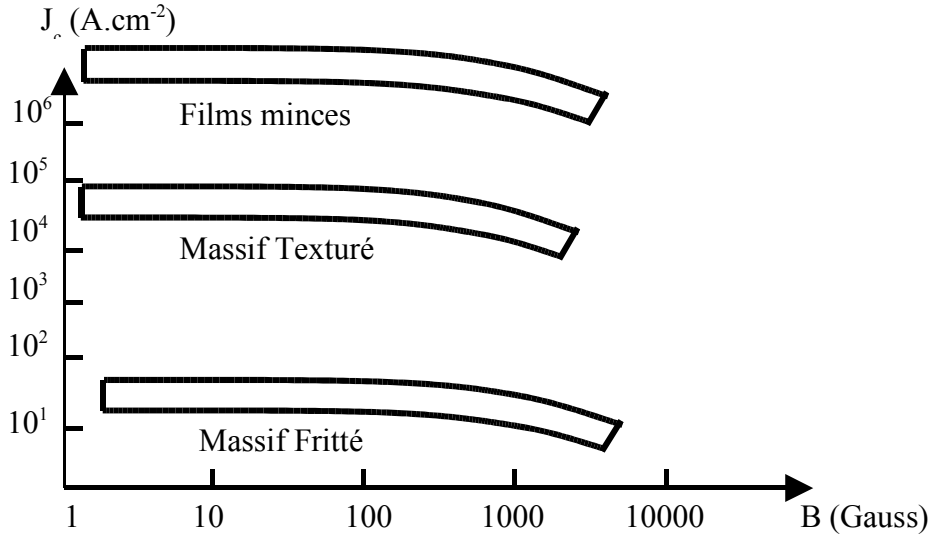


Figure 18 : Influence des techniques d'élaboration sur la densité de courant critique J_c à 77 K en fonction du champ magnétique pour un supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

3.2.1 Diagramme de phase

En 1987, R.S Roth et al. [20] ont proposé un diagramme de phase sous la forme d'un système ternaire (BaO-$1/2(Y_2O_3)$-CuO_x). Un domaine d'équilibre entre le composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ et la phase liquide a été mise en évidence. Le diagramme de phase pseudo-binaire sur la figure 19 correspond à une coupe du diagramme ternaire, permettant de prévoir les réactions impliquant la phase $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123).

La fusion du composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ est incongruente [21]. Une première décomposition péritectique se produit sous air à une température T_{P1} de l'ordre de 1050°C. Il se décompose péritectiquement en deux phases, l'une solide isolante $YBa_2Cu_3O_5$ (Y211, appelé phase verte dû à sa couleur) et l'autre liquide riche en baryum et en cuivre. L'équation de la réaction de décomposition d'Y123 est la suivante :

$$P_1 \quad YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow YBa_2Cu_3O_5 + \text{liquide (Ba, Cu)} \; (T_{P1} \approx 1050°C) \quad \textbf{(1)}$$

La réaction (1) est réversible et conduit à la formation d'Y123, c'est cette réaction qui va jouer un rôle très important dans les procédés de texturation que l'on définira dans le paragraphe suivant. Cependant, La croissance spontanée de la phase Y123 nécessite la présence d'yttrium dans la phase liquide qui est libérée par dissolution des particules Y211. Ainsi, les grains de la phase verte agissent comme des réservoirs d'yttrium, élément déficitaire dans la phase liquide.

La recristallisation d'Y123 a lieu dans le liquide à proximité des grains Y211. La solubilité de l'yttrium dans la phase liquide est donc un des facteurs limitant la croissance d'Y123. En effet, le liquide à proximité de la phase verte est enrichi en yttrium par la dissolution des particules Y211 alors qu'à l'interface de croissance d'Y123 l'yttrium est consommé par la formation d'Y123.

En comparant le système Y-Ba-Cu-O par rapport au système Nd-Ba-Cu-O, la réaction péritectique s'écrit :

$$P_1 \quad Nd_4Ba_2Cu_2O_{10} + \text{liquide } (BaCuO_2, CuO) \rightarrow NdBa_2Cu_3O_{7-x} \quad \textbf{(2)}$$

Bien que la phase $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ (Nd422) et la phase Y211 soient différentes dans leurs structures cristallographiques, ils ont le même rapport élémentaire. Ils ont donc un comportement similaire dans les procédés de texturation que l'on va définir dans le paragraphe suivant.

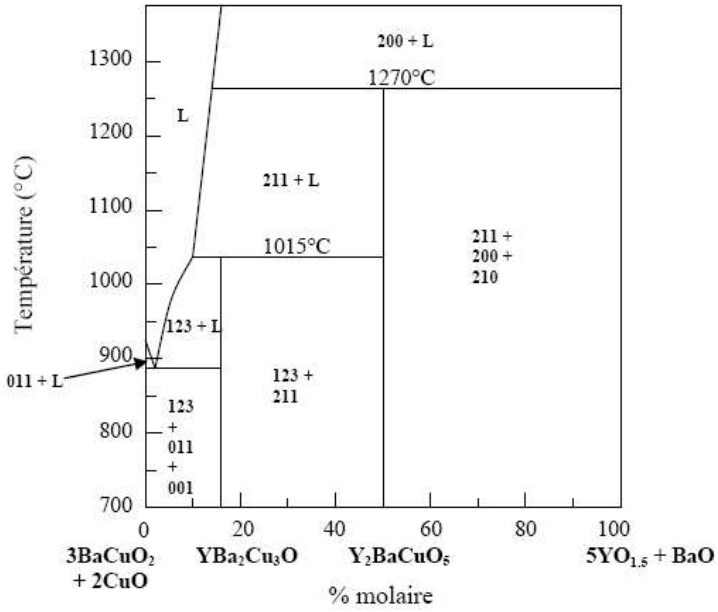


Figure 19 : Diagramme de phase pseudo binaire sur la section $YBa_2Cu_3O_7/Y_2BaCuO_5$

3.2.2 Les différentes techniques d'élaboration

Pour augmenter le courant dans le matériau supraconducteur, différentes méthodes de texturation sont utilisé pour éliminer au maximum les joints de grain et désorientations entre les grains. La texturation sans gradient thermique très utilisé, est basée sur l'élaboration de monodomaines d'Y123 à partir de germe. Cette technique appelé TSMTG (Top Seeding Melt Textured Growth) a été développée par Morita et al [22]. Elle consiste à fondre le matériau puis à le recristalliser tout en le texturant par solidification lente (en contrôlant les sites de nucléation et l'orientation de la croissance du cristal), grâce à un germe à plus haut point de fusion placé au-dessus de l'échantillon avant la texturation.

La texturation avec un gradient thermique est basée sur un refroidissement lent imposé par le four qui va déplacer le front de solidification. S. Jin et al [23-24] ont adapté cette méthode à l'YBCO et l'on intitulé MTG (Melt Textured Growth). Le matériau est constitué de poudres compactées sous forme de barreau est fritté vers 950°C sous oxygène. Porté au dessus de la température de fusion péritectique, l'échantillon est ensuite tiré dans un gradient thermique. Une autre méthode appelée la méthode de ZM (Zone Melting) a été développé par Mc Ginn et al [25-26]. Elle est basée sur le même principe que la méthode MTG sauf que l'échantillon bouge. Une zone étroite de l'échantillon est traversée par une source chaude. La méthode de solidification sous champ magnétique développée par P. de Rango [27] qui consiste à

appliquer un champ magnétique intense au cours de la germination et la solidification pour contrôler la texture d'YBCO.

La texturation des couches minces supraconductrices d'YBCO est constituée de deux familles de techniques (in situ et ex situ).

Le premier supraconducteur à haute température critique déposé en couches minces par pulvérisation fut $La_{1-x}Sr_xCuO_4$ [28]. Les premières techniques utilisées pour réaliser des dépôts d'YBCO furent celles permettant une croissance couche par couche : la co-évaporation et l'évaporation séquentielle [29-31], suivie d'un traitement thermique ex-situ permettant d'ajuster le taux d'oxygène. D'autres techniques de dépôt ont été explorées telles que l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) [32], la pulvérisation cathodique [33-34], ainsi que l'ablation laser [35]. Les premières couches réalisées par ces diverses techniques avaient des densités de courants nettement supérieures aux échantillons polycristallins. De plus, les dépôts en couches minces doivent avoir un haut degré d'orientation cristallographique pour avoir de bonnes propriétés supraconductrices : des cristaux purs doivent être épitaxiés sur un substrat monocristallin. Cependant, les traitements ex-situ ne permettent pas d'obtenir de tels résultats, ils sont utilisés aujourd'hui pour la fabrication de couches texturées. L'oxygénation sous haute température crée par ailleurs des problèmes d'interdiffusion chimique à l'interface substrat-supraconducteur dont l'importance dépend du substrat utilisé, et les dépôts ainsi obtenus ont une rugosité importante. Très rapidement, les chercheurs ont réalisé que les dépôts in-situ permettraient de travailler à des températures plus basses puisque la diffusion se fait en surface et non en volume [36]. Ces techniques in situ permettent de réaliser des juxtapositions de dépôts supraconducteurs et de barrières isolantes ou métalliques dans l'optique de fabriquer des composants électroniques. De plus, l'interdiffusion chimique aux substrat-supraconducteur est nettement réduite.

Nous avons utilisé trois catégories de texturation pour les matériaux massifs fabriqués en Chine, basées sur les mêmes principes de texturation mais le support technique est différent :

- un refroidissement lent avec un gradient thermique sans transport d'échantillon sans champ magnétique (MTG).
- un refroidissement lent avec un gradient thermique avec transport d'échantillon sans champ magnétique (Fusion de zone).
- un refroidissement lent avec un gradient thermique sans transport d'échantillon avec champ magnétique (MTG sous champ magnétique).

Nous avons utilisé une technique de texturation pour le dépôt de la couche mince supraconductrice fourni par Siemens :

- un dépôt par co-évaporation thermique.

3.2.2.1 MTG (Melt Textured Growth)

Les principales voies de texturation en phase liquide proposées dans la littérature sont basées sur le procédé MTG (Melt Textured Growth) proposé par Jin et al. [37].

Le produit de départ est un composé fritté $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Le cycle thermique, schématisé figure 20, comporte trois étapes importantes :

- Cette première étape consiste à éliminer totalement la phase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. La cinétique de décomposition de cette phase est très lente, une surchauffe jusqu'à des températures comprises entre 1100° et 1200°C est nécessaire pour y parvenir. De plus, un cycle thermique rapide évite une réaction trop forte entre le liquide et le creuset.
- La deuxième étape consiste à recristalliser le composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ en contrôlant l'orientation. On procède pour cela à un refroidissement très lent de l'échantillon depuis la température de transformation péritectique T_{P1}, en présence d'un gradient thermique. Ce gradient thermique est généralement créé dans l'échantillon en utilisant le gradient naturel du four. Jin et al. [37] ont imposé dans leur four un gradient thermique de 50 °/cm, mais les études ultérieures ont montré qu'un gradient de 10 à 20 °/cm était suffisant pour induire une solidification directionnelle [38]. Le refroidissement lent est généralement poursuivi jusqu'à des températures comprises entre 900 °C et 950 °C, un liquide coexistant avec le composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ jusqu'à ces températures. Salama et al [39] ont étudié différentes vitesses de refroidissements encore plus lents, de l'ordre de 1 °C/h.
- La troisième étape consiste à réoxygéner le composé, soit en effectuant un palier en température, soit en refroidissant très lentement l'échantillon sous oxygène.

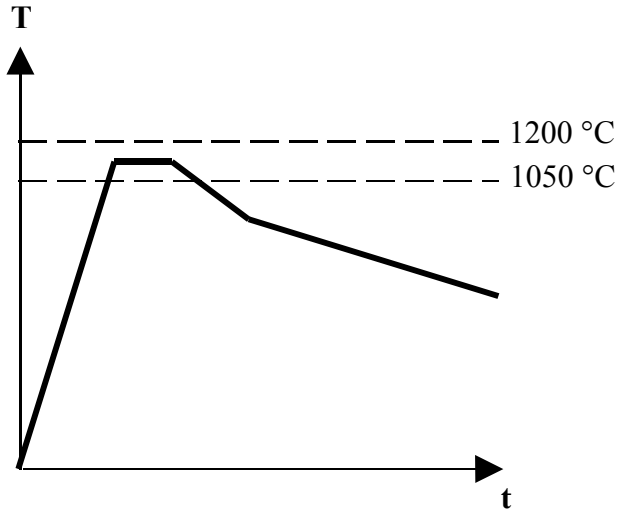


Figure 20: Traitement thermique de texturation proposé par S. Jin et al. [37].

3.2.2.2 MTG sous faible pression d'oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment, l'YBCO cristallise dans sa forme quadratique qui est non supraconductrice. Il est donc nécessaire d'oxygéner le matériau pour le rendre supraconducteur entre 400 °C et 600 °C sous flux d'oxygène. Jorgensen et al. [40] ont montré (figure 21) la dépendance des paramètres de maille a et b de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ avec la température sous atmosphère d'oxygène. La température péritectique est aussi fortement dépendante du taux d'oxygène (figure 22). D'après la courbe de la figure 22, on remarque une diminution de la température de fusion incongruente avec la diminution de la pression partielle de l'O_2 dans l'atmosphère de recuit.

La décomposition péritectique se déroule selon l'équation (3) :

$$YBa2Cu3Ox \leftrightarrow Y2BaCuO5\ (s) + Ba\text{-}Cu\text{-}O\ (l) + x\ O2\ (g) \quad \textbf{(3)}$$

La diminution de la pression en O2 déplace donc l'équilibre vers la droite et favorise la décomposition de l'YBa2Cu3Ox.

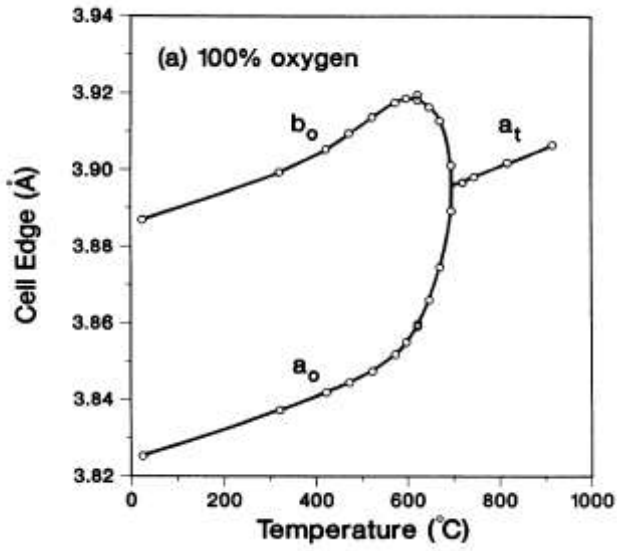


Figure 21 : Evolution des paramètres a et b de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ avec la température sous atmosphère d'oxygène.

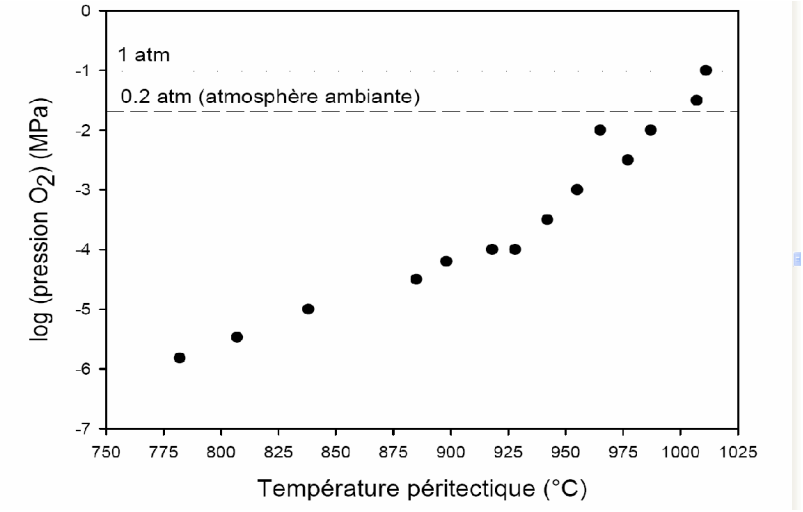


Figure 22 : Température de décomposition péritectique de l'Y-123 en fonction de la pression en dioxygène d'aprés Lindemer et al.[85].

3.2.2.3 MTG sous champ magnétique

3.2.2.3.1 Les mécanismes d'orientation de cristallites sous champ magnétique des composés de types $RBa_2Cu_3O_{7-x}$

La possibilité, pour une particule en suspension dans un liquide et soumise à l'action d'un champ magnétique extérieur, de s'orienter dans une direction privilégiée dépendra :
- des propriétés magnétiques de la particule
- de l'homogénéité du champ magnétique appliqué
- de la température

Prenons le cas, d'un grain anisotrope de type RE-123 avec un volume V est placé dans un champ magnétique fort H (figure 23). L'énergie de ce grain peut s'écrire :

$$dE_a = -\overrightarrow{M_a}.d\vec{H} = -\left(M_c \cos\theta + M_{a,b} \sin\theta\right)dH \quad \textbf{(4)}$$

Pour un supraconducteur de type RE123 dans un état normal, les moments magnétique M_c et $M_{a,b}$ sont des moments paramagnétiques, ils peuvent donc s' écrire :

$$M_c = V\chi_c H\cos\theta \text{ et } M_{a,b} = V\chi_{a,b} H\sin\theta \quad \textbf{(5)}$$

d'où $$dE_a = -\left(\chi_c \cos^2\theta + \chi_{a,b} \sin^2\theta\right)VH\, dH \quad \textbf{(6)}$$

$$E_a(\theta) = \int_0^H dE_a = -\left(\chi_c \cos^2\theta + \chi_{a,b} \sin^2\theta\right)VH^2/2 \quad \textbf{(7)}$$

avec χ_c est la susceptibilité paramagnétique parallèle à l'axe c et $\chi_{a,b}$ est la susceptibilité paramagnétique perpendiculaire à l'axe c.

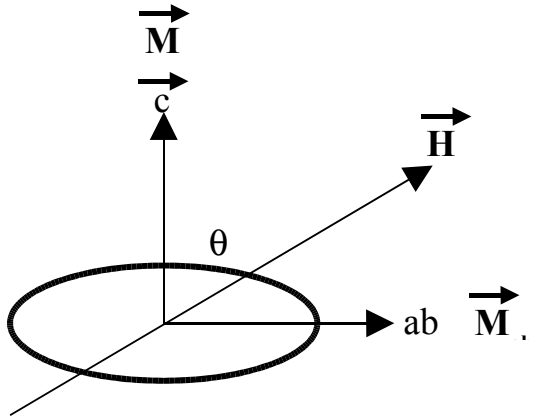


Figure 23: Un grain anisotrope dans un champ magnétique

Lorsque θ tend vers zéro, $E_a(0)$ tend vers $-V\chi_c H^2 / 2$, et lorsque θ tend vers π/2, $E_a(\pi/2)$ tend vers $-V\chi_{a,b} H^2 / 2$.

Au voisinage de la température ambiante, les susceptibilités mesurées sont de l'ordre de $3{,}5.10^{-5}$ emu/g pour $\chi_{a,b}$ et de $5{,}2.10^{-5}$ emu/g pour χ_c (figure 24). Comme la variation de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique ($\Delta\chi = \chi_c - \chi_{a,b}$) est positive est de l'ordre de $1{,}7.10^{-5}$ emu/g. Donc χ_0 est indépendante de la température dans l'intervalle mesurée de 100 à 300 K.

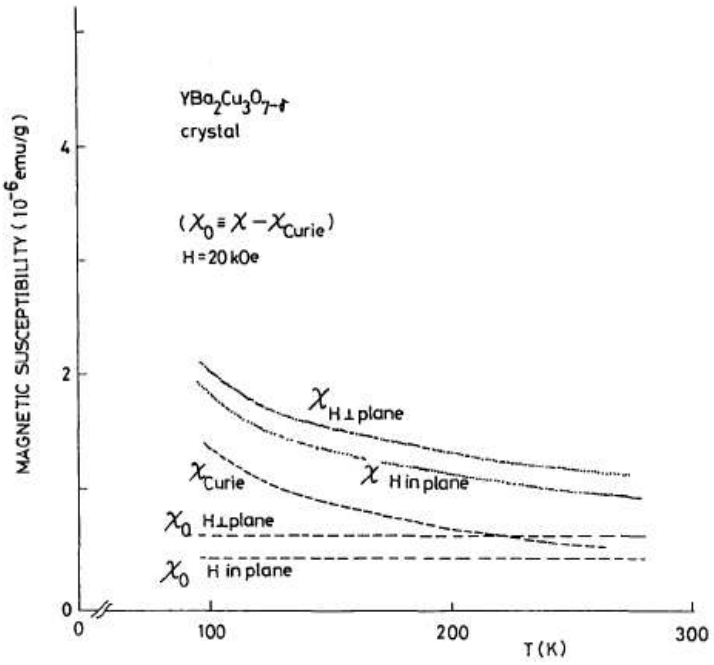


Figure 24: Dépendance en température de la susceptibilité magnétique d'un monocristal d'YBaCuO mesurée parallèlement et perpendiculairement au plan (a,b), par K. Fukuda et al. [41].

Par conséquent, $E_a(0, H) < E_a(\pi/2, H)$, l'énergie est la plus faible quand la susceptibilité magnétique χ_c est la plus grande.

Le champ magnétique aurait tendance à orienter le grain vers l'énergie la plus faible ($E_a(0, H)$ quand $\theta \rightarrow 0$). En conclusion, l'orientation préférentielle dans un matériau supraconducteur est dirigé selon l'axe c (l'axe de la plus grande susceptibilité) parallèlement à la direction du champ magnétique (figure 25).

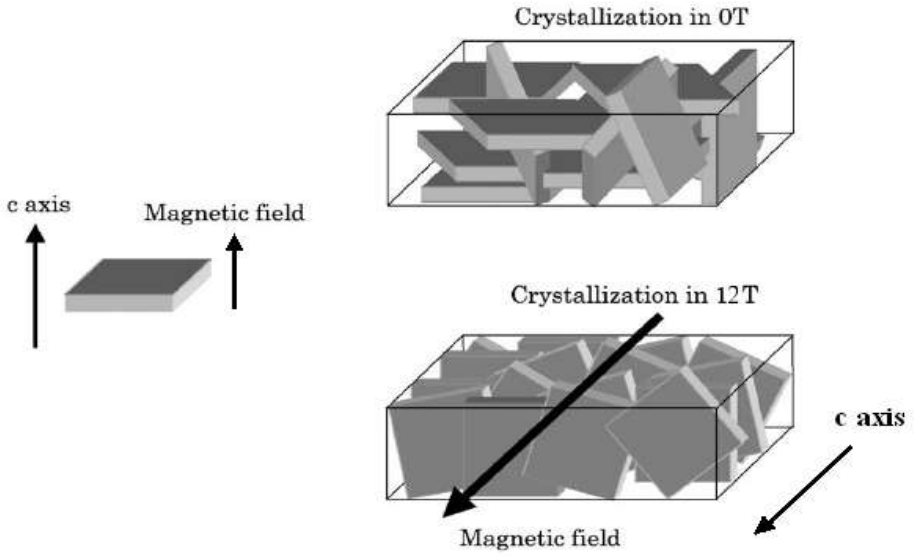


Figure 25: Représentation de l'orientation des grains pour un cristal d'YBCO traité thermiquement dans un champ magnétique de12T.

Cependant, la susceptibilité magnétique est composé de deux moments magnétiques, M_a qui a été définit correspondant à l'effet d'anisotropie de susceptibilité et M_f qui est lié à l'effet de forme de la particule ($M_f = 0$ pour une sphère). Ce dernier tend à aligner l'axe de la plus grande dimension parallèlement au champ magnétique, qu'il s'agisse d'un matériau paramagnétique ou diamagnétique.

Pour négliger le facteur forme, il faut que le rapport Mf / Ma soit très petit et que $\chi_c > \chi_{a,b}$. L'effet associé à la forme sera donc toujours négligeable devant l'effet induit par l'anisotropie de la susceptibilité, et l'application d'un champ magnétique conduira à un alignement des cristallites selon l'axe c parallèle au champ magnétique. Cependant, les cristallites devrons atteindre une taille suffisante pour que l'énergie d'anisotropie magnétique (ΔE_a) soit plus grande devant l'agitation thermique (ΔE_f).

$$\text{avec } \Delta E_a = E_a(\pi/2, H) - E_a(0, H) = \Delta\chi V H^2/2 \quad \text{et} \quad \Delta E_f = k_B T \textbf{ (8)}$$

D'après cette formule pour comparer ΔE_a et ΔE_f, il faut calculer $\Delta\chi$. La variation de l'anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{a,b}$ en fonction de la température a été mesurée jusqu'à 400 k par M. Miljak et al. [42].Cette anisotropie est positive ($\chi_c > \chi_{a,b}$), de l'ordre de $1.6.10^{-5}$ emu/g, et pratiquement indépendante de l'intervalle de la température mesuré (de 100 K à 400 K). De Rango [43] a trouvé un rapport $\Delta Ea / \Delta E_f$ est de l'ordre de 5000 à 1500 K sous

un champ magnétique de 5 T et un volume de 1μm^3. Durand [44] a déterminé un rayon critique de l'ordre de 35 nm pour les grains Y123, correspondant à $\Delta Ea / \Delta E_f = 1$ sous un champ magnétique de 4T à T = 1273 K.

3.2.2.4 Zone Melting

3.2.2.4.1 Description

La conception horizontale du four pour la texturation de parallélépipèdes immobiles par le procédé MTG limite la longueur des domaines texturés à 50 mm. Une seconde technique de texturation, appelée Fusion de Zone, utilise un four vertical dans lequel est translaté un échantillon sous forme de barreaux. La longueur des domaines, est alors en principe, illimitée.
En 1952, William G. Pfann a proposée la première application de la fusion de zone qui s'est révélée très efficace pour la purification du germanium pour la fabrication de transistors. Cette méthode a été ensuite adaptée à de nombreux matériaux qui présentaient une fusion incongruente comme les supraconducteurs $ReBa_2Cu_3O_{7-x}$. La fusion est accompagnée par une décomposition de la phase solide et la phase liquide, puis se recristallise par la réaction péritectique. Dans le système Y-Ba-Cu-O, la phase Nd422 croît selon la réaction suivante:

$$Y_2Ba_1Cu_1O_5 + L(BaCuO_2+CuO) \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-\delta} \quad \textbf{(9)}$$

Le composé Y211 est la phase solide et L est la phase liquide se composant de $BaCuO_2$ et de CuO.
Cima [45] et al. ont mis en évidence que les interfaces 211/liquide n'apparaissent pas comme des sites de nucléation préférentiels. En effet, si la nucléation avait lieu sur les différentes surfaces d'Y211, la taille des grains résultants devrait être beaucoup plus petite. Ils ont ainsi conclu à un mécanisme de croissance selon une recombinaison péritectique non classique. Ce mécanisme est basé sur la dissolution d'Y211 en avant du front de croissance avec la diffusion d'yttrium à partir de l'interface 211/liquide jusqu'à l'interface liquide/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.
La différence de composition créant un gradient de concentration en yttrium, est considérée comme une force motrice du flux d'yttrium afin de procurer un flux homogène du soluté à travers le liquide pour une croissance homogène d'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Considérant que le facteur limitant la croissance d'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est la diffusion d'yttrium, deux hypothèses ont été émises pour expliquer l'origine de ce gradient.

La première a été étudiée par Izumi et al [46] en expliquant l'influence de la taille d'Y211 sur la croissance d'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Pour cela, ils ont étudié l'évolution du taux de croissance d'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction du rayon de courbure d'Y211. Lorsque la taille des particules s'affine, la distance l entre ces particules et l'interface 123/liquide diminue, conduisant à l'augmentation du gradient de concentration en yttrium en avant du front de croissance comme montré sur la figure 26. Cette évolution est provoquée par des changements de potentiel chimique associés à la diminution du rayon de courbure des plus petites particules.
La deuxième hypothèse développé par Flemings et al [47] est basé sur un sous refroidissement intervenant au niveau de l'interface 123/liquide. Le gradient thermique à travers l'interface solide/liquide est régi par le critère de sous refroidissement provenant du changement de composition et non de la température. Dans la région de la transformation péritectique, la température T_0 est diminuée d'une quantité ΔT_p par rapport à la température péritectique T_P (figure 27). La valeur du sous refroidissement (ΔT_s) doit toujours être finie afin de créer une force motrice pour la diffusion de l'yttrium de la surface de la particule Y211 vers le front de croissance.

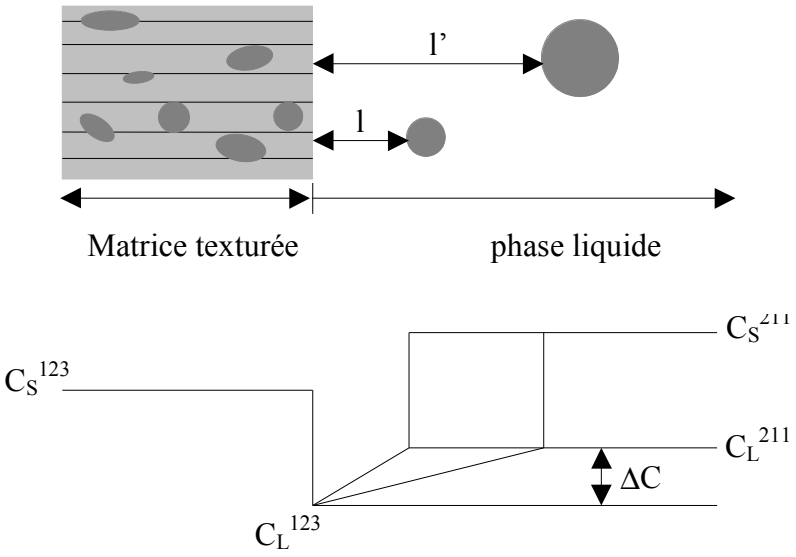


Figure 26: Modifications du profil de concentration en yttrium au front de croissance à cause de la diminution de la distance entre 211 et front de cristallisation.

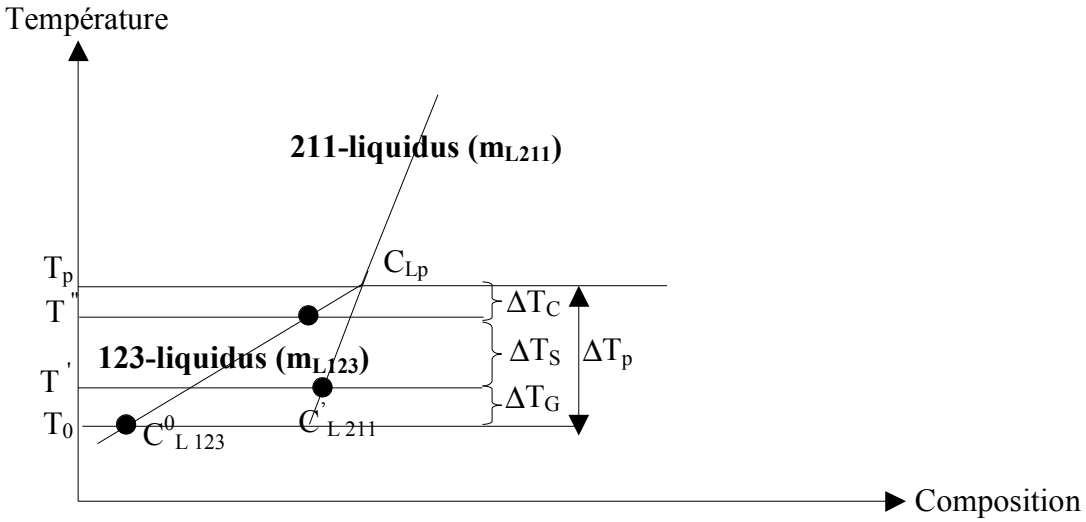


Figure 27: Représentation schématique des différents sous refroidissement

En comparant le système Y-Ba-Cu-O par rapport au système Nd-Ba-Cu-O, la réaction péritectique s'écrit :

$$Nd_4Ba_2Cu_2O_{10} + \text{liquide } (BaCuO_2, CuO) \rightarrow NdBa_2Cu_3O_{7-\delta} \quad \textbf{(10)}$$

Bien que la phase $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ (Nd422) et la phase Y211 sont différentes dans leurs structures cristallographiques, ils ont le même rapport élémentaire. Ils ont aussi un comportement similaire dans la croissance de fusion de zone. Cependant, la croissance de la phase Nd123 est dix fois plus rapide que celle de la phase Y123.

3.2.2.4.2 Mécanisme d'orientation

Plusieurs études ont été effectuées pour expliquer les mécanismes de solidification péritectique des cristaux 123 par la méthode de la fusion de zone. Elles ont déduit que le mécanisme de croissance du cristal 123 est contrôlé par la diffusion de l'yttrium provenant de la dissolution du précipité 211 devant le front de solidification. Le facteur limitant pour la croissance de la phase 123 est donc la vitesse de diffusion de l'yttrium dans le liquide. Etant donnée la très faible solubilité de l'yttrium dans le liquide péritectique (environ 2 % molaire). Nakamara et al. [48] s'est intéressé à la relation entre la direction de croissance et l'orientation

du cristal de l'YBCO élaboré par la méthode de solidification directionnelle. Durant la croissance initiale, toutes les particules du cristal ont la même surfusion ΔT à l'interface de croissance, et tous les grains ont la même vitesse maximum de croissance R_{max}. Cependant les directions cristallographiques de chaque grains sont initialement aléatoire. Donc les directions de croissance ainsi que les vitesses maximum de croissances sont aléatoires durant la croissance initiale. Les grains à l'état initial, ayant une direction de croissance avec R_{max} le long de la direction de traction peuvent se développer plus vite que les autres grains. Ces grains ont seulement besoin d'une surfusion basse pour déterminer expérimentalement la vitesse de croissance qui correspond à la vitesse de traction de l'échantillon est qui est le plus stable dans l'état d'équilibre de la croissance. Par conséquent ces grains sont préférentiels par rapport aux autres grains dans l'état de croissance initiale. Les causes de la croissance préférentielle dans son état de croissance initiale est montré dans la figure 28.

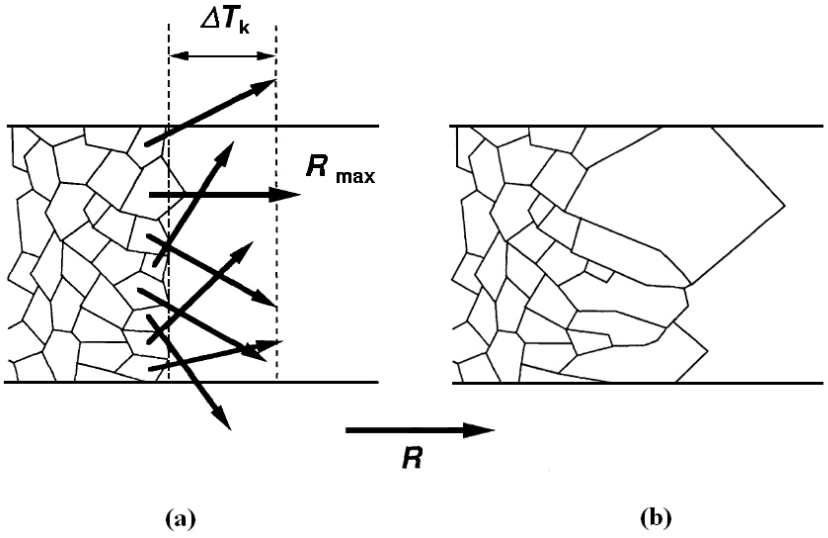


Figure 28 : Schéma illustrant le début de la solidification : (a) Avant la croissance, les directions de croissance ainsi que les vitesses maximum de croissances sont aléatoires, (b) croissance préférentiel des grains pendant la croissance [48].

La figure 29 illustre le mécanisme de croissance d'un mono-grain en montrant la relation entre les paramètres cristallographiques d'Y123 et les vitesses de croissance anisotropes. Après analyse des figures de pôle, nous remarquons que les plans cristallographiques (ab) des échantillons Y123 texturés présentent une désorientation systématique $\delta = 45°$ avec l'axe du barreau. Cette désorientation est la conséquence du mécanisme de sélection de la croissance du grain [48-50], en considérant que R_{max} est parallèle à la direction du barreau.

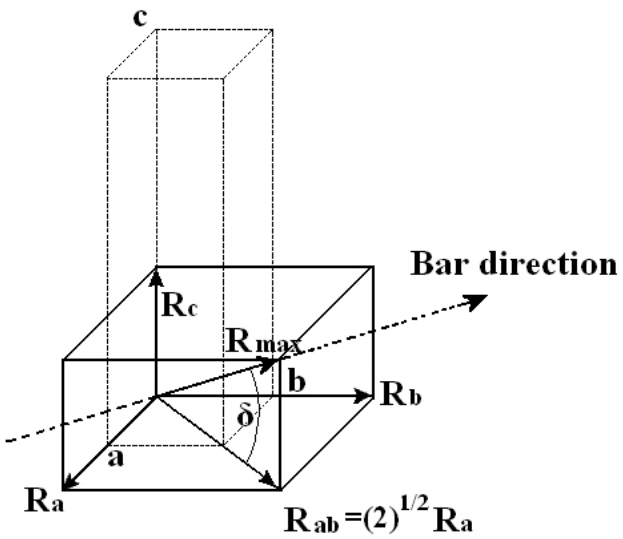


Figure 29: Schéma illustrant la relation entre les paramètres cristallographiques de Y123 et la morphologie du front de croissance. La direction de croissance est parallèle à R_{max} [49].

3.2.2.5 **Couches Minces supraconducteurs d'$YBa_2Cu_3O_{7-x}$**

3.2.2.5.1 Intérêt des couches minces

Pour des échantillons d'épaisseur comparable à la longueur de pénétration (à 0°K λ_{ab} = 140 nm et λ_c = 900 nm dans YBaCuO [51]), les propriétés supraconductrices peuvent être fortement modifiées. C'est le cas des couches minces.

Si l'épaisseur du film est inférieure à la longueur de pénétration, le champ magnétique appliqué va pénétrer uniformément dans la couche et l'on pourra voir la valeur du champ critique augmenter. Ce champ sera d'autant plus élevé que l'épaisseur sera faible. Ainsi le champ critique peut être dix fois plus élevé (près de la Tc) entre un matériau massif et un film de 1000 Å d'épaisseur.

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés du composé YBCO étant fortement anisotropes, il est donc intéressant de privilégier certaines directions cristallines. Dans notre cas, Il faut que le courant circule dans le plan ab afin de privilégier la densité de courant critique. Nous obtenons donc un matériau avec une orientation préférentielle pour exploiter au mieux ses propriétés physiques. Dans ce but, l'élaboration de films minces orientés (001), en épitaxie avec un substrat est la plus intéressante. Sur ces couches, la conduction a alors lieu dans le plan ab, ce qui implique que dans l'état normal, les pertes par effet joules sont moins

importantes. Dans l'état supraconducteur, la densité de courant est la plus élevée (supérieure à 5.10^6 A/cm² à 77 °K sans champ magnétique) et permet le transport de courants plus intenses.

3.2.2.5.2 Les techniques de dépôts

Comme nous l'avons déjà évoqué, il existe deux familles de techniques de préparation de couches minces supraconductrices : les techniques in situ et les techniques ex situ, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients propres.

Les dépôts réalisés par des techniques in situ sont supraconducteurs à la sortie des la chambre de préparation. Ils sont réalisés par co-évaporation ou évaporation séquentielle des différents constituants, dans un environnement ultra vide, nécessitant un chauffage au niveau du substrat et un apport actif d'oxygène durant la croissance. Cette dernière étant dominée par un processus de diffusion de surface, les températures sont plus faibles que dans les traitements ex situ. Un bon contrôle des taux d'évaporation est nécessaire ainsi qu'un pompage permettant d'assurer un vide au niveau des cellules d'évaporation.

Les appareillages sont généralement complexes et doivent être compatibles avec une atmosphère oxydante. La morphologie et la rugosité sont bonnes et les couches de bonne qualité cristallographique, mais il est très difficile d'obtenir des dépôts homogènes et de bonnes qualités sur des surfaces importantes (dépôt d'un diamètre de 50 mm ± 5% [52]). Les dépôts in situ ont de très bonnes propriétés supraconductrices (Jc important, Rs faible) malgré des températures inférieures aux meilleurs dépôts ex-situ. Maitrisées à l'extrême, ces techniques permettent de réaliser des dépôts monocouche par monocouche. Les techniques in situ sont plus utilisées pour la préparation d'hétérostructures pour les applications [53] et pour l'étude des propriétés physiques des supraconducteurs [54].

Les dépôts obtenus par des techniques ex-situ ne sont pas supraconducteurs à la sortie de la chambre de préparation. Ces techniques sont plus simples à mettre en œuvre. Ils sont réalisés dans des appareillages simples, offrant la possibilité de réaliser des dépôts sur les deux faces du substrat.

Les évaporations (co-évaporation ou séquentielle) se font dans un environnement ultra vide sans chauffage du substrat et sans apport d'oxygène. Il faut néanmoins contrôler précisément les flux des différentes cellules afin de d'obtenir de bonnes propriétés supraconductrices [55] (Jc [YBCO (1000 Å) / Al_2O_3] = 1.10^7 A.cm^{-2} à 4,2K et 1.10^6 A.cm^{-2} à 77K). L'évaporation peut se faire, soit à partir des espèces métalliques (Y ou Terre Rare = Tr, Ba, Cu), soit dans le cas de la voie dite BaF_2 [56] en déposant Y ou Tr, BaF_2 Cu.

La technique ex-situ permet de couvrir de larges substrats de façon homogène, néanmoins, la qualité des dépôts est moindre, tant d'un point de vue des propriétés supraconductrices que du point de vue de leur morphologie. De plus, certains substrats ne sont pas compatibles avec les températures élevées durant le traitement thermique ex-situ.

Les diverses techniques de dépôts peuvent également être classées en techniques de dépôt physiques (PVD : Physical Vapor Deposition) et techniques de dépôt chimiques (CVD : Chemical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure 30.

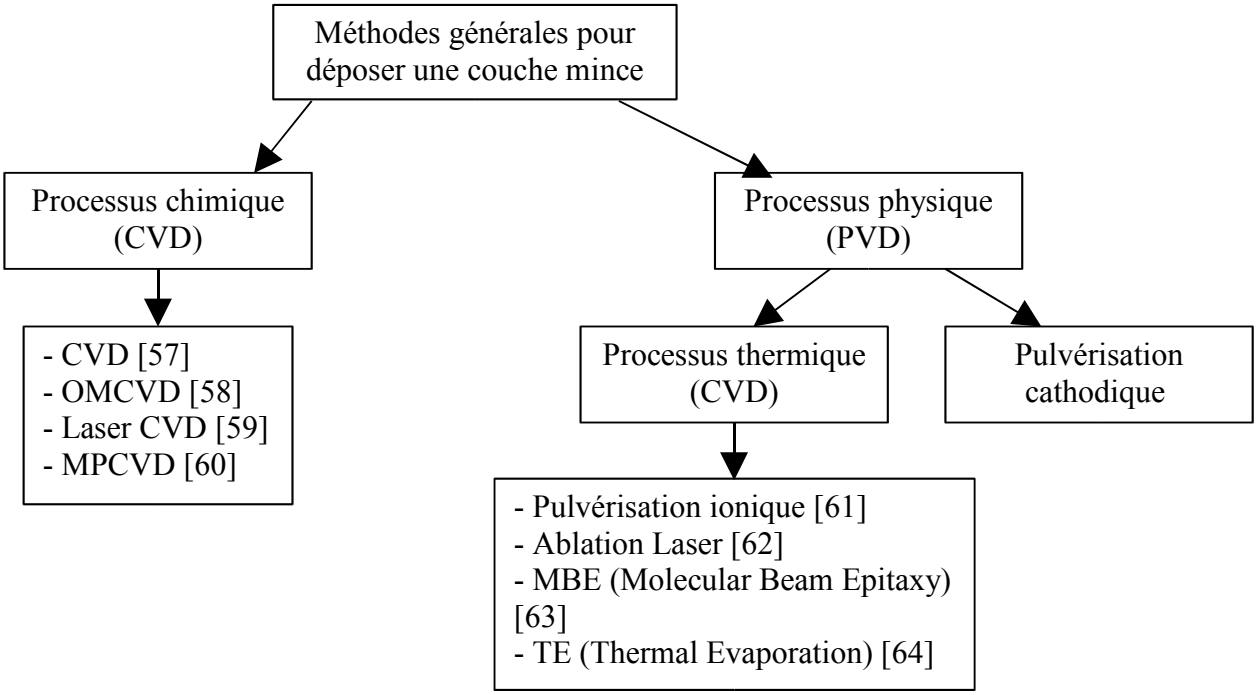


Figure 30 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.

Dans notre cas, la couche supraconductrice est déposée par co-évaporation thermique [64] après le dépôt de la couche tampon pour éviter la réaction de l'YBCO avec le substrat. On évapore les éléments Y, Ba et Cu contenus dans chaque creuset dans une chambre sous vide. On introduit localement de l'oxygène dans le substrat avec une pression partielle qui laisse une réaction propre avec le métal (Figure 31). La couche déposée est donc épitaxiée, soit un alignement non seulement des axes c mais également des axes a et b pour atteindre des propriétés de transport élevées.

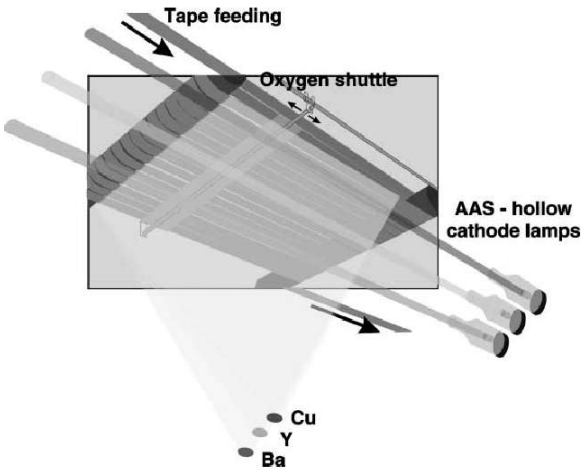


Figure 31 : schéma du principe de dépôt par co-évaporation thermique [64].

La couche tampon CeO_2 est déposée par la technique IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) (figure 32) [65-68]. L'angle d'incidence du faisceau assisté peut être réglé de 0° à 90° par rapport à la normale du substrat. Simultanément, l'angle d'incidence du faisceau de pulvérisation ionique peut aussi être ajusté de 0° à 90° par rapport à la normale de la surface de la cible CeO_2. La surface de la cible et du substrat sont réglé parallèlement l'une par rapport à l'autre et les angles d'incidence des 2 faisceaux ioniques ont été réglé à 45°. Un schéma du principe de déposition est représenté sur la figure 32. Avant le dépôt, le substrat a été abrasé par bombardement ionique (argon et oxygène).

On obtient donc une couche tampon texturée biaxialement par bombardement ionique (argon). Cette couche évite la réaction d'YBCO avec le substrat et permet de favoriser la texturation de la couche supraconductrice.

De plus, la couche d'YBCO est recouverte d'un shunt métallique (couche d'or de 100 nm) pour la protéger des points chauds (échauffements locaux) et faciliter l'injection du courant dans la couche supraconductrice.

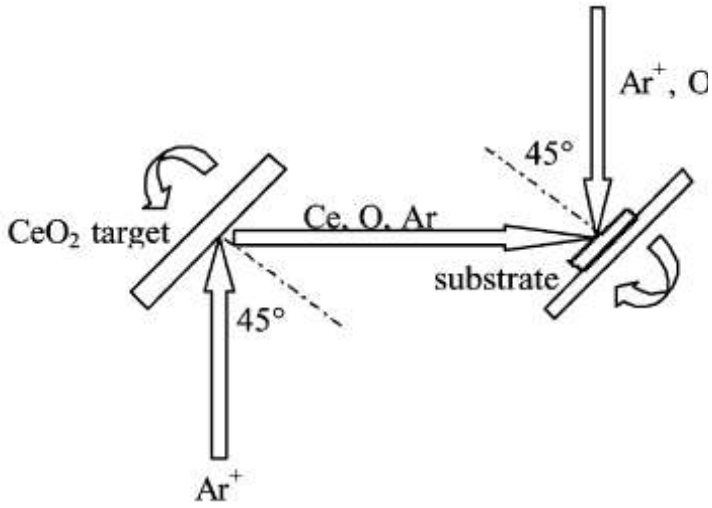


Figure 32 : schéma du principe de dépôt par la technique IBAD [65-68].

3.2.2.5.3 Choix du substrat

Le choix du substrat est très important, car il joue un rôle essentiel sur les relations d'épitaxie du film au niveau de l'interface, ainsi que dans la croissance et la composition du film. Il doit donc répondre à certaines conditions [69] :

- Un bon accord des paramètres entre la maille du substrat et celle du film afin d'obtenir un maximum de texturation.
- Pas de réaction chimique à l'interface avec le film pour éviter une modification des caractéristiques physiques du film [70, 71].
- Une dilatation thermique à peu près similaire pour éviter de créer des contraintes supplémentaires à l'interface.
- Une surface lisse, stable et résistante.

Les substrats répondant à ces conditions sont $LaAlO_3$, $SrTiO_3$, MgO, la zircone stabilisée (YSZ), le saphir recouvert d'une couche CeO_2 (CeO_2/Al_2O_3), le nickel recouvert d'une ou plusieurs couches tampons CeO_2/Ni, CeO2/YSZ/Ni, $SrTiO_3/CeO_2$/Ni…ou l'argent [72-75].
Dans notre cas, si l'on dépose directement la couche supraconductrice sur le substrat d'Al_2O_3 une couche de $BaAl_2O_4$ se forme à l'interface. Ceci entraînerai une dégradation des propriétés supraconductrices du film [76]. Une couche tampon d'oxyde de cérium est donc préalablement déposée sur l'alumine. Cette couche a été choisie pour son désaccord de maille relativement faible avec l'YBCO.

L'interface film/substrat est caractérisée par les paramètres de désaccord suivants :

$$f_a = \frac{a_f - a_s}{a_f} \qquad f_b = \frac{b_f - b_s}{b_f} \qquad \textbf{(11)} \quad [77]$$

ou a_f et b_f sont les paramètres du réseau du film d'YBCO, a_s et b_s ceux du substrat.

3.2.2.5.4 Un exemple d'applications : les limiteurs de courants

Les limiteurs de courants [78-80] permettent de protéger les lignes de courant en cas de surcharge électrique. Les installations et appareillages électriques, nécessitant d'être protégés contre d'éventuels courants de court-circuit intenses, font appel à des dispositifs de limitation de courant. Cependant, les systèmes classiques ne coupent généralement le circuit que pour des courants très élevés et avec des temps de réponse trop longs pour protéger efficacement certaines installations.

L'insertion d'un limiteur permet, d'une part, d'assumer une augmentation des puissances transmissibles dans un réseau existant sans modifier ses composants ni sa structure, d'autre part, de dimensionner différemment les réseaux futurs.

La limitation du courant par les éléments supraconducteurs est basée sur la transition ultra rapide et naturelle de l'état supraconducteur (résistance nulle) où le matériau est transparent au passage du courant à l'état normal (élévation importante de la résistance dès que la densité de courant est supérieure à la densité de courant critique Jc du matériau) où le matériau limite le courant. Application innovante de la supraconductivité, le limiteur supraconducteur est d'autant plus important pour les réseaux électriques que les techniques classiques sont pas satisfaisantes, en particuliers en haute tension. Les monodomaines d'YBaCuO sont des matériaux prometteurs pour la limitation du courant.

4. Les techniques de caractérisation

Comme, nous l'avons vu précédemment la densité de courant critique est directement liée à la texture cristallographique des matériaux supraconducteurs. Nous avons donc utilisés deux techniques de caractérisation pour déterminer la texture cristallographique (statistique d'orientation des grains d'un matériau polycristallin) des échantillons supraconducteurs.

La méthode de mesure de figures de pôles par diffraction des rayons X a été utilisée pour la détermination des textures d'oxydes supraconducteurs. Le réglage optimal du goniomètre avec

l'utilisation d'un détecteur courbe (mesure jusqu'à 120°) nous a permis d'identifier les phases présentes et déterminer la texture des phases supraconductrices (Y123, Nd123).
La méthode directe de mesure d'orientations individuelles par EBSD (Electron Backscattered Diffraction) a été également utilisée, pour réaliser des cartographies d'orientations et déterminer les désorientations des phases supraconductrices.
Les mesures de densité de courant critique J_c dans les matériaux supraconducteurs ont été déterminées soit par la méthode directe (méthode électrique) soit par la méthode indirecte (méthode magnétique).
Les mesures de transport électrique sur des supraconducteurs sont effectuées par la technique standard « mesure des 4 points » sur des échantillons de grande taille.
Pour la méthode indirecte, on utilise des échantillons de petite taille ou le courant est directement injecté en appliquant un champ magnétique externe (variation du champ magnétique). L'appareil mesure alors le moment magnétique en fonction du champ appliqué soit parallèle à l'axe c soit perpendiculaire à l'axe c à travers un PPMS (Physical Properties Measument System) ou SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). On utilise plus particulièrement le SQUID lorsque l'aimantation des échantillons mesurés est faible et le PPMS lorsque celle-ci est forte.

4.1 Diffraction RX

4.1.1 Les figures de pôle

La mesure de figures de pôles à l'aide d'un goniomètre de texture (figure 33), est la méthode la plus courante. Le goniomètre permet de mesurer des intensités diffractées I(y) correspondant aux densités $P_h(y)$ de pôles dans chaque direction y de l'échantillon, en orientant celui-ci par rapport au faisceau incident de rayons X et au détecteur par des rotations appropriées (φ,χ) qui permettent d'explorer la sphère des pôles. La famille de plans P_i est sélectionnée par l'angle 2θ entre le faisceau incident et la faisceau diffracté, délimité par les fentes du détecteur RX. Les tracés de figures de pôles sont des projections stéréographiques des intensités diffractées sur la sphère des pôles (figure 34).

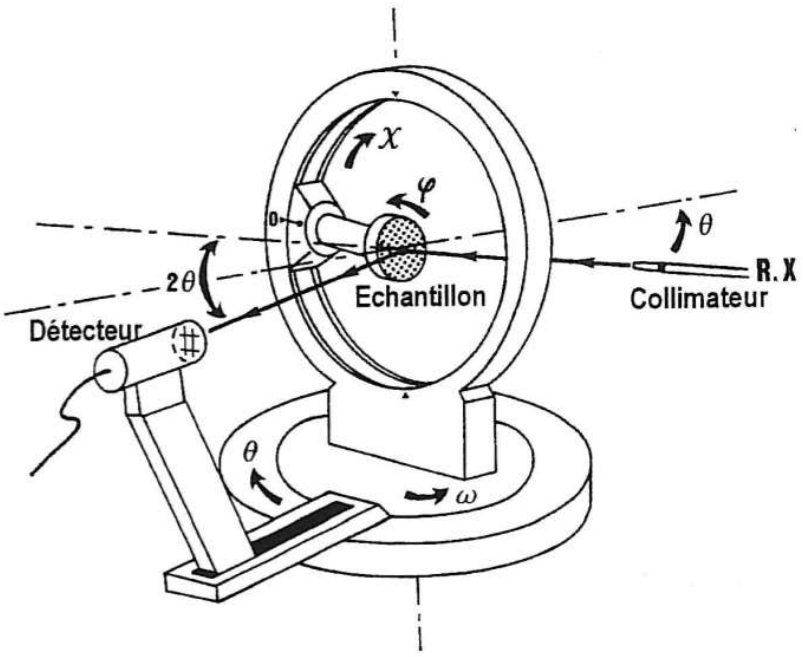


Figure 33: Schéma d'un goniomètre de texture (à 4 cercles)

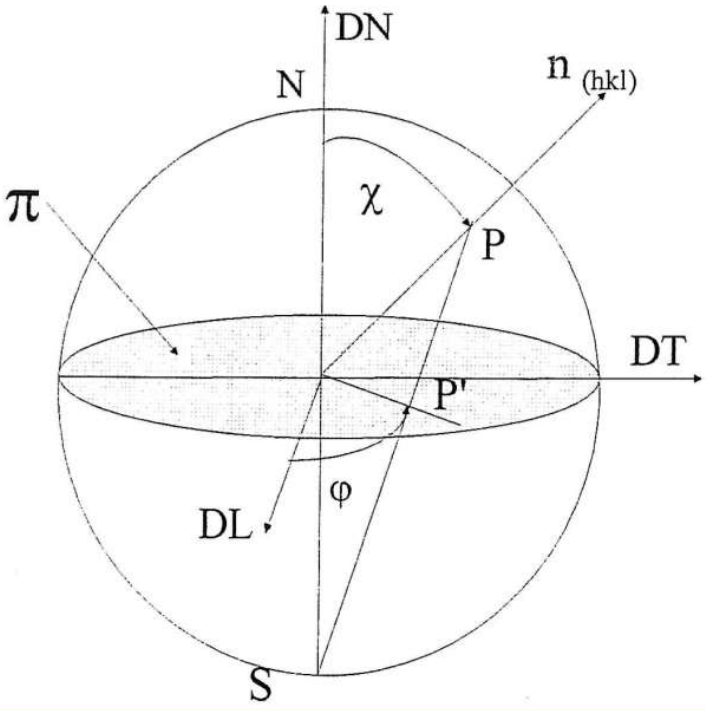


Figure 34 : sphère des pôles et projection stéréographique

4.1.2 Géométrie particulière en Incidence Réduite (IR)

Le principe consiste à réduire l'angle d'incidence α (normalement α = θ) du faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon afin d'en augmenter le volume diffractant (figure 35) [81].

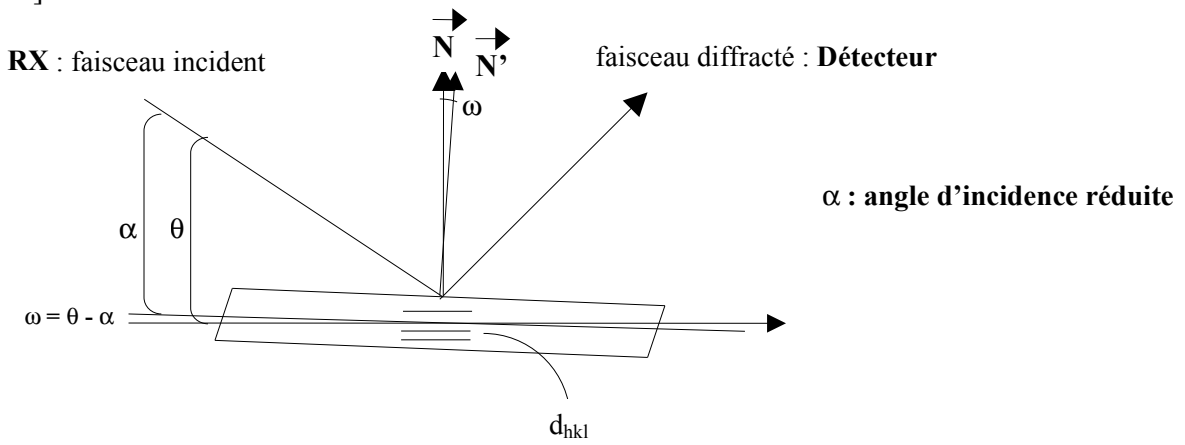


Figure 35: Représentation des différents angles caractéristiques en incidence réduite.

L'angle ω définit une zone dite Zone Masquée (ZM) au centre de la figure de pôles, inaccessible lors de la mesure. En pratique, la figure mesurée dans ces conditions doit être replacée sur une grille conventionnelle par changement de repère. La définition du changement de repère correspond aux relations [19] :

$$\cos(\phi_{Fdp}) = \cos(\phi_{gonio})\cos\omega \quad \textbf{(12)}$$

$$\beta_{fdp} = \beta_{gonio} + \Delta\beta \qquad \text{avec } \Delta\beta = \frac{\sin\omega}{\sin\phi_{fdp}} \quad \textbf{(13)}$$

où $(\beta_{fdp}, \phi_{Fdp})$ sont les coordonnées de l'intensité sur la figure de pôles, et $(\beta_{gonio}, \phi_{gonio})$ sont les coordonnées du point de mesure.

La ZM correspond à une zone au centre de la figure de pôles de rayon $\omega = \theta - \alpha$ (pour $\phi_{gonio} = 0$ $\phi_{fdp} = \omega$).

4.1.3 Corrections des figures de pôles

4.1.3.1 Le bruit de fond

Lorsqu'on effectue une mesure de figure de pôles, toutes les informations provenant du matériau analysé sont collectées, mais aussi des informations parasites étrangères à l'échantillon : réflexions parasites, fluorescence du matériau… ce second type d'information est appelé bruit de fond (figure 36). Ce bruit de fond doit être évalué pour toute mesure de figure de pôles afin d'être soustrait de l'intensité mesurée. En général, il est évalué à droite et à gauche du pic de diffraction considéré.

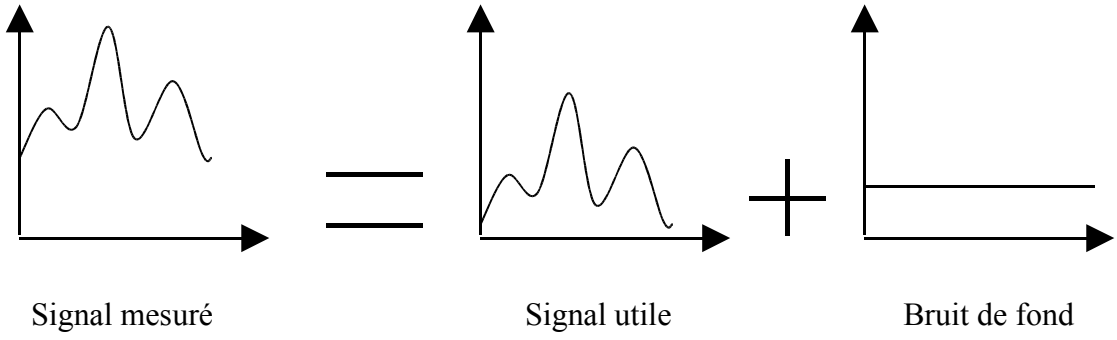


Figure 36 : Description du bruit de fond

4.1.3.2 La défocalisation

Lors des mesures de figures de pôles au goniomètre de texture, l'échantillon décline de 0 à 80°. Aux angles proches de 80°, l'information recueillie par le détecteur diminue car le faisceau incident de rayons X devient presque rasant. La tâche du faisceau incident sur l'échantillon passe de circulaire à elliptique et une grande partie de l'information est perdue (figure 37).

Pour remédier à ce problème, un système de deux jeux de fentes réglables en hauteur et en largeur est installé en amont du détecteur. Le réglage de la largeur de fente (jeu de fentes verticales) permet de sélectionner le pic de diffraction considéré et d'éviter que la diffraction due à des pics voisins ne vienne contribuer à l'intensité recueillie dans le compteur RX (figure 38).

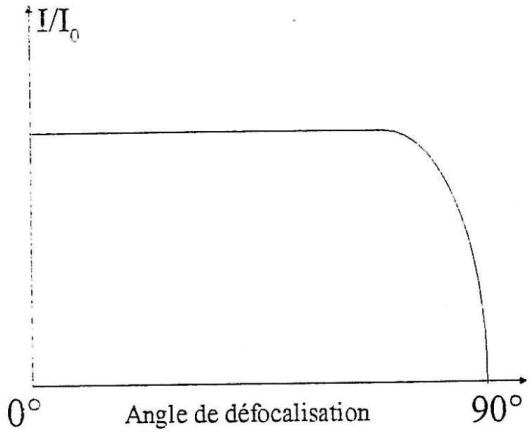


Figure 37: Effet de la défocalisation

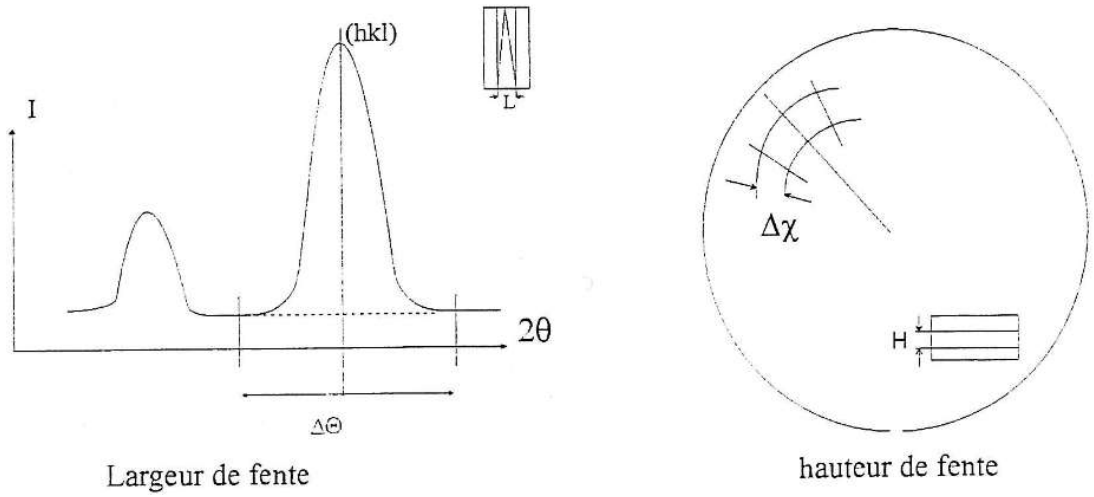


Figure 38 : Rôle de la largeur de fente L et de la hauteur de fente H

Le calcul de la largeur de fente L s'effectue de la façon suivante :

$L = 2D\tan \Delta\theta/2$ **(14)**

Avec D la distance échantillon compteur (même unités que L)

$\Delta\theta$: la résolution angulaire en degré

Le réglage de la hauteur de fente (jeu de fentes horizontales) permet de sélectionner l'information venant de la zone délimitée par le pas angulaire de déclinaison $\Delta\chi$ pour réaliser une partition de la sphère des pôles en couronnes jointives, sans trou ni chevauchement.
Le calcul de la hauteur de fente H s'effectue de la façon suivante :

$H = 2D (\sin\theta) \Delta\chi$ **(15)**
Avec D la distance échantillon compteur (même unités que H)
$\Delta\chi$ le pas de déclinaison en radians
θ l'angle de diffraction en radians

5.2 Mesure d'orientations individuelles par EBSD (Electron Backscattered Diffraction) à l'aide du MEB (microscope électronique à balayge)

La méthode de mesure d'orientations individuelles par EBSD repose sur l'indexation de diagrammes de Kikuchi, obtenus par diffraction d'un faisceau d'électrons sur des grains à l'aide du MEB. Nous allons décrire la méthode de mesure pour l'obtention et l'indexation des diagrammes de Kikuchi, puis nous allons nous intéresser à la détermination de cartographies d'orientations individuelles par EBSD.

5.2.1 Obtention de diagrammes de kikuchi

Le principe de la méthode consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur le grain dont ont veut déterminer l'orientation [82]. Au contact de l'échantillon, les électrons du faisceau monochromatique sont rétrodiffusés et forment une source monochromatique divergente. Les électrons rétrodiffusés se trouvant dans les conditions de Bragg par rapport aux plans cristallographiques, vont diffracter selon deux cônes de diffraction d'angle au sommet π-2θ, appelés cônes de Kossel (figure 39). Leurs intensités dépendent des indices du plan de diffraction, les cônes intenses correspondant aux indices de Miller faibles. Les électrons étant très énergétiques, l'angle au sommet des cônes est faible. Ainsi, l'intersection de deux lignes parallèles, l'une sombre, correspondant au cône déficitaire en électrons, et l'autre claire correspondant au cône excédentaire en électrons. L'ensemble des lignes obtenues forme un diagramme de kikuchi, dont l'indexation permet de déterminer l'orientation du cristal par rapport à repère lié à l'échantillon.

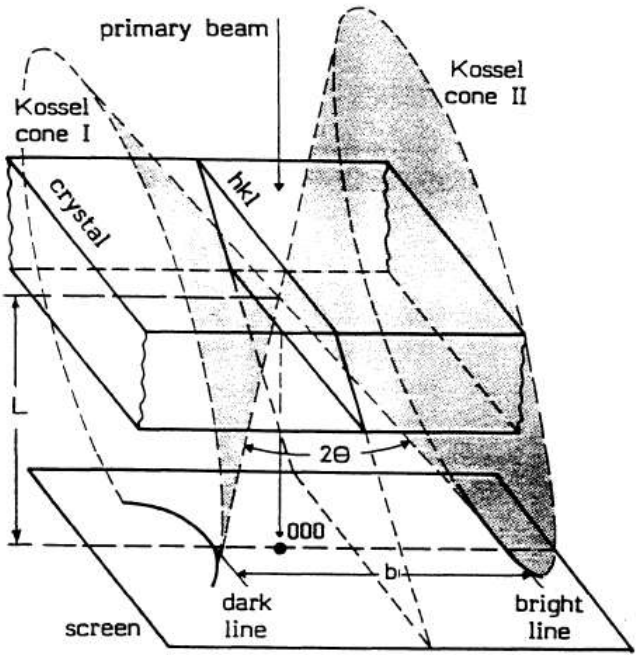


Figure 39: Schéma représentant les cônes de Kossel et les lignes de Kikuchi [82].

L'indexation des diagrammes de Kikuchi prend en compte la disposition des lignes du diagramme, notamment l'angle de diffraction θ de la relation de Bragg. L'allure du diagramme dépend des paramètres de maille et de la symétrie cristalline du cristal ayant diffracté.

5.2.2 Paramètres de l'indexation

5.2.2.1 Nombre de bandes détectées

L'indexation des diagrammes de Kikuchi s'effectue à partir de la détection automatique par analyse d'image d'un nombre minimal de lignes de kikuchi, défini par l'utilisateur. Plus le nombre de bandes détectées est grand, plus le résultat de l'indexation est précis. Lorsque la qualité du diagramme ne permet pas la détection d'un nombre suffisant de bandes, celui-ci n'est pas indexé.

5.2.2.2 Le paramètre MAD

A partir des lignes détectées, une orientation potentielle du cristal est déterminée, puis un diagramme théorique est construit. Les diagrammes théoriques et expérimentaux sont comparés, et l'écart est exprimé sous la forme d'un paramètre de désaccord, appelé MAD (Mean Angle Deviation), prenant en compte les écarts angulaires entre les lignes expérimentales et les lignes théoriques. L'opérateur doit choisir une valeur seuil de ce paramètre, en dessous duquel la solution trouvée est considérée comme correcte et est prise en compte. Ce critère permet d'éliminer d'éventuelles indexations erronées, concernant en particulier les points de mesures situés à un joint de grain, où deux diagrammes peuvent se superposer.

5.2.3 Système d'acquisition des cartographies d'orientation

Le système EBSD permet de réaliser des cartographies d'orientations, c'est-à-dire de déterminer systématiquement les orientations en différents points d 'échantillonnage correspondant aux nœuds d'une grille rectangulaire, de dimension et de pas fixés par l'utilisateur. Ces mesures permettent d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues par la mesure de texture par diffraction des rayons X. Par la mesure de cartographies d'orientations, nous pouvons connaître la localisation et l'orientation d'un ensemble de grains du matériau. Ces informations nous permettent de calculer les désorientations entre les grains voisins, ce qui fournit des indications supplémentaires à celles apportées par la fonction de texture. Par ailleurs, la détermination de cartographies avec des pas d 'échantillonnage suffisamment fins, un nombre important de mesures peut être obtenu à l'intérieur de chaque grain. Il est alors possible d'évaluer la dispersion des mesures dans le grain ou de détecter des sous-structures de faible désorientation, comme des sous-joints de grains par exemple ; Enfin, la diffraction du faisceau d'électrons dépendant de la structure cristalline, les mesures par EBSD permettent de détecter les différentes phases présentes. Ils est notamment possible de distinguer les grains de la phase Y123 ou Nd123 et la phase Y211 ou N422 est de déterminer leur orientation respectives.

L'obtention de diagrammes de Kikuchi nécessite un polissage jusqu'au diamant (1/4μm) de manière à obtenir une surface plane. Le faisceau électronique est focalisé sur l'échantillon, incliné à 70° par rapport au faisceau incident. Les diagrammes sont détectés par l'intermédiaire d'une caméra et transmis à un ordinateur pour effectuer l'indexation. Le

faisceau d électrons est alors piloté par le système d'acquisition et les diagrammes de Kikuchi sont indexés automatiquement en temps réel. Pour ces raisons, l'opérateur doit fixer au préalable des critères permettant de juger de la qualité du diagramme et de l'indexation afin de ne retenir que les mesures les plus fiables.

5.2.4 Traitement des données

Les données fournies par mesure EBSD ont été exploitées par le logiciel Channel 5 de la société HKL. Ce logiciel permet d'effectuer des corrections sur les données brutes. Il est possible d'éliminer des points de mesures aberrants ou d'attribuer des orientations aux points de mesure non indexés par une méthode de filtrage. Par ailleurs le logiciel a été utilisé pour les représentations graphiques des cartographies d'orientation.

5.3 Mesures magnétiques

Les mesures de densité de courant critique J_c dans les matériaux supraconducteurs peuvent être déterminées soit par le transport électrique (méthode directe) soit par la méthode magnétique (méthode indirecte). Ces méthodes ne mesurent pas la même densité de courant critique. La méthode électrique mesure la densité de courant critique à travers l'échantillon (voir figure 40b) alors que la méthode magnétique mesure la densité de courant à l'intérieur des grains (voir figure 40a). Nous distinguons donc la densité de courant critique intra et inter-grains. Celle intra est la plus élevée, elle est déterminée par le pinning du matériau. Celle inter-grains est définie par les joints qui agissent comme des jonctions faibles. Cependant, si le matériau présente un excellent alignement et un joint mince, la densité de courant critique inter-grains se rapproche de celle dans les grains (figure 40). Par contre, la détérioration devient très grande dès qu'il y a désorientation relative entre les grains : les joints de grains constituent alors des obstacles au passage du courant. Cependant, il est possible de s'affranchir des jonctions faibles en supprimant les jonctions comme pour les matériaux monograin. La figure 41 indique l'influence de l'orientation relative entre deux grains sur les propriétés de transport entre eux.

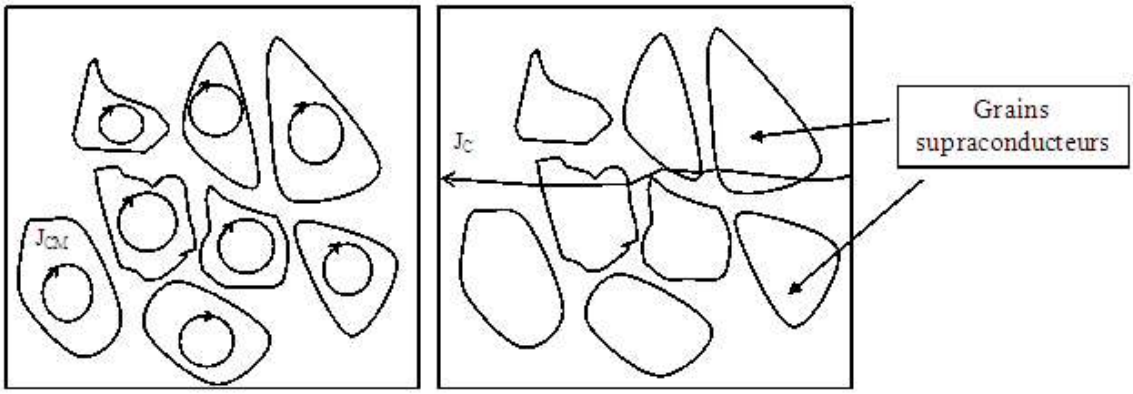


Figure 40: Schéma représentant la densité de courant magnétique à l'intérieur des grains (a), la densité de courant électrique inter-grains (b).

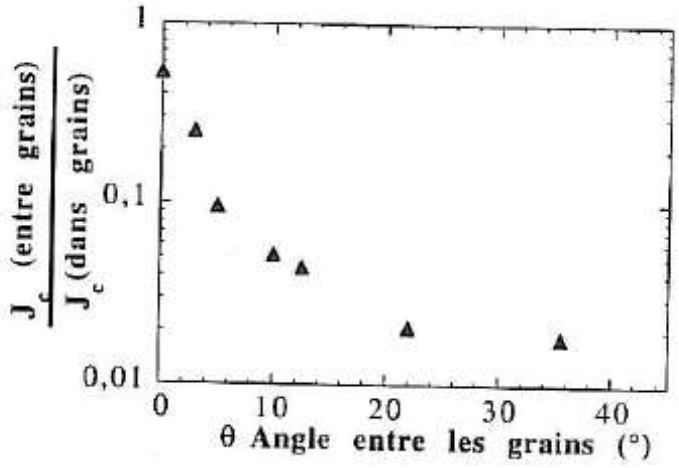


Figure 41 : Effet de l'orientation de grains sur les propriétés de transport [83].

5.3.1 Transport électrique

Les mesures de transport électrique sur des supraconducteurs sont effectuées par la technique standard « mesure des 4 points » dû fait de la répartition des contacts électriques sur l'échantillon.

Cette technique consiste à injecter un courant I connu dans un barreau supraconducteur et de mesurer la différence de potentiel à travers l'échantillon comme illustré dans la figure 42. Les contacts sont réalisés en 4 points avec de la laque d'argent. Deux contacts se trouvent aux extrémités du barreau où sont soudés des fils de cuivre torsadés qui servent à amener le courant dans l'échantillon. Les 2 autres contacts servent à mesurer la différence de potentiel

dans le but de déterminer la densité de courant critique Jc. L'installation est composée d'un cryostat, d'un générateur de courant continu et d'un nano-voltmètre (figure 43).

Pour déterminer la densité de courant critique, nous utilisons la loi de comportement magnétique suivante (figure 44):

$$e(J,B,T) = e_c \left(\frac{j}{j_c(B,T)} \right)^{n(B,T)} \quad \textbf{(16)}$$



Figure 42 : Représentation schématique de la technique standard « mesure des 4 points » dans un matériau supraconducteur.

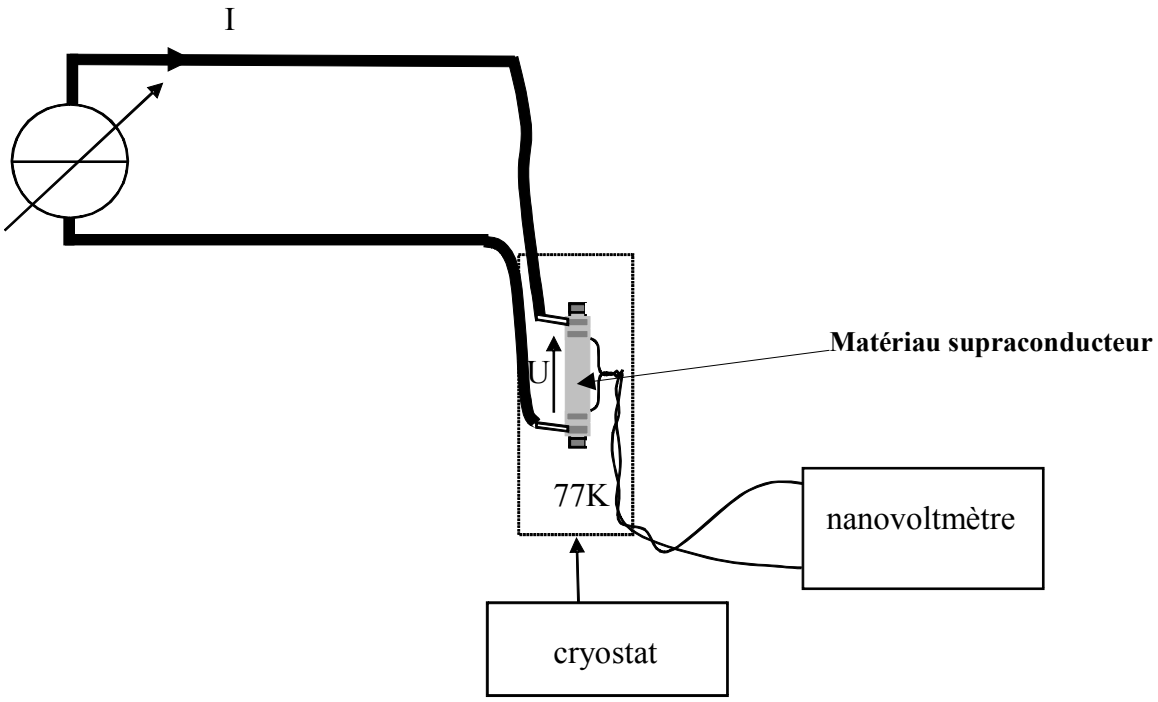


Figure 43 : Représentation schématique du montage réalisé pour mesurer la densité de courant critique Jc dans un matériau supraconducteur.

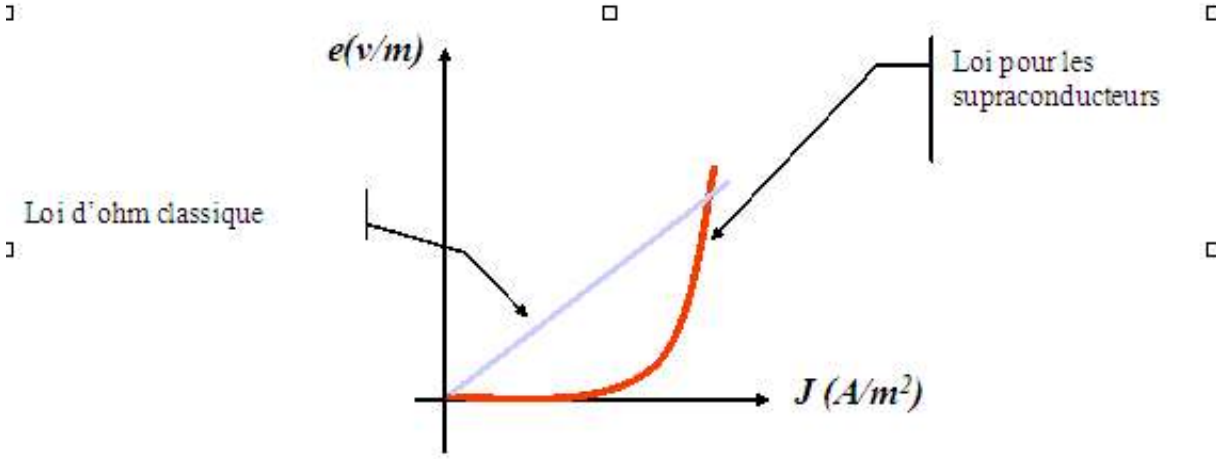


Figure 44: Lois de comportement électriques et magnétiques.

5.3.2 Transport magnétique

5.3.2.1 Cycle d'hystérésis

- La première branche est obtenue en augmentant le champ magnétique de 0 à H_{max}. Cette branche contient la courbe de première aimantation $M_{vg}(H)$ décrivant la pénétration des courants supraconducteurs à l'intérieur de l'échantillon. Tant que H est inférieur à H_{C1}, le matériau est dans l'état Meissner.
- La deuxième branche est obtenue en faisant diminuer le champ de H_{max} à 0. Elle contient la courbe de début de diminution du champ, $M_{r1}(H)$, décrivant la pénétration des courants supraconducteurs dont le sens est opposé à celui des courants correspondant à la courbe de première aimantation.
- La troisième branche est une continuité de la seconde en faisant varier le champ de 0 à H_{max}.
- La quatrième et la cinquième branche sont symétriques par rapport à l'origine (H = 0, M = 0) respectivement aux deuxième et troisième branches.

(figure 45)

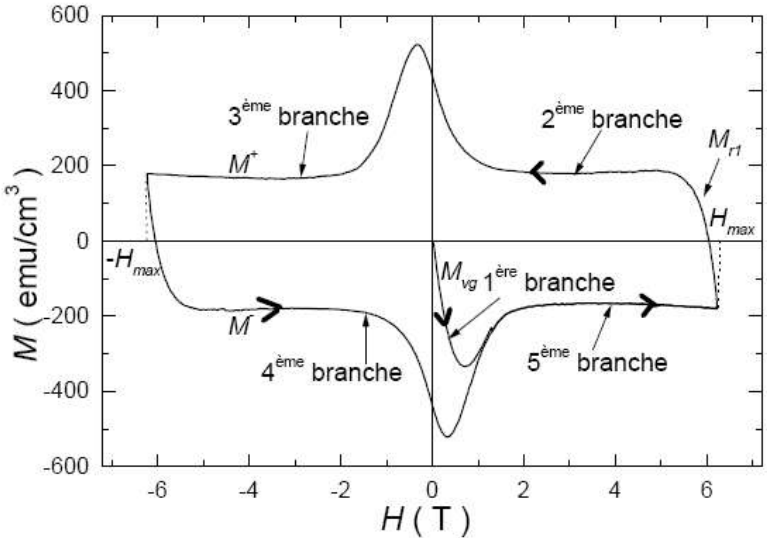


Figure 45 : Les différentes branches d'un cycle d'aimantation M(H) d'un SHTC. M^+ et M^- sont les branches du cycle obtenu respectivement en champ décroissant et en champ croissant.

5.3.2.2 Modèle de Bean

Un cycle d'hystérésis effectué à partir du modèle de Bean est représenté sur la figure 46.
La courbe de première aimantation M_{vg} rejoint la courbe M_- à H_p. Quand H est supérieur à H_{C1} un courant d'écrantage de valeur J_c apparaît à la surface de l'échantillon, qui augmente linéairement avec le champ jusqu'à atteindre le cœur de l'échantillon. Le champ correspondant H_p est appelé champ de première pénétration. Quand H dépasse H_p, J_c étant indépendant du champ appliqué, l'aimantation M reste constante dans le matériau.
- La courbe correspondant au renversement du champ, M_{r1}, relie les courbe M_+ et M_-. Elle s'étend sur 2Hp. Lorsque le champ décroît, des courants vont s'établir en surface de façon à s'opposer à la variation de flux. Ces courants d'écrantage circulent dans le sens contraire aux courants précédents et s'imposent progressivement dans tout le matériau au fur et à mesure que le champ appliqué diminue. A champ nul, une aimantation rémanente demeure dans l'échantillon, qui est toujours parcouru par les courants d'écrantage.

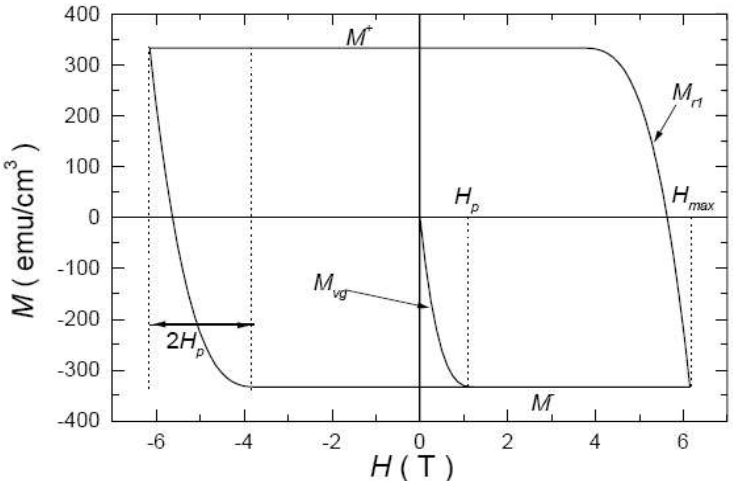


Figure 46 : Cycle d'hystérésis obtenu dans le cadre du modèle de Bean.

Nous constatons clairement les limites du modèle Bean en comparant le cycle d'hystérésis de la figure 45 d'un SHTC à celui de Bean (figure 46). Le cycle d'aimantation d'un SHTC présente presque toujours une bosse à bas champ qui n'existe pas dans le cycle de Bean. Les courbes M_+ et M_- du cycle d'hystérésis d'un SHTC, contrairement au cycle de Bean, dépendent du champ magnétique. Cela est dû au fait que dans le modèle de Bean, la variation de J_c en fonction de H et les effets d'anisotropie sont négligées.

Pour l'étude du comportement magnétique, des cubes de 1 à 2 mm d'arête ont été clivés selon les plans (ab), de façon à récupérer aisément l'axe cristallographique c. La forme cubique permet de considérer le coefficient démagnétisant pour les deux orientations du champ, appliqué parallèlement ou bien perpendiculairement à l'axe c. Le cycle d'hystérésis a été enregistré à 77K avec un champ appliqué parallèlement à l'axe c, à partir duquel nous avons déterminé les densités de courant critique d'aimantation calculées en utilisant le modèle de Bean [84], selon l'expression :

$$J_c = \frac{20\,\Delta M}{a\left(1-\frac{a}{3b}\right)} \quad \textbf{(17)}$$

J_c : densité de courant critique (A/cm²).

$\Delta M = M_{+} - M_{-}$:différence d'aimantation entre la branche du cycle en champ décroissant et la branche en champ croissant (emu/cm^3).
a et b : dimensions de l'échantillon perpendiculaire au champ appliqué avec a < b (cm).

Cette expression, bien que ne donnant pas la valeur strictement exacte de la densité de courant critique, est souvent utilisée en pratique pour mesurer les densités de courants de petits échantillons sur lesquels une mesure de transport est impossible. Elle constitue surtout un bon test comparatif de la qualité et des potentialités des différents échantillons.

5.3.2.3 Dispositif de mesure

Pour la méthode indirecte, le courant est directement injecté en appliquant un champ magnétique externe (variation du champ magnétique). L'appareil mesure alors le moment magnétique en fonction du champ appliqué soit parallèle à l'axe c soit perpendiculaire à l'axe c à travers un PPMS ou SQUID. On utilise plus particulièrement le SQUID lorsque l'aimantation des échantillons mesurés est faible. Cela est dû au fait qu'il présente une forte sensibilité de mesure (10^{-8} emu).

5.3.2.3.1 PPMS (Physical Properties Measument System)

Le PPMS a été utilisé pour les échantillons massifs texturés ayant une forte aimantation. Il est équipé de bobines supraconductrices pouvant développer un champ magnétique vertical de 9T, de bobines de détection, d'un moteur linéaire et d'un cryostat à hélium liquide muni d'une régulation de température permettant de travailler entre 4.2K et 400K.
L'échantillon est disposé dans une paille en plastique. Cette paille est suspendue au bout d'une tige. L'ensemble tige et paille (contenant l'échantillon) est introduit dans le compartiment échantillon et accroché à une unité de transport qui assure le mouvement de l'échantillon (figure 47). La paille doit être centrée exactement entre les bobines captrices. On mesure alors l'aimantation en fonction de la température.

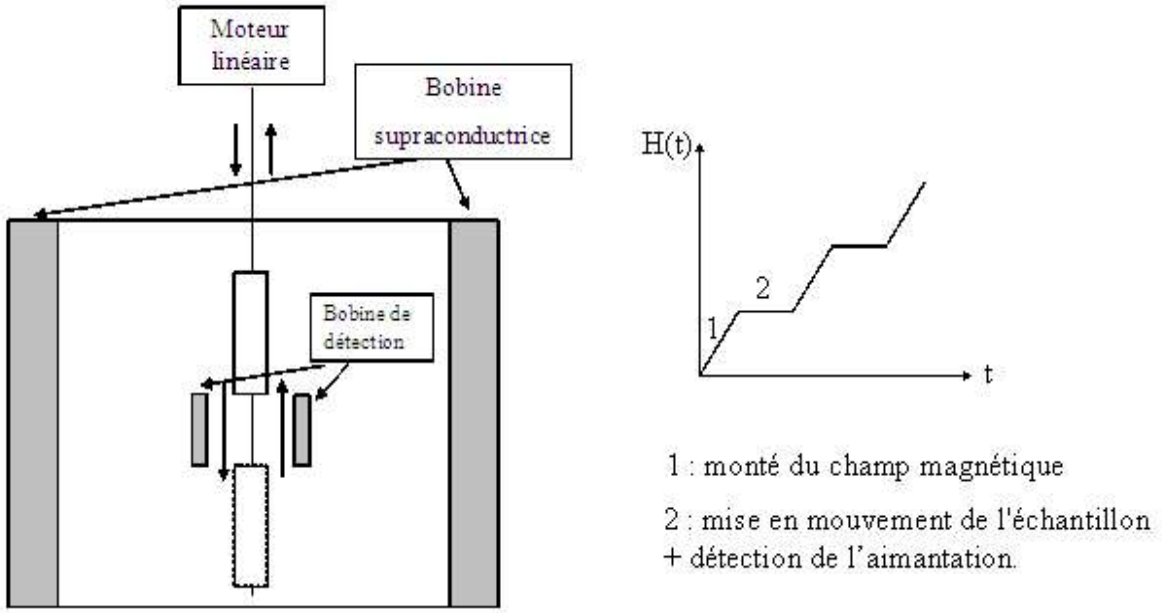


Figure 47 : Représentation schématique du compartiment échantillon du PPMS, ainsi que la variation de H en fonction du temps.

5.3.2.3.2 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

L'échantillon est placé à l'intérieur d'une enceinte située au centre d'un ensemble de trois bobines supraconductrices (figure 48), disposées verticalement, en série. La première et la troisième bobine ont N spires et sont bobinées dans le même sens. La deuxième bobine a un nombre 2N de spires et est bobinées en sens inverse. L'ensemble de ces bobines permet d'éviter l'influence des courants induits par les variations d'un champ magnétique extérieur. L'échantillon est déplacé le long de l'axe des bobines, ce qui produit une variation de flux magnétique qui induit un courant. La bobine intermédiaire transmet cette variation de flux au SQUID (anneau supraconducteur en niobium-titane, interrompu par une jonction Josephson qui se comporte comme une résistance). Le circuit de mesure comporte un réseau (L, C) de fréquence de résonance de quelques MHz; ce circuit est couplé au SQUID. La mesure se fait en détectant les variations d'amplitude de la tension radiofréquence aux bornes du circuit de détection. Par rapport à la magnétométrie à gradient de champ alternatif, le magnétomètre à SQUID permet une détermination sans ambiguïté du moment magnétique absolu de l'échantillon. De plus, les gammes de champs magnétiques et de température accessibles sont

beaucoup plus larges (la bobine supraconductrice est capable de fournir des champs magnétiques allant jusqu'à 6 T).

Les bobines qui génèrent le champ magnétique et le détecteur SQUID utilisent la supraconductivité. Ces dispositifs baignent dans l'hélium liquide en permanence. L'appareil est entièrement automatisé ; il est piloté par un micro-ordinateur PC qui gère la régulation en température, le champ magnétique et le système de détection SQUID. Le fichier informatique de sortie donne l'aimantation M du composé à la température T et un champ magnétique H donné.

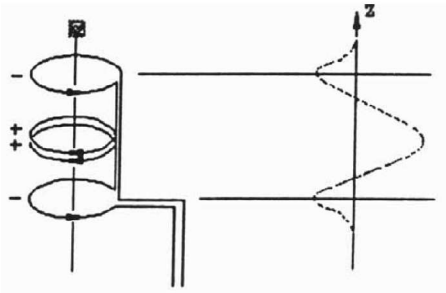


Figure 48 : Schéma de l'empilement des bobines captrices et du signal obtenu après le déplacement de l'échantillon entre les bobines. En mode DC (champ statique), le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines captrices.

Références bibliographiques du chapitre I:

[1] H. Kammerlingh Onnes, Akad. Van Wettenschappen, 14, 113, 818 (1911).

[2] JG Bednorz, KA Muller , Z Phys B 64, 1986.

[3] MK Wu et al, PRL 58, 1987.

[4] F. London & H. London, Proc : Roy. Soc. A149, 72 (1935).

[5] F. London & H. London, Proc : Roy. Soc. A155, 71 (1935).

[6] P.L. Ginzburg & L.D. Landau, Zhur. Eksperin. Theoret. Fiz., 20 (1950) 1064.

[7] K. Salama et D.F. Lee, Supercond. Sci. Technol. 7, 177 (1994).

[8] M. Murakami, studies of high Tc Superconductors vol 9 ed A.V. Narkilar, Nova Science Publisher.

[9] H. Fujimoto et al japanese J. Appl. Phys. 29, 1793 (1990).

[10] M. Murakami et al, Supercond. Sci. Technol. 4, S43 (1991).

[11] Y. Ishikawa et al., Physica C 185-189, 2375 (1991).

[12] W. Meissner & Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787 (1933).

[13] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 106, 162 (1957).

[14] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

[15] P.K. Gallagher, H.M. O'Bbryan, S.A. Sunshine, D.W. Murphy, Mat. Res. Bull, 22, 995 (1997).

[16] M.K. Wu, J.R. Ashburn, 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).

[17] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, Phys. Rev. B 41 (1990) 1863-1877.

[18] M. Cyrot and D. Pavuna, Introduction to superconductivity and high Tc materials, World Scientific (1992).

[19] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, A. P. Paulikas, Phys. Rev. B 41, 4173 (1990).

[20] R.S Roth , K.L.Davis, J.R. Dennis, Adv. Ceram. Mat. 2, 303-312 (1997).

[21] T. Aselage, K. Keefer, J. of Mater. Res. 3, 1279-1291 (1988).

[22] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano, Adv. Supercond. 3 (1991) 733-736.

[23] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott, and R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B37, 7850-7853 (1987).

[24] S. Jin et al. Appl. Phys. Lett. 52, 2074 (1988).

[25] P. J. Mc Ginn et al. Physica C 161, 198 (1989).

[26] P. J. Mc Ginn et al. Physica C 176, 203 (1991).

[27] P. de Rango, Thèse de l'Université J. Fourier Grenoble (1992).

[28] M. Susuki, T. Murakami, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L524 (1987).

[29] P. Chaudhari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire, R. J. Gambino, Phy. Rev. Lett. 58, 2684 (1987).
[30] P. Chaudhari, F.K. LeGoues, A. Segmüller, Science 238, 342 (1987).

[31] M. Naito, R.Hhammond, B. Oh, M.R. Hahn, J. W. P. Hsu, P. Rosenthal, A. F. M.

[32] J.Kwo, T. C. Hsieh, R.M. flemming, M. Hong, S. H. Liou, B. A. Davidson, F.C. Feldman, Phys. . Rev. Lett. B 36, 4039 (1987).

[33] K. Char, A.D. Kent, A. Kapitulnik, M. R. Baysley, T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 51, 1370 (1987).

[34] C. Webb, S.-L. Weng, and J. N. Eckstein, N. Missert, K. Char, D. G. Schlom, E. S. Hellman, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, and J. S. Harris, Appl. Phys. Lett. 51, 1191 (1987).

[35] D. Dijkkamp and T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51, 619 (1987).

[36] R. E. Somekh, M. G. Blamire, Z. H. Barber, K. Butler, J. H. James, G. W. Morris, E. J. Tomlinson, A. P. Schwarzenberger, W. M. Stobbs & J. E. Evetts, Nature 326, 857 (1987).

[37] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott, and R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B37, 7850-7853 (1987).

[38] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto, J.J.A.P. 28,1189-1194 (1989).

[39] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao, and K. Sun, Appl. Phys. Lett. 54, 2352 (1989).

[40] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G.Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L.Hittermen, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang and M.S. Kleefish, Phys. Rev. B 36 (1987) 3608-3616.

[41] K. Fukuda, S. Shamoto, M. Sato and K. Oka, Anisotropy of magnetic behavior of high-T_c oxides, Solid state commun., 1988, 65(11):1323-1328.

[42] M. Miljak, G. Collin, A. Hamzic, J.M.M.M. 76-77, 609-611 (1988).

[43] P. de Rango, Thèse de l'Université J. Fourier Grenoble (1992).

[44] L. Durand, Thèse de l'Université de Paris-6 Université (1995).

[45] Michael J. Cima, Merton C. Flemings, Anacleto M. Figueredo, Masahiko Nakade, Hideo Ishii, Harold D. Brody, and John S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72, 179 (1992).

[46] T. Izumi, Y. Nakamura, T. H. Sung, and Y. Shiohara, Proc. 4th Int. Sympos. On Supercond. (ISS'91), Tokyo, Japon (1991).

[47] M. C. Flemings, Solidification processings, Mc Graw-Hill, New York, Chapter 4 and 5 (1974).

[48] Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 9(6), 1350-1356(1994).

[49] S. Marinel, J. Provost, G. Desgardin, Physica C 294, 129-139 (1998).

[50] Y. Imagawa, Y. Shiohara, Physica C262, 243-248 (1996).

[51] H. Kitano, T. Shibauchi, K. Uchinokura, A. Maeda, H. Asaoka and H. Takei, Phys. Rev. B 51, 1401, (1995).

[52] S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, R. C. Dye, X. D. Wu, L. Luo, and D. W. Cooke, Appl. Phys. Lett. 59, 1374 (1991).

[53] L. P. Lee, K. Char, M. S. Colclough, and G. Zaharchuk, Appl. Phys. Lett. 59, 3051 (1991).

[54] Douglas H. Lowndes, David P. Norton, and J. D. Budai, Phys. Rev. Lett. 65, 1160 - 1163 (1990).

[55] Michael P. Siegal, Julia M. Phillips, R. B. van Dover, T. H. Tiefel, and J. H. Marshall, J. Appl. Phys. 68, 6353 (1990).

[56] S. W. Chan, B. G. Bagley, L. H. Greene, M. Giroud, W.L. Feldmann, K. R. Jenkin, and B. J. Wilkins, Appl. Phys. Lett. 53, 1443 (1988).

[57] Kazutoghi Higashiama, Takashia Ushida, Hiroyuki Higa, Izumi Hirabayashi, Shoji Tanaka, Japn. J. Appl. Phys. 30, 1209 (1991).

[58] A.D. Berry, D.K. Gaskill, R.T. Holnm, E.J. Cukauskas, R. Kuplan, R. L. Henry, Appl. Phys Lett. 52, 1734 (1988).

[59] A. Kar, J. Mazumder, Materials Science and Engineering B41, 368-373 (1996).

[60] Naoyuki Takahashi, Akinori Koukitu, Hisashi Seki, Journal of Crystal Growth 169, 463-468 (1996).

[61] J. Gao, Y.Z. Zang, B.R. Zhao, P. Out, C.W. Yuan, L. Li, Appl. Phys. Lett. 53, 2675 (1988).

[62] M. Lorenz, H. Hochmuth, H. Bömer, D. Natusch, K. Kreher, MRS Spring Meeting San Francisco 1994, MRS Proc. vol. 341, 189-194 (1994).

[63] V. S. Achutharaman, K. M. Beauchamp, N. Chandrasekhar, G. C. Spalding, B. R. Johnson, A. M. Goldman, Thin Solid Films 216, 14-20 (1992).

[64] R. Nemetschek, W. Prusseit, B. Holzapfel, J. Eickemeyer, B. DeBoer, U. Miller, E. Maher, Physica C 372-376, 880-882 (2002).

[65] J. Wang, R. Fromknecht, G. Linker, Surface and Coatings Technology 158 –159, 548–551 (2002).

[66] M.Q. Huang, J. Geerk, S. Massing, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 148, 793 (1999).

[67] J.R. Groves, P.N. Arendt, H. Kung, IEEE Trans. Appl. Superconduct. 11 2822 (2001).

[68] Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, IEEE Trans. Appl. Superconduct.11 2816 (2001).

[69] R. Wordenweber, Supercond. Sci. Technol. 12, (1999) R86-R102.

[70] H. Nakajima, S. Yamaguchi, K. Iwasaki, H. Morita, H. Fujimori, Y. Fujino, Appl. Phys.Lett. 53, 1437 (1988).

[71] D. M. Hwang, Q. Y. Ying, H. S. Kwok, Appl. Phys. Lett. 58, 2429 (1991).

[72] N.McN Alford, S.J. Penn, T.W. Button, Supercond. Sci. Technol 10, 169-185 (1997).

[73] E.K.Hollmann, O.G Vendik, A.G. Zaitsev, B.T. Melekh, Supercond. Sci. Technol 7, 609-622 (1994).

[74] M. Jergel, A. Conde Gallardo, C. Falcony Guajardo, V. Strbik, Supercond. Sci. Technol 9, 427-446 (1996).

[75] W.L. Holstein, L.A. Parisi, et coll, J. Mater. Res. 8, 962 (1993).

[76] C.L Briant, J.A DeLuca, P.L. Karas, M.F.Garbauskas, J.A. Sutliff, A.Goyal, D. Kroeger, J. Mater. Res. 10, N4 823 (1995).

[77] S.C Jain., A.H. Harker, R.A Cowley, Phil. Mag. A 75 1461 (1997).

[78] J.D Hodge, H. Muller, D.S Applegate and Q. Huang, Appl. Supercond. 3, 469-482 (1995).

[79] W. Paul, M. Chen, M. Lakner, J. Rhyner, D. Braun and W. Lanz, Physica C 354, 27-33 (2001).

[80] J. Passi, P.F. Herrmann, T. Verhaege, J. Lehtonen, J. Bock, L. Cowey, H.C. Freyhardt, A. Usoskin, G. Moulaert and M. Collet, Physica C 354, 1-4 (2001).

[81] J.J. Heizmann, A. Vadon, Schlatter, J. Bessière, Adv. in X-Ray Anal., 32, p. 285 (1989).

[82] R. A. Schwarzer, "The Determination of Local Texture by Electron Diffraction–A Tutorial Review," Textures and Microstructures, vol. 20, no. 1-4, pp. 7-27 (1993).

[83] D.Dimos et al., Physical Review Letter, Vol 61, 1988.

[84] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 250-253 (1962).

[85] T.B Lindemer., F.A Washburn., C.S. MacDougall, R. Feenstra, O.B. Cavin, Phys. C 178, 93-104 (1991).

CHAPTER 2:

Microstructure, texture and epitaxial relationship of thin film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CeO_2$/saphire using EBSD and XRD.

Introduction

Due to their demonstrated properties, the YBCO thin films are considered as good candidates in fault current limiters. YBCO films deposited on CeO_2-buffered sapphire (Al_2O_3) has generated much interest because of their reproducibly high film quality, high critical temperature (Tc) and high critical current density (Jc). These parameters are directly related to the microstructure and crystallographic texture. Orientation control in YBCO film is one of the important steps during film fabrication. Nowadays many YBCO film orientation techniques have been brought up.

In this chapter, a YBCO thin film was deposited by means of thermal co-evaporation on a CeO_2 buffer layer which was grown on r-cut (1-102) Al_2O_3 substrate by Ionic Beam Assisted Deposition (IBAD). We investigated the crystallographic textures of the YBCO film by using electron back scatter diffraction (EBSD) in order to deduce the epitaxial relationship between the superconducting layer and the buffer layer.

Microstructure, texture and epitaxial relationship of thin film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CeO_2$/saphire using EBSD and XRD.

S. Grira[1], N. Maloufi[1], N. Gey[1], B. Douine[2], G. Hofer[3], C. Bellouard[4], J. Lévêque[2], C. Esling[1]

[1] LETAM, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57012 METZ Cedex 1.

[2] GREEN, CNRS – UMR 7037, University Henri Poincaré, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France.

[3] Former Head of Thermodynamics Department, Siemens KWU, Erlangen (Germany).

[4] LPM, CNRS – UMR 7556, University Henri Poincaré – Nancy, Vandoeuvre lès Nancy, France.

Abstract

We investigated the crystallographic textures of the YBCO film by using electron back scatter diffraction (EBSD) in order to deduce the epitaxial relationship between the superconducting layer and the buffer layer. The YBCO film has been textured by thermal co-evaporation. The CeO_2 buffer layer was grown on r-cut (1-102) Al_2O_3 substrate by Ionic Beam Assisted Deposition (IBAD). The morphology of the CeO_2 buffer layer and YBCO film has been observed by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The hysteresis cycle obtained with the aim of a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer allow the determination of T_c = 87.3 K and $Jc^{ab\perp} = 2.3 \times 10^5$ A/cm², $Jc^c = 7.2 \times 10^2$ A/cm² at 77 K. Quantitative texture analysis has been done on the superconducting layer and CeO_2 film with the help of EBSD measurements and X-ray pole figures. The CeO_2 buffer layer is a quasi single crystal with the a-axis perpendicular to the film surface. The following epitaxial relations are found between the superconducting film, the buffer layer and sapphire substrate: [11-20] Al_2O_3 // [100] CeO_2, [-1101] Al_2O_3 // [010] CeO_2 and [010] YBCO // [110] CeO_2, [100] YBCO // [-110] CeO_2.

Keywords : CeO_2 buffer layer, YBCO film, epitaxial relationship, EBSD, XRD

1. Introduction

Because epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) thin films can have strong vortex-pinning centers [1,2] and high critical current density (Jc) [3-5], they present enormous potential for use in fault current limiters [6] and microwave devices [7,8].

However, Jc is directly related to the crystallographic texture**.** To prevent weak link grain boundaries and then low critical current densities it is necessary to perform one preferential crystallographic orientation of the c-axis during the elaboration of these thin films. This is why it will be relevant to interest in the growth process of the superconducting layer to study the epitaxial relationship [9,10].

The crystallographic textures of the YBCO films grown on different substrates are basically studied by X-ray diffraction (XRD) [11,12] and transmission electron microscopy (TEM) [13,14]. However, information on the orientation of the a and b axis, which is essential for defining the epitaxial relationship between the YBCO film and the substrate, is not obtained by XRD. On the other hand, the TEM is a method which provide a limited information (analyzed zone in the order of μm) destructive to the film. To the contrary, the Electron backscatter diffraction (EBSD) enables the determination of local grain orientation in the range of many hundred of μm without destroying the sample. The EBSD technique has also been applied to surfaces of high-Tc superconductors [15, 16].

In order to deduce the epitaxial relationship between the YBCO film and buffer layer, we investigated the crystallographic texture and microstructure of the sample by using EBSD. The studied sample is composed of a YBCO film prepared by the co-evaporation thermal method on r-cut (1-102) Al_2O_3 single-crystal substrate buffered with CeO_2. The morphology of the YBCO film and buffer layer was characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The orientations were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Electron backscatter diffraction (EBSD). The Determination of critical temperature (Tc) and critical current density (Jc) were done by superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer and the standard four-probe technique.

2. Experimental procedure

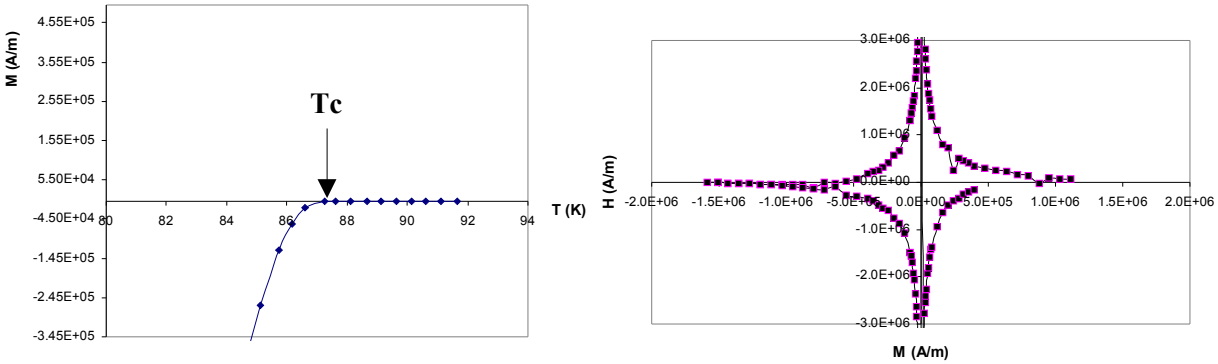
The CeO_2 film was grown on r-cut (1-102) Al_2O_3 substrate (0.5 mm thickness) by Ionic Beam Assisted Deposition (IBAD) [17-20]. Then, YBCO film was grown up to a thickness of 300 nm by thermal co-evaporation [21]. The oxygen was locally introduced at the substrate with a partial pressure which allows proper reaction with the metals. The metallic shunt of gold was deposited to protect the YBCO film from hot points and to facilitate the injection of the current.

AFM and SEM characterizations were performed in order to determine the morphology of the CeO_2 buffer layer and YBCO film.

Local diffraction measurements were carried out using electron backscattering technique (EBSD). SEM observations and EBSD acquisitions were performed on a 6500F JEOL FEG-SEM equipped with the HKL Channel 5 system. EBSD technique is based on the acquisition of Kikuchi patterns in a scanning electron microscope [23,24]. The Kikuchi patterns are generated at an acceleration voltage of 15kV, recorded by means of a Nordlys II camera. To produce a crystallographic orientation map, the electron beam was scanned over a selected surface area and the resulting Kikuchi patterns were automatically indexed and analyzed. These data were then further analyzed using the analysis software package. Detailed description of EBSD mechanism and measurement procedure can be found in Ref. [25].

XRD measurements were carried out on a texture goniometer using the Co Kα radiation (λ = 1.789 Å). This equipment was used to acquire the diffactograms in a 120° 2θ range and several pole figure were measured at the same time [22].

The hysteresis cycle obtained with the aim of a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer allows the determination of Tc and Jc. A magnetic field up to 9 T was applied parallel to the bar direction of the sample at 77 K. J_c values were determined by application of the following formula [26] : $J_c^{ab\perp} = \Delta M\,(H)/\,[2a_y(1-(a_y/3\,a_x))]$, where ΔM is the vertical width of the magnetization hysteresis (A/cm^3), a_x et a_y (cm) are the cross-sectional dimensions of the sample perpendicular to applied field with $a_x \leq a_y$. At 77 K, the critical current density $Jc^{ab\perp} = 2.3 \times 10^5$ A/cm², $Jc^c = 7.2 \times 10^2$ A/cm² according to the hysteresis cycle (fig. 1b). The cell parameters have been deduced from the relationship with T_c [27] (a = 3.82 Å, b = 3.89 Å, c = 11.68 Å), with a critical temperature T_c = 87.3 K (fig. 1a).



(a) (b)

Fig. 1: Determination of Tc and Jc.

Temperature dependence of magnetic moment (a) and magnetic moment dependence of magnetic field (b), of the YBCO film on CeO_2 buffered r-cut sapphire.

We have also performed direct current measurements by using the standard four-probe technique in which a voltage criterion of 1µV/mm was used to define Jc according to the current-voltage curve (fig. 2a). This technique involves injecting a known current I into a superconducting bar and measuring the voltage drop U across the sample. U(I) measurements allow a straightforward determination of the critical current density by gradually increasing the transport current though the sample until a finite voltage appears, using the magnetic following law:

$$e(J, B, T) = e_c \left(\frac{j}{j_c(B,T)} \right)^{n(B,T)}$$

Applying this magnetic law, the critical current density obtained is Jc = 4.8×10^4 A/cm² (fig. 2b).

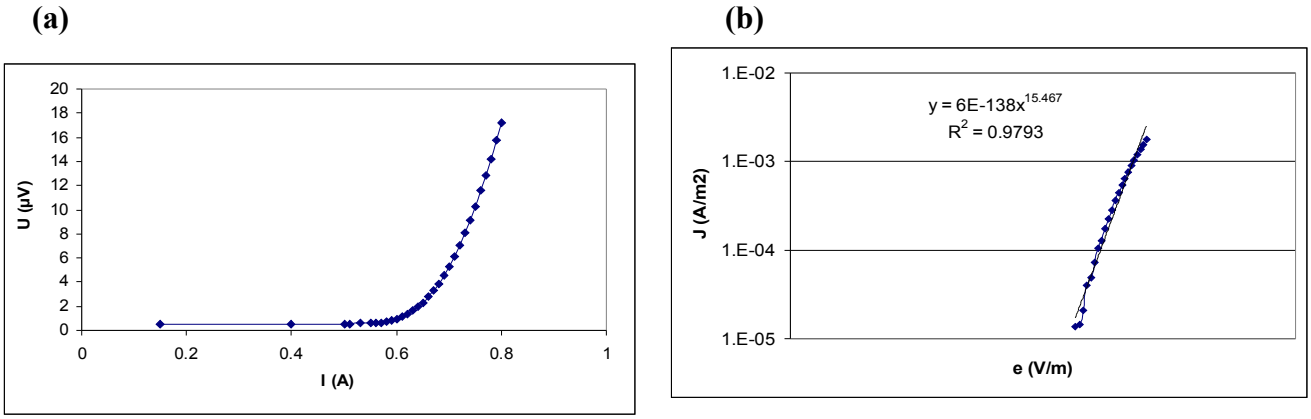


Fig. 2: Amperage dependence of voltage (a) and dependence of current density (b), of the YBCO film on CeO_2 buffered r-cut sapphire.

3. Results and Discussion

Fig. 3 shows AFM (3a) image with a line scan profile (3b) and SEM (3c) micrography of CeO_2 layer deposited on R-plane Al_2O_3 single-crystal. The surface roughness of CeO_2 layer was determined with the root mean square (Rms) in AFM measurement of 50 x 50 µm². According to the topography of CeO_2 layer (fig. 3a and 3c), the surface exhibits a very smooth morphology with an AFM deduced Rms of 22.4 nm. According to these measurements, we can deduce that the smooth surface of the CeO_2 buffer layer is favorable to a good growth of the YBCO film.

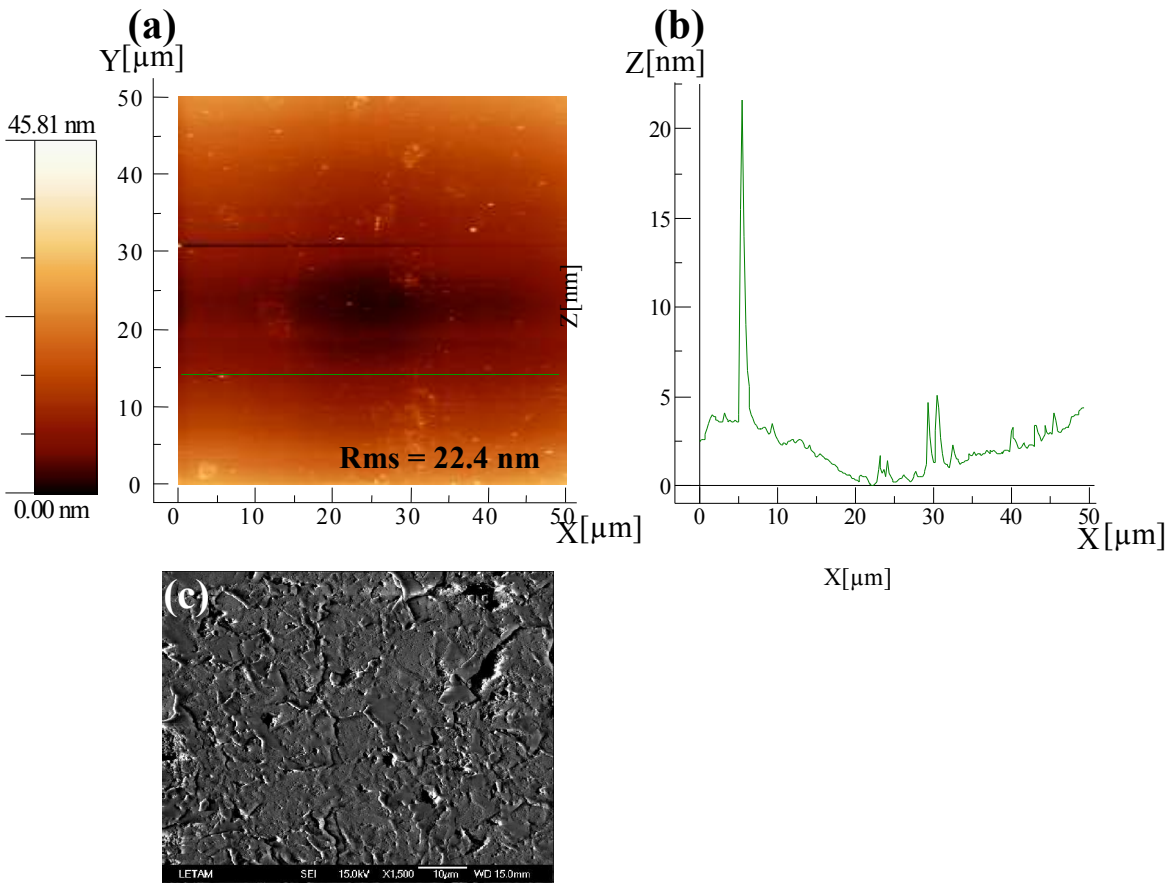


Fig. 3: AFM image (a) with a line scan profile (b) and SEM (c) micrography of 100 nm CeO_2 buffer layer on r-cut sapphire.

Fig. 4 shows the XRD pattern of the CeO_2 layer recorded in the Bragg-Brentano reflection geometry. The presence of a sharp (100) diffraction peak and the absence of other reflections is an indication of the well-textured CeO_2 film. The (200) and (111) pole figures (fig. 5) show that the film is a quasi single crystal with the a-axis perpendicular to the film surface. According to the XRD analysis, the following epitaxial relations are found: [11-20] Al_2O_3 // [100] CeO_2, [-1101] Al_2O_3 // [010] CeO_2 (fig. 11a).

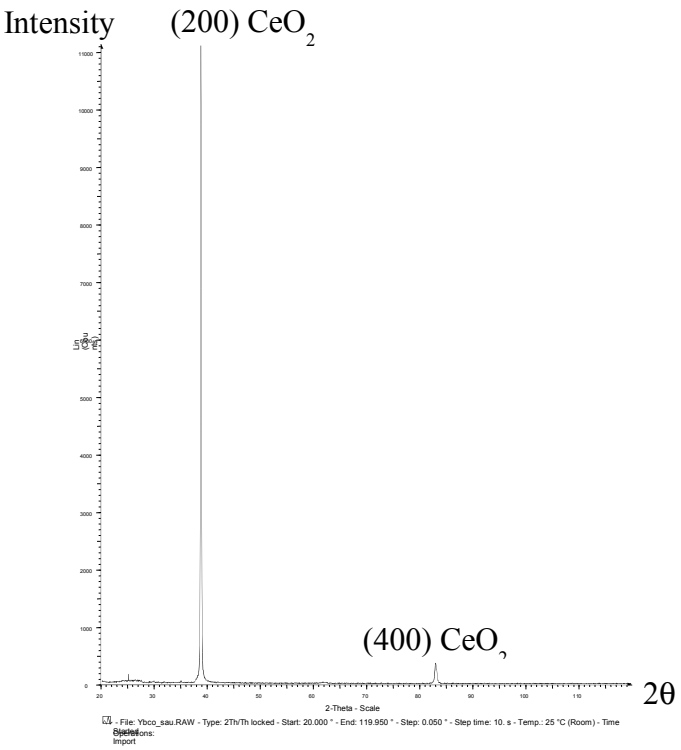


Fig. 4: The Bragg-Brentano XRD pattern of a CeO_2 layer on R-plane Al_2O_3 substrate.

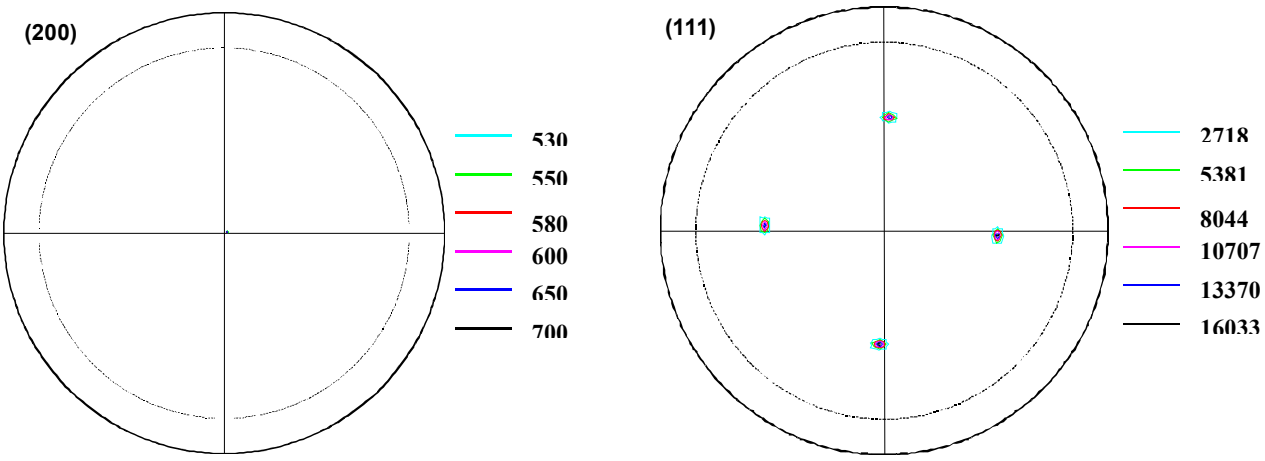


Fig. 5: Pole figures of CeO_2 buffered layer on R-plane Al_2O_3 substrate.

The surface morphology of the YBCO film has been examined by AFM (fig. 6) and SEM (fig. 7) at various magnifications with good agreement. The microstructure consisted of islands of varied heights without microcracking. The Rms is about 36 nm on an analyzed zone of 50 x 50 µm².

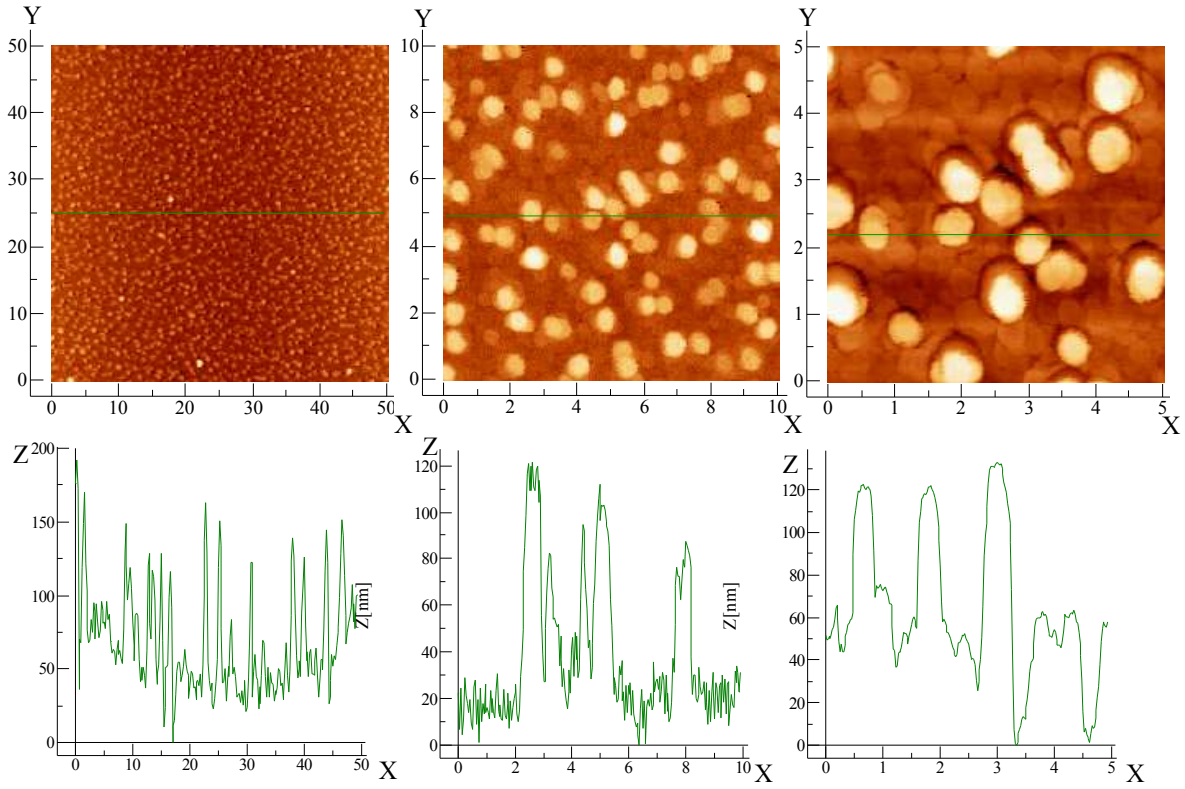


Fig. 6: AFM images and corresponding profile of 300 nm YBCO film on CeO_2 buffered (1-102) sapphire.

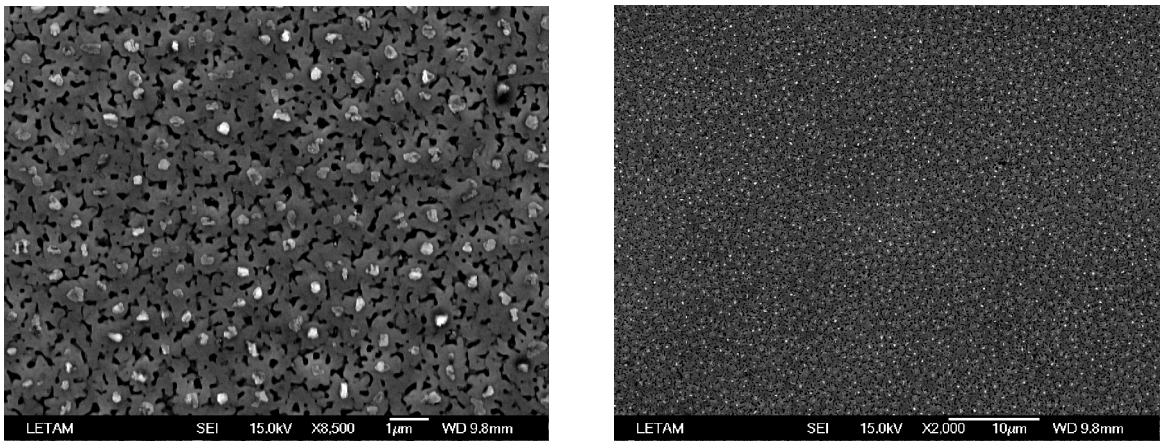


Fig. 7: SEM images of the YBCO film with various magnifications.

Fig. 8 represents a typical θ -2θ (Bragg-Brentano) X-ray diffraction pattern performed on the sample (YBCO (300nm) / CeO_2 (100nm) / Al_2O_3 (0.5 mm)). The presence of all the

Y123 {001} planes in the range of 20-90° in the Bragg-Brentano 2θ diffraction pattern underlines the high crystallographic quality of the YBCO film (fig. 9a).

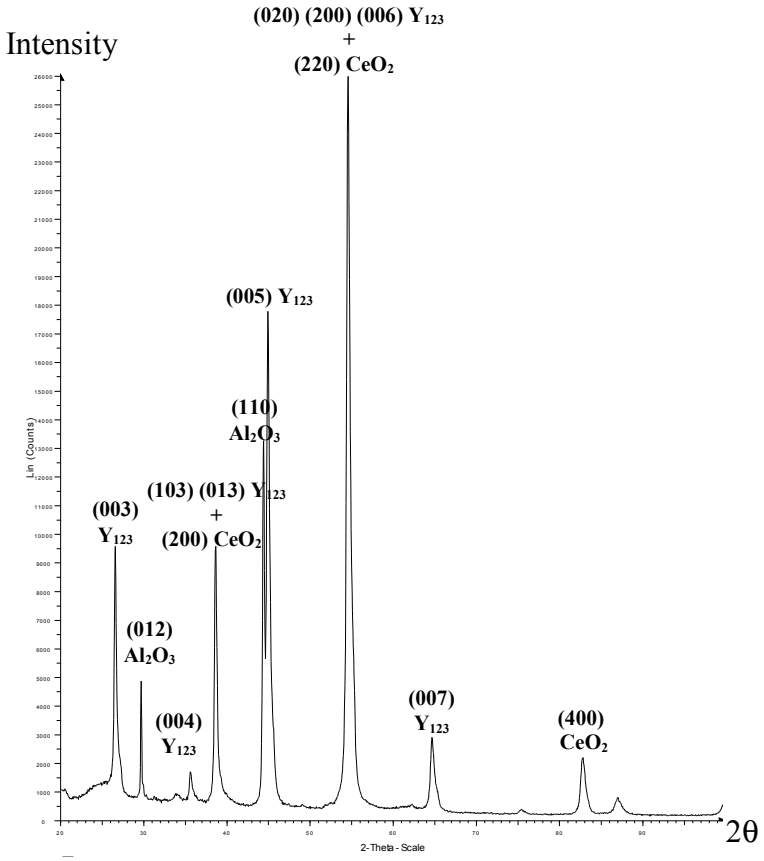


Fig. 8: The Bragg-Brentano XRD pattern of YBCO film on CeO_2 buffered r-cut sapphire.

{103} Y123 pole figure (Fig. 9b) exibits four peaks at ψ = 43,6° and a central one at ψ = 1.2°. The latter corresponds to the CeO_2 pole due to the (200) CeO_2 and {103} Y123 reflections as it appears on the diffractogram of figure 8. The center pole corresponds of the (200) plane of CeO_2 phase and the 4 other poles give us the orientation of the (103) and (013) planes of Y123 phase. These poles exhibit the same intensity (Fig. 9b). These results lead to conclude that the film exhibits a well-oriented (001) structure with the c-axis perpendicular to the surface of the sample. Moreover, it is clear that the superconducting phase exhibits two orientations of 90° around the c axis with these orientations called $a_xb_yc_z$ and $a_yb_xc_z$ (a_x stands for a axis aligned in direction X). To solve these indeterminations, we supplemented our study by an EBSD characterization. One of the advantages of this electron

diffraction technique is the small penetration of the electron beam in the matter, which allows the well characterization of thin films without interferences of the buffer layer with substrate.

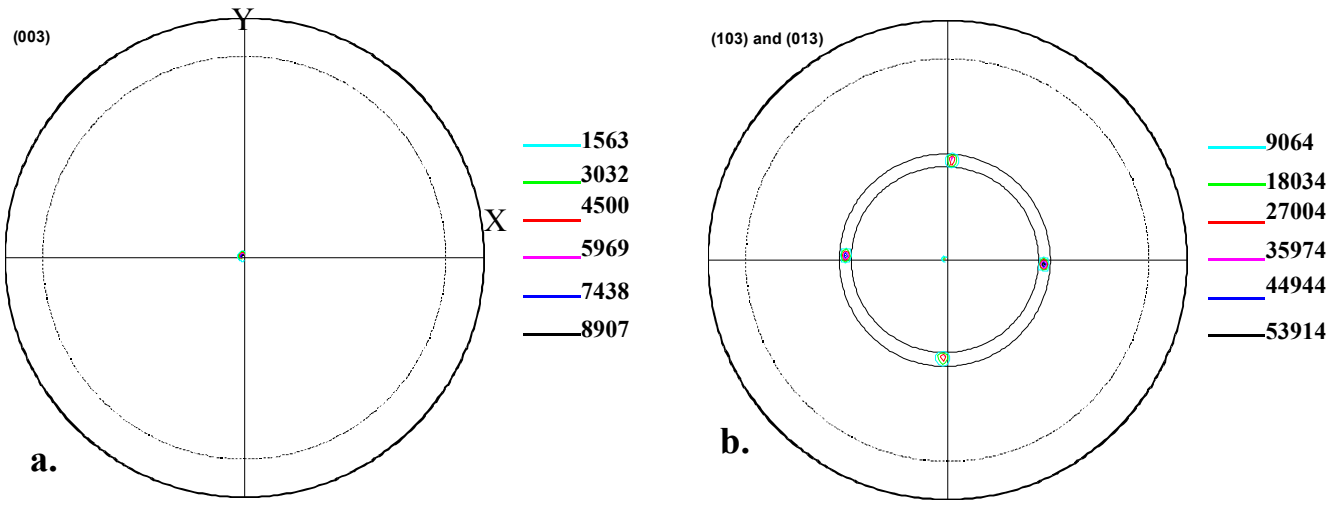


Fig. 9: Pole figures of YBCO film on CeO_2 buffered r-cut sapphire.

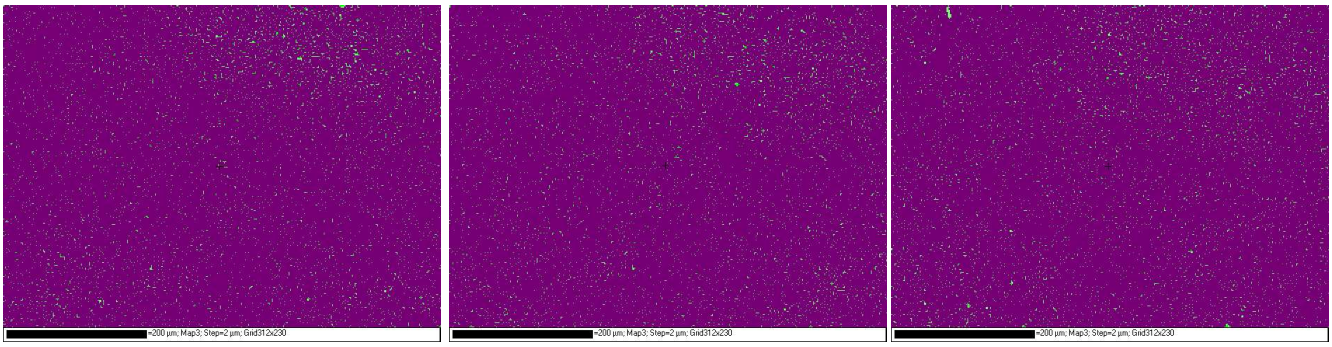
YBCO EBSD characterization is presented on figure 10. The EBSD data was indexed by using the orthorhombic symmetry with a = 3.82 Å, b = 3.88 Å, and c = 11.69 Å deduced from the relationship with T_c (fig. 1a).

The three orientation maps exhibit three measured areas successively (fig. 10a). These maps reveal the orientation distribution of the YBCO film. The Y123 phase is colored in purple (98%) and the pixels non-indexed are colored in green (2%) on these maps.

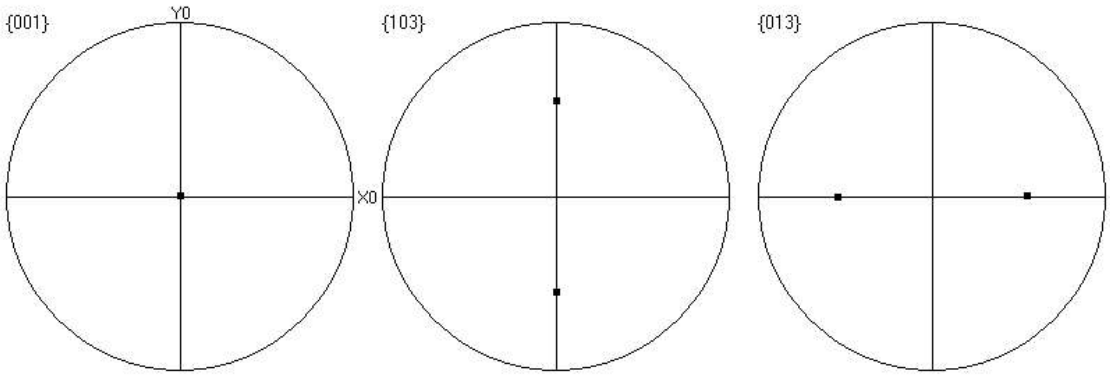
In {001} pole figures (fig. 10b), one central peak is observed. The superconducting phase is oriented with the <001> axis perpendicular to the surface of the sample.

According to the {103} pole figures (fig. 10b), we can notice the absence of a central peak in the (103) and (013) pole figures and only 2 poles appear simultaneously on the (103) and (013) pole figures. This leads to the conclusion that the pole in the center of the (103) pole figure corresponds to the (200) planes of cerium oxide which diffract at the same angle (2 theta). The (103) and (013) pole figures enable us to conclude that the growth is monodomain.

The EBSD analysis allows to reconstruct the relative orientation of the reciprocal lattices. As a consequence, the in-plane orientation of the (001) YBCO film on the (100) CeO_2 layer is deduced. We can deduce the epitaxial relationship of this layer: [010] YBCO // [110] CeO_2, [100] YBCO // [-110] CeO_2 (fig. 11b).



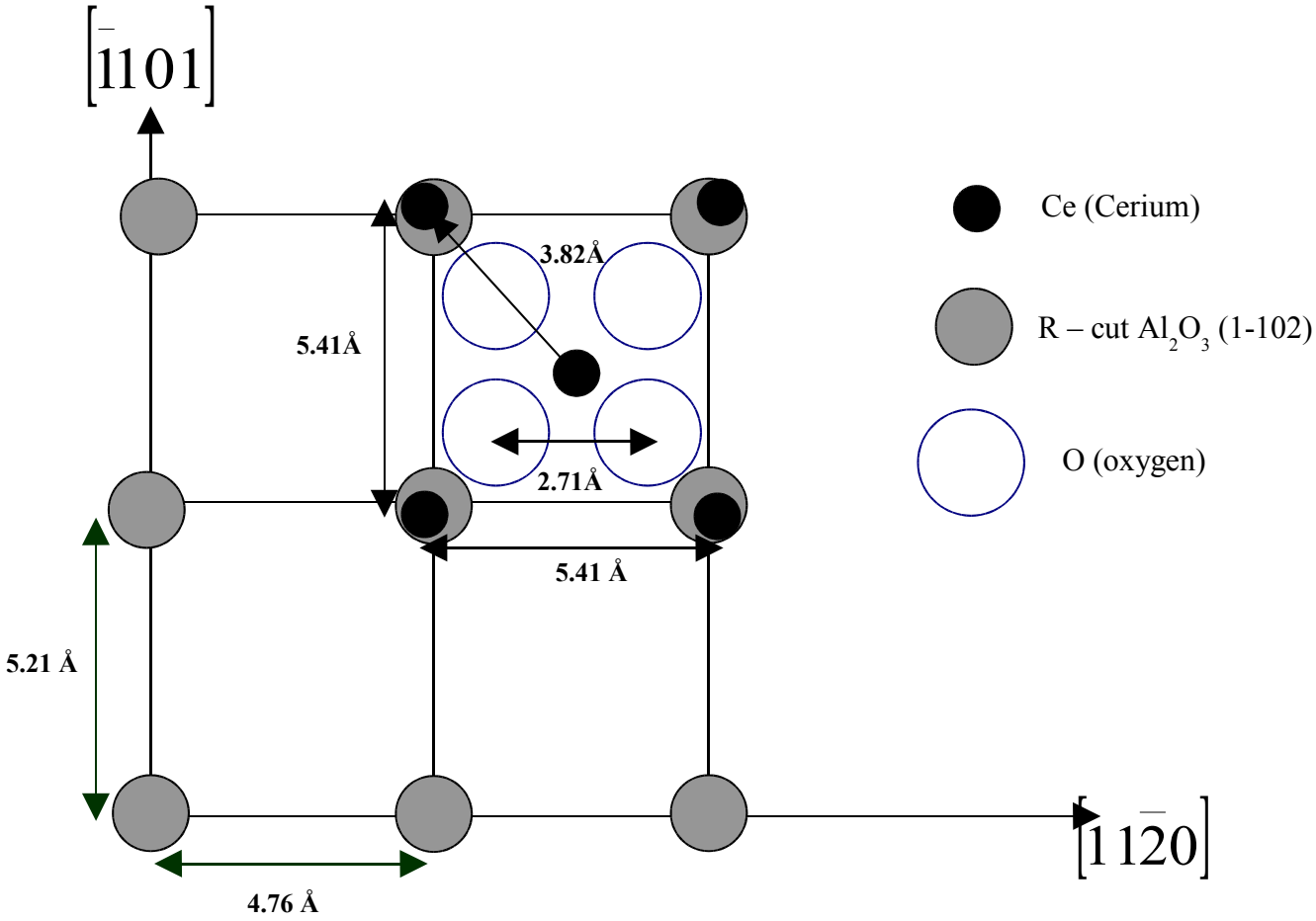
(a)



(b)

Fig. 10: Automated EBSD scan of the YBCO film using the orthorhombic crystal symmetry. Orientation maps (a) and pole figures (b) of YBCO film.

(a)


$[\bar{1}101]$
3.82Å
5.41Å
2.71Å
5.41 Å
5.21 Å
4.76 Å
$[11\bar{2}0]$
Ce (Cerium)
R – cut Al_2O_3 (1-102)
O (oxygen)

(b)

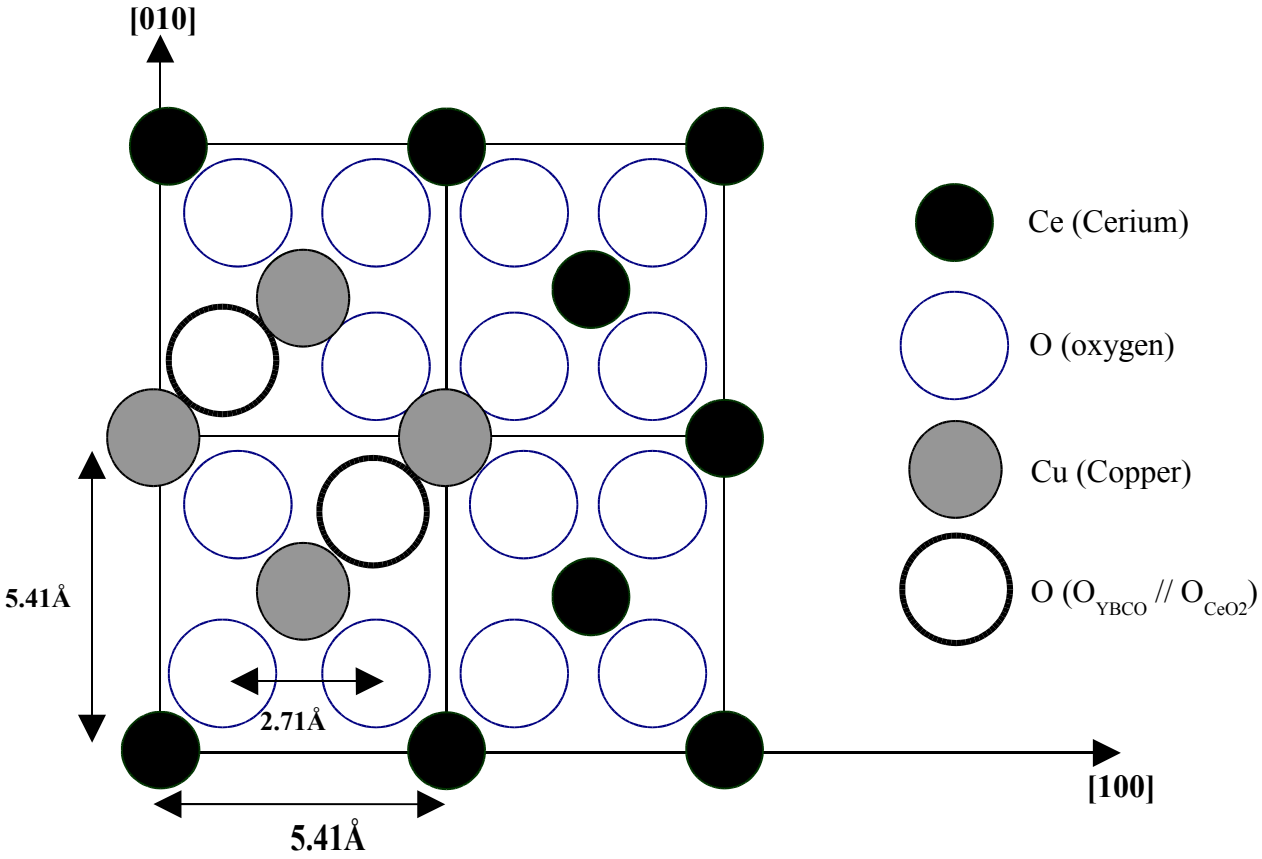


Fig. 11: Schematic representation of the epitaxial relationship between the Al_2O_3 substrate and CeO_2 buffer layer (a), and between YBCO film and CeO_2 buffer layer (b).

4. Summary

The YBCO film (300 nm) has been prepared by thermal co-evaporation, on CeO_2 buffered (100 nm) r-cut sapphire substrate (0.5 mm), gold-covered (100 nm). AFM and SEM images reveal that the smooth surface of the CeO_2 buffer layer is favorable to a good growth of the YBCO film. XRD shows that the CeO_2 buffer layer is a quasi single crystal with the a-axis perpendicular to the film surface. According to the XRD analysis, the following epitaxial relations are found: [11-20] Al_2O_3 // [100] CeO_2, [-1101] Al_2O_3 // [010] CeO_2.

AFM and SEM observations reveal that the YBCO film morphology is consisted of coalesced islands without microcracking. The XRD results indicate that the superconducting film exhibits a well-oriented (001) structure with the c-axis perpendicular to the surface of the sample with two possible orientations at 90° from each other around the c axis. To solve these indeterminations, we supplemented our study by an EBSD characterization. One of the advantages of this electron diffraction technique is the small penetration of the electron beam in the matter, which allows the well characterization of the thin films without interferences with buffer layer and substrate.

According to the XRD pole figures and EBSD analysis we deduced that the YBCO film is a quasi-single crystal with the <001> axis perpendicular to the surface. The epitaxial relationships of this sample are: [010] YBCO // [110] CeO_2, [100] YBCO // [-110] CeO_2.

References

[1] A. Crisan, S. Fujiwara, J.C. Nie, A. Sundaresan, H. Ihara, Appl. Phys. Lett. 79, 4547 (2001).

[2] A. Crisan, P. Badica, S. Fujiwara, J.C. Nie, A. Sundaresan, A. Iyo, Y. Tanaka, IEEE Trans. Appl. Supercond. 13, 3726 (2003).

[3] X.Wu, R.C. Dye, R.E. Muenchausen, S.R. Foltyn, M. Maley, A.D. Rollett, A.R. Garcia, N.S. Nogar, Appl. Phys. Lett. 58, 2165 (1991).

[4] A.G. Zaitsev, R. Schneider, J. Geerk, G. Linker, F. Ratzel, R. Smithey, Appl. Phys. Lett. 75, 4165 (1999).

[5] J.C. Nie, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, K. Develos-Bagarinao, M. Murugesan, H. Obara, Y. Mawatari, Appl. Phys. Lett. 86, 192507 (2005).

[6] B. Gromoll, G. Ries, W. Schmidt, H.P. Kraemer, B. Seebacher, B. Utz, R. Nies, H.W. Neumeueller, E. Baltzer, S. Fischer, B. Heismann, IEEE Trans. Appl. Supercond. 9, 656 (1999).

[7] A.G. Zaitsev, R. Kutzner, R. Wordenweber, T. Kaizer, M.A. Hein, G. Muller, J. Supercond. 11, 361 (1998).

[8] M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, G. Lippold, V.L. Svetchnikov, T. Kaiser, M.A. Hein, R. Schwab, R. Heidinger, IEEE Trans. Appl. Supercond. 9, 1936 (1999).

[9] J.C. Nie, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, K. Develos-Bagarinao, M. Murugesan, H. Obara, Y. Mawatari, Journal of Crystal Growth 284, 417-424 (2005).

[10] F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, F. Lombardi, F. Ricci, F. Bevilacqua, G. Ausanio, F. Carillo, and F. Tafuri, Phys. Rev. B 67, 184506 (2003).

[11] T. Lenventouri, Physica C 277, 82-86 (1997).

[12] L Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, Thin Sol. Films 450, 34-41 (2004).

[13] E.Y. Sun, A. Goyal, D.P. Norton, C. Park, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, D.K. Christen, Physica C 321, 29 (1999).

[14] T. Kato, T. Muroga, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Hirayama, I. Hirabayashi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Ikuhara, Physica C 412, 813 (2004).

[15] A. Koblischka-Veneva, M. R. Koblischka, P. Simon, F. Mücklich, and M. Murakami, Supercond. Sci. Techno 15, 796 (2002).

[16] A. Koblischka-Veneva, M. R. Koblischka, P. Simon, F. Mücklich, and M. Murakami, Physica C 382, 311 (2002).

[17] J. Wang, R. Fromknecht, G. Linker, Surface and Coatings Technology 158 –159, 548–551 (2002).

[18] M.Q. Huang, J. Geerk, S. Massing, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 148, 793 (1999).

[19] J.R. Groves, P.N. Arendt, H. Kung, IEEE Trans. Appl. Superconduct. 11 2822 (2001).

[20] Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, IEEE Trans. Appl. Superconduct.11 2816 (2001).

[21] R. Nemetschek, W. Prusseit, B. Holzapfel, J. Eickemeyer, B. DeBoer, U. Miller, E. Maher, Physica C 372-376, 880-882 (2002).

[22] J.J. Heizmann, C. Laruelle, J Appl Cryst,19(6), 467 (1986).

[23] D. J. Dingley, V. Randle, J. of Mater. Sci. 27, 4545-4566 (1992).

[24] R. A. Schwarzer, Micron 28, 249-265 –(1997).

[25] J. Wang, N. Gey, N. Maloufi, B. Bolle: EBSD measurements on YBCO : resolution of the pseudo cubic structure. Submitted to J. Microsc.

[26] R. L. Peterson, J. Appl. Phys. 67 (11), 1 June 1990.

[27] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, A. P. Paulikas, Phys. Rev. B 41, 4173 (1990).

CHAPTER 3:

Melt-textured process under low oxygen partial pressure of silver doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks samples

Introduction

The addition of silver up to a given proportion enhances many superconductive characteristics of melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks. The silver improves the grain growth in the sintering and texturing process, therefore it enhances the mechanical and magnetic properties. The $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /Ag composite grows from the following system :

$$Y_2BaCuO_5 + L(Ba\text{-}Cu\text{-}O) + L\ (Ag) + O_2 \rightarrow YBa_2Cu_{3-\delta}Ag_\delta O_{7-\delta} + Ag$$

Moreover, the sintering and oxygenation conditions play an important role on the superconducting properties.

In this chapter, the effects of silver doping on microstructure and magnetic properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples prepared by the melt-textured growth (MTG) process under low oxygen partial pressure were investigated.

Influence of silver doping on the microstructure and critical current density of melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks under low oxygen partial pressure.

S. Grira[1], N. Maloufi[1], J. Wang[2], B. Bolle[1,3], C. Bellouard[4], C. Esling[1]

[1] LETAM, Université de Metz, Ile du Saulcy, F-57012 METZ Cedex 1.

[2] Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, PR China.

[3] Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux, UMR CNRS 7078 École Nationale d'Ingénieurs de Metz, Ile du Saulcy, F-57045 Metz Cedex 1.

[4] LPM, CNRS – UMR 7556, University Henri Poincaré – Nancy, Vandoeuvre lès Nancy, France.

Abstract

The effects of silver doping on microstructure and magnetic properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples prepared by the melt-textured growth (MTG) technique under low oxygen partial pressure were investigated. Silver was added in the form of Ag_2O with 2 wt % (sample A) and 10 wt % (sample B).

The microstructure was analyzed by Scanning Electronic Microscopy (SEM). The crystallographic texture was studied by X-ray diffraction (XRD) and Electron backscatter diffraction (EBSD). To Determine Tc and Jc, the magnetization loops were acquired with Physical Property Measurement System (PPMS).

For the sample A, the doping silver enhances the microstructure and magnetic properties and decreases the porosity. However, the superconducting properties decrease for the higher doping level of 10 wt %. This can be explained by the occurrence of the microcracks in the Y123 superconducting matrix and the texturation process was not completed. This leads to the conclusion that the best textured sample appears with 2 wt % Ag doping, which is confirmed by the superconducting measurements.

Keywords : YBCO, Silver doping, MTG, low oxygen partial pressure, microstructure, magnetic properties, EBSD.

1. Introduction

The high-temperature superconductors oxides such as $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) have been extensively studied, since their discovery in 1987 by Wu and al [1]. One of the numerous solution used to improve the superconducting properties of YBCO Jc and Hc for practical applications consists of doping YBCO with Ag, Ce, Na…

First of all, the superconducting properties were improved by adding fine particles of Y_2BaCuO_5 (Y211) to $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) [2-3]. Recently [4-5], the silver doping has been proved to be very effective in increasing Tc and enhancing critical current densities. Varanasi and al. [6] have used the Ag-doped YBCO films on LaAlO3 substrate deposited by pulsed laser ablation to increase the critical current density (Jc ≈ 10^6 A/cm² at 77K).

Other researchers [7] have added up silver plus cerium to improve the mechanical properties. They used pellets of YBCO doped with a mixture of ceria (0.5 %) and silver (5 and 10% wt) textured by the top-seeding melt-texturing process.

Plesch and al. [8] have shown an improvement of the magnetic properties and the texture, and a decrease of the porosity by increasing the amount of silver doping (up to 1 wt % Ag_2O) in melt textured YBCO samples prepared by the QMG (quench and melt growth) technique. However, the superconducting properties decrease from the level of 5 wt % Ag_2O.

The aim of this study is to characterize textured bars of silver doped YBCO under low oxygen partial pressure. We analyze the influence of doping on the microstructure, crystallographic texture and superconducting properties. Melting texture under low oxygen pressure can decrease the melting temperature by suppressing the loss of liquid phase and improve the superconductivity. Silver doped YBCO samples have been fabricated by MTG method after the heat treatment under low oxygen partial pressure. Silver doping levels of 2 and 10 wt % have been chosen.

The microstructure was analyzed by Scanning Electronic Microscopy (SEM). The crystallographic texture is studied by X-ray diffraction (XRD) and Electron backscatter diffraction (EBSD). XRD is usually applied to determine the global texture of high temperature superconductors doped with silver [4, 9-10].

The EBSD technique is a useful tool, which generally enables the achievement of automatic orientation mapping of materials with a high precision and a high spatial resolution [11,12]. This technique has also been applied to surfaces of high-Tc superconductors doped with silver [13, 14].

In this paper, we report on successful fabrication of Ag-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples using the MTG method followed by a heat treatment under low oxygen partial pressure. The superconducting and structural properties of these samples are investigated.

2. Experimental procedure

The Ag-doped samples were prepared by the conventional solid-state reaction with $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (>99.99%), Y211 (>99.0%), Ag_2O (>99.99%). The compositions of the bars were $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ + 15 wt % Y211 + 2 or 10 wt % Ag. The powders were ground and pressed into bars, and then sintered at 900 °C for another 24 hours. This procedure can be repeated for 2-3 times. Finally, the sintered samples were ground into fine particles less than 60 μm. Then, the processing heat treatment (fig. 1) was carried out to texture the samples. The thermal schedule is composed of a four stages (fig. 1), the steps II and IV are different for each sample: for sample A (2 wt % Ag), II : the temperature T = 1030 °C during t = 0.5 hour and for the level IV, the temperature varies from T= 950 °C to the room temperature at a rate of 1° C/h. For sample B, at the level II, T= 1010 °C during 0.5 hour and for level IV, T varies from 930 °C up to the room temperature with a rate of 7 °C/h. This texturing process leads to a microstructure corresponding to a quasi single-domain for the Y123 phase. Finally, the heat treatment under oxygen was executed on the samples during 72 hours at 350 °C (33 ml of O_2/min).

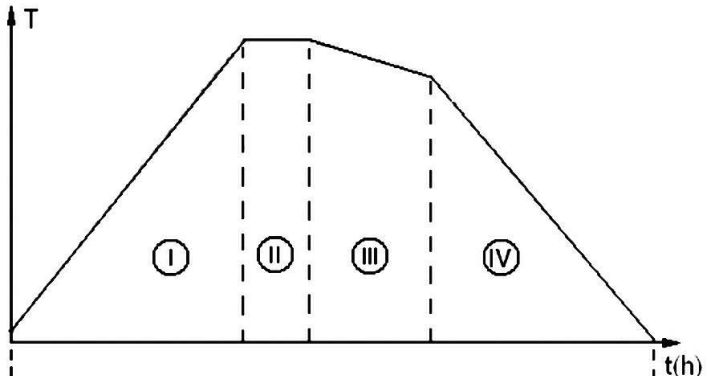


Fig. 1: Processing heat treatment.

First, the samples A and B were analyzed by SEM in order to determine the microstructure. X-ray diffraction patterns of the samples were obtained in the range of 2θ = 12° to 115°. To define macroscopic crystallographic texture of the bulk YBCO, pole figures [15] were

performed. XRD measurements were carried out on a texture goniometer equipped with a curved position sensitive detector [16] by using the Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å) emitted by a rotating anode. Local diffraction measurements were acquired in a JEOL 6500F FEG-SEM equipped with the HKL Channel 5 system. All measurements were done with an accelerating voltage of 15kV. The camera was set as close as possible to the sample, to collect diffraction data over a large solid angle. The EBSD patterns were acquired on the Nordlys II camera and the signal was then digitized on 672 x 512 pixels (binning mode 2x2). Under these acquisition conditions, a suitable Kikuchi pattern quality was obtained. A set of Kikuchi patterns was automatically collected over the sample surface, according to a regular grid. This set of data was stored and indexed in a second step. This EBSD technique allows a good characterization of local crystallographic texture. However, we have to notice that in the particular case of the orthorhombic cell of Y123 which could be considered as a stack of three perovskite cubes on the top of each other, Kikuchi patterns display a pseudo-cubic symmetry, what may easily lead to a 90° mis-indexing. Carefully setting the acquisition parameters can avoid these 90° mis-indexing in the acquired data. The complete procedure leading to good results is detailed in Ref.[17] .

To obtain good Kikuchi patterns, this optimum polishing procedure was applied before EBSD scan in order to reach the surface requirements. The sample was polished subsequently by SiC paper #1200, #2400, #4000 with ethanol-based lubricant (DP Blue, Struers) and adapted polishing cloths with 3µm, 1µm diamond spray (Struers). Ultrasonic cleaning in acetone has been introduced between each step to remove any residue from the sample surface and porosity [18-20].

To determine Tc and Jc, the magnetisation loops were acquired with Physical Property Measurement System (PPMS). A magnetic field up to 9 T was applied parallel to the bar direction of the sample at 77 K. J_c values were deduced using the following formula:

$J_c^{ab\perp} = \Delta M\,(H)/\,[2a_y(1-(a_y/3\,a_x))]$ [21], where ΔM is the vertical width of the magnetization hysteresis loops (A/cm^3), a_x et a_y (cm) are the cross-sectional dimensions of the sample perpendicular to applied field with $a_x \leq a_y$.

3. Results and Discussion

Figure 2a shows the microstructure of the melt-textured YBCO observed by optical microscope (100x magnification) under polarized light. This typical microstructure is composed of the several Y123 grains (size about 500 μm), embedded Y211 particles (size about 20 μm) grain boundaries and microcraks. Figure 2b shows the X-ray pole figures of the YBCO bulks melt-textured representing the (003) and (103), (013) planes of the Y123 phase. According to the (003) pole figure, this sample is strongly oriented with several crystallites having the c-axis tilted from the normal to the surface. The (103) pole figure provides information about the orientation of the a and b axes. Because of the proximity of the (103) and (013) peaks in the orthorhombic YBCO, the orientations of the corresponding two axes could hardly be separated.

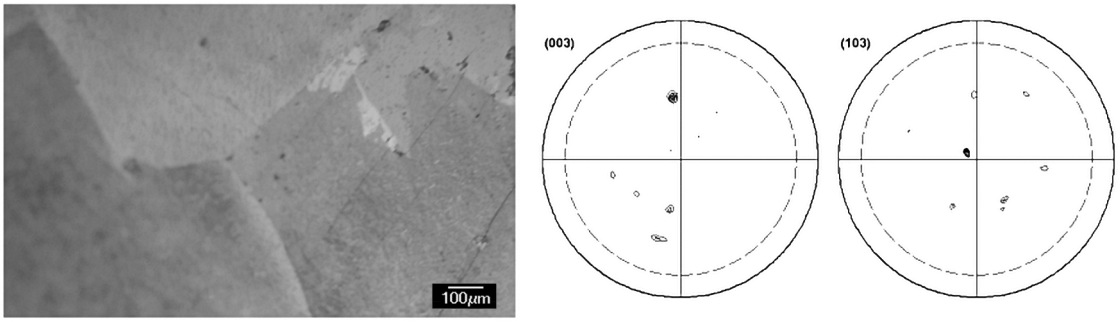


Fig. 2: Optical micrographs (100× magnification) under polarized light (a) and the X-ray pole figures (b) of polished YBCO bulk melt-textured.

The microstructures of the bulk $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ containing 2 wt % Ag (a) and 10 wt % Ag (b) are obtained by SEM with various magnifications (fig. 3). The sample A microstructure corresponds to the Y123 matrix, Y211 irregular shape grains (5μm up to 38μm) and silver inclusions of spherical shape (1.4 μm up to 4.5 μm). The Y123 superconducting matrix contains holes without microcracks.

The microstructure of the sample B is different with a great number of silver particles and microcracks (fig. 3b). These silver inclusions are attributed to the solid solubility of Ag_2O, which are very low in Y123 phase [22]. The Y211 grains shape is more regular because of the effect of the silver on this phase [23].

The microcracks formation has been ascribed to the differences in thermal expansion between Y211 and Y123 phase [24] during subsequent cooling, due to volume stress formed at the phase transition during oxygenation [25].

We can deduce that the amount of silver added does not effect on the orthorhombic structure of YBCO and does not react or replace the Y211 and Y123 phase. The liquid silver plays the role of filling pores and reduces the microcrack formation. This means that Ag precipitates reduce the effect of inter-grain weak-links and provide interconnection between the grains. However, with an excess amount of silver, the Y123 matrix exhibits many defects (holes, microcracks), which leads to a reduction of critical current density.

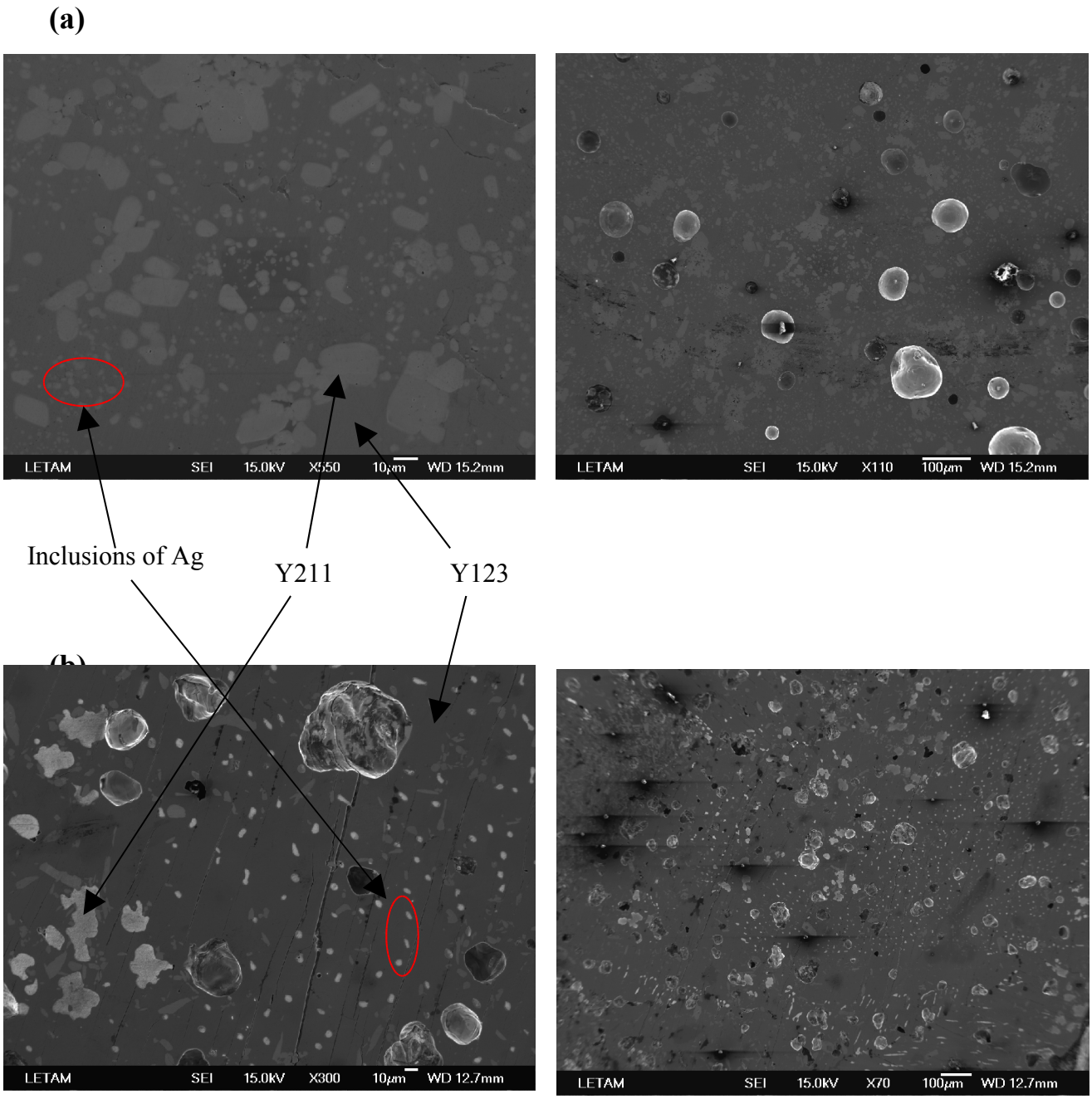
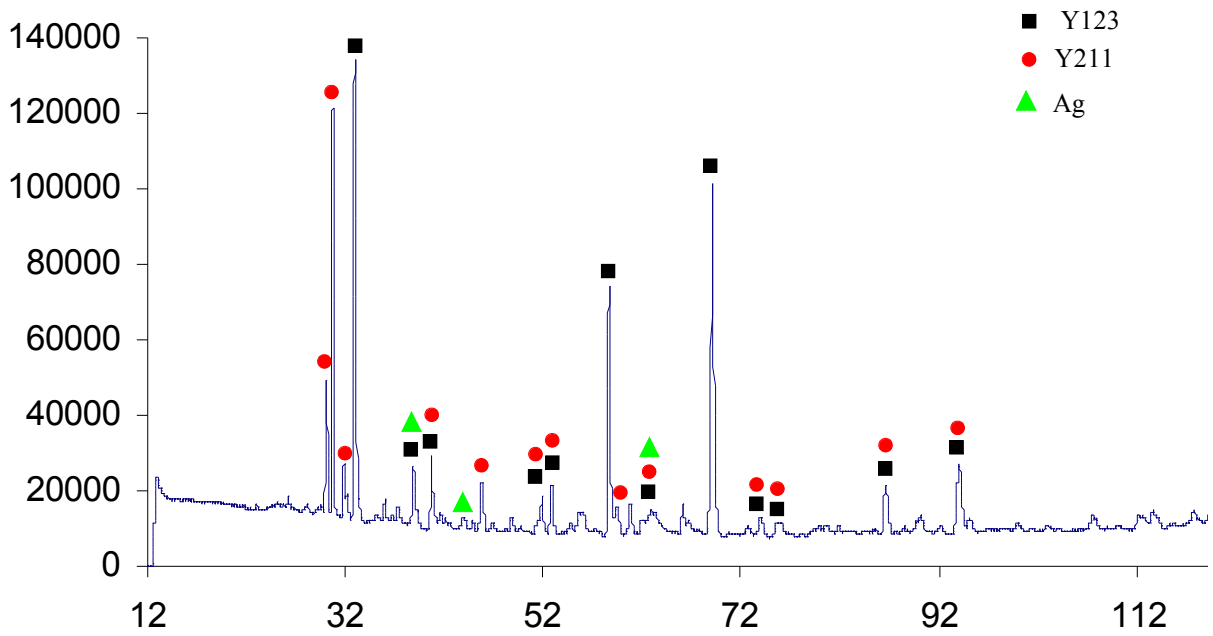


Fig. 3: Scanning electron microphotograph of a $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ doped of Ag containing 2 wt % Ag (a) and 10 wt % Ag (b).

Figure 4 shows the XRD patterns of a $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ containing 2 wt % Ag (θ_{inc} = 14°) (fig. 3a) and 10 wt % Ag (θ_{inc} = 20.25°) (fig. 3b) obtained with a curved PSD, where θ_{inc} is an incidence angle. The intensity of peaks of two XRD patterns is not comparable because θ_{inc} is different. On the XRD pattern of bulk YBCO with 10 wt % Ag, we can notice the apparition of all diffraction peaks of metallic silver (indicated with triangles), which means that the silver particles are randomly oriented.

(a) YBCO 2 wt% Ag



(b) YBCO 10 wt% Ag

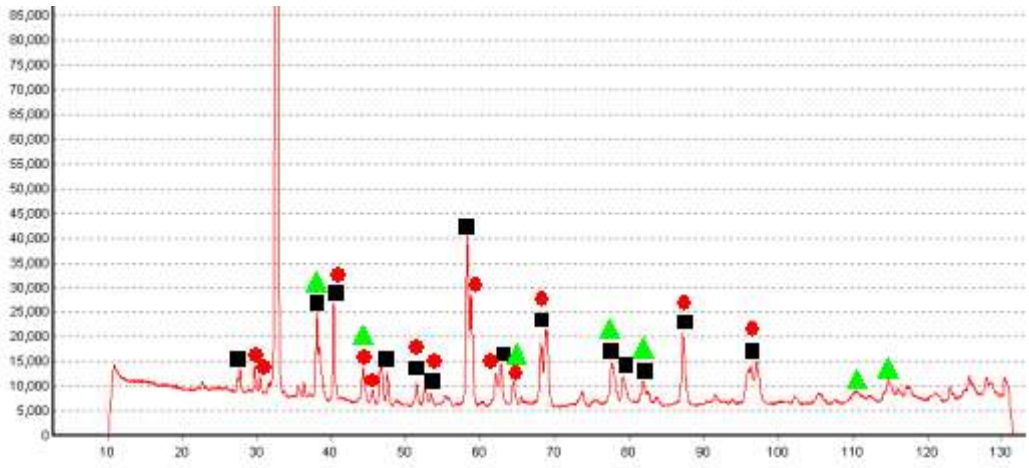


Fig. 4: XRD patterns of a $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ doped with Ag containing 2 wt % Ag (θ_{inc} = 14°) (a) and 10 wt % (θ_{inc} = 20.25°) (b) with a curved PSD.

Figure 5 shows the X-ray pole figure of the YBCO 2 wt % Ag addition representing the (113) (104) and (014) planes of the Y123 phase. The Y123 phase is strongly textured with only the four diffraction peaks of (113) plane identified from an angle of 70.5° between two diffraction peaks. For the (104) and (014) planes, the directions of the a and b can not be distinguished because of the proximity of (104) and (014) diffraction peaks. This four observed peaks could correspond either to the superposition of the two (104) and (014) pole figures of a quasi single crystal, or to the existence of two families of domains misoriented to each other 90° around the c-axis. It is well known that the ferroelastic transition of the non-superconducting tetragonal to the orthorhombic (O) superconducting one (T-O transformation) in presence of oxygen is accompanied by the formation of twin domains [26]. The elastic shear stress due to the changes of a and b reinforced by the presence of misoriented grains and other phases is relaxed by the {110}-twinning [27].

Figure 6 shows the X-ray pole figures of the YBCO with 10 wt % Ag addition representing the (005) (104) (014) planes and (113) plane of the Y123 phase. According to the (005) plane, the Y123 matrix is oriented at approximately 43.5° to the normal surface. As in the precedent case, the four diffraction peaks of (104) and (014) planes could correspond either to the superposition of the two pole figures of a quasi single crystal, or to the existence of two families of domains misoriented from each other 90° around the c-axis.

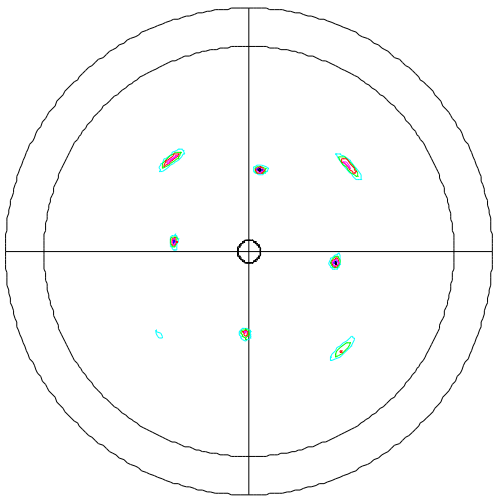


Fig. 5: X-ray pole figure of the YBCO 2 wt % Ag addition representing the (113), (104) and (014) planes of the Y123 phase.

(a) **(b)**

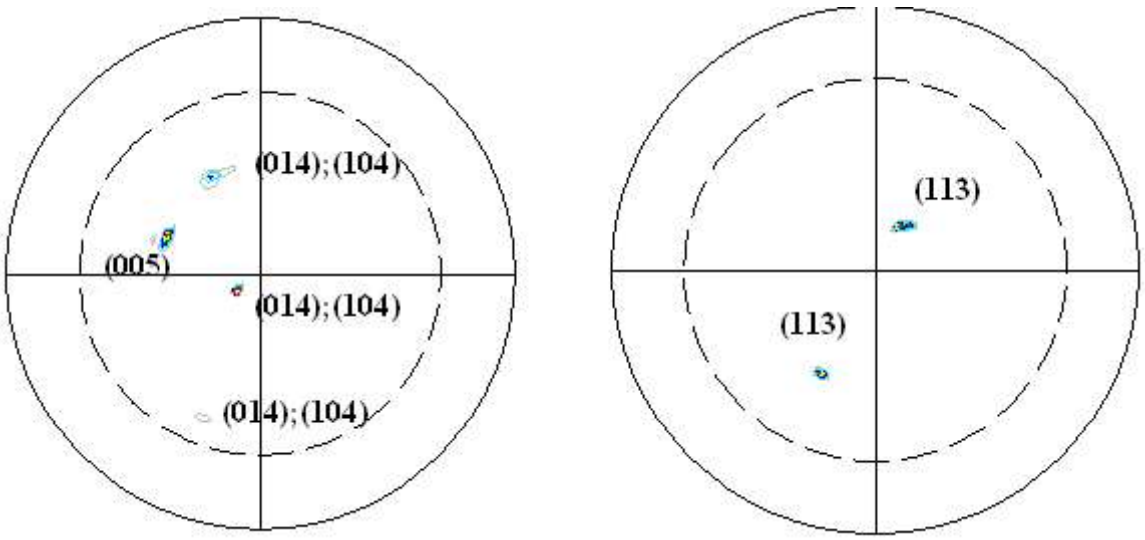


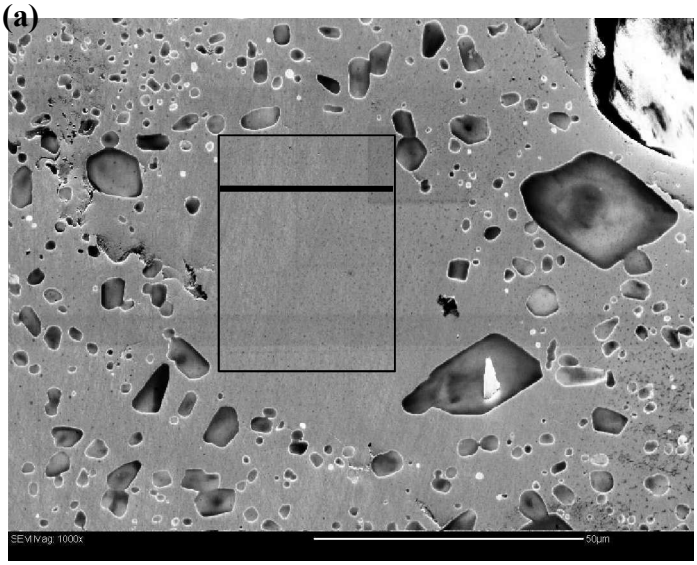
Fig. 6: X-ray pole figures of the YBCO with 10 wt % Ag addition representing the (005), (104), (014) planes (a) and (113) plane (b) of the Y123 phase.

Further and detailed analyses have been done by electron backscatter diffraction technique. The EBSD datas were indexed by using the tetragonal symmetry, with $a = b = (a_{ortho}+b_{ortho})/2$ and $c = c_{ortho}$. Because the Y123 phase is composed of three perovskite units $BaCuO_3$, $YCuO_2$ and $BaCuO_2$ stack vertically along the c axis forming a unit cell in which some oxygen are missing ($a \approx b \approx c/3$), the Kikuchi patterns corresponding to orthorhombic and tetragonal structures are quite similar and can hardly be distinguished by EBSD automatic indexing [11,12]. As described in Ref.[17], to obtain a correct indexing of Kikuchi bands and an accurate orientation determination, a precise calibration of the EBSD system is necessary.

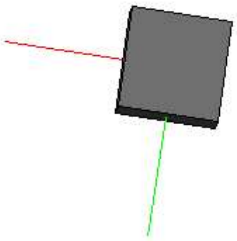
Fig. 7a shows a SEM image taken on the sample A with the measured area. As The Y211 grains [28] and Ag particles [13] are randomly oriented, we analyzed only the rectangular zone corresponding to the superconducting phase (Fig. 7a). A top view diagram describing the geometry of Y123 unit cell in sample A is given in figure 7b. The YBCO matrix is homogeneously oriented with a misorientation below 0.6° represented on the misorientation profile of the figure 7c.

According to the (001) pole figure (fig. 7d) deduced from EBSD, the c-axis is perpendicular to the surface of the sample. The (113) (104) and (014) pole figures present the same orientation as the pole figure obtained by X-ray diffraction (fig. 5).

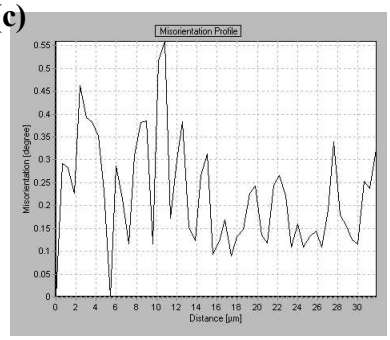
(a)

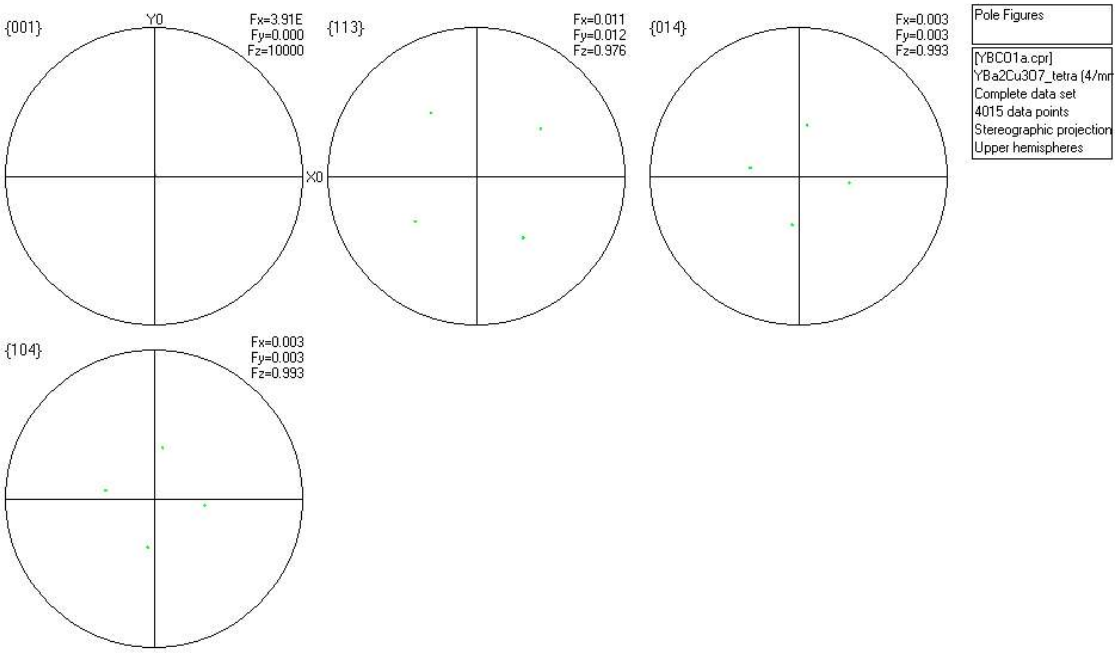

SEM Mag: 1000x
50µm

(b)



(c)


Misorientation Profile
Misorientation [degree]
Distance [µm]


{001}
Y0
X0
Fx=3.91E
Fy=0.000
Fz=10000
{113}
Fx=0.011
Fy=0.012
Fz=0.976
{014}
Fx=0.003
Fy=0.003
Fz=0.993
{104}
Fx=0.003
Fy=0.003
Fz=0.993
Pole Figures
[YBCO1a.cpr]
YBa2Cu3O7_tetra (4/mm
Complete data set
4015 data points
Stereographic projection
Upper hemispheres

(d)

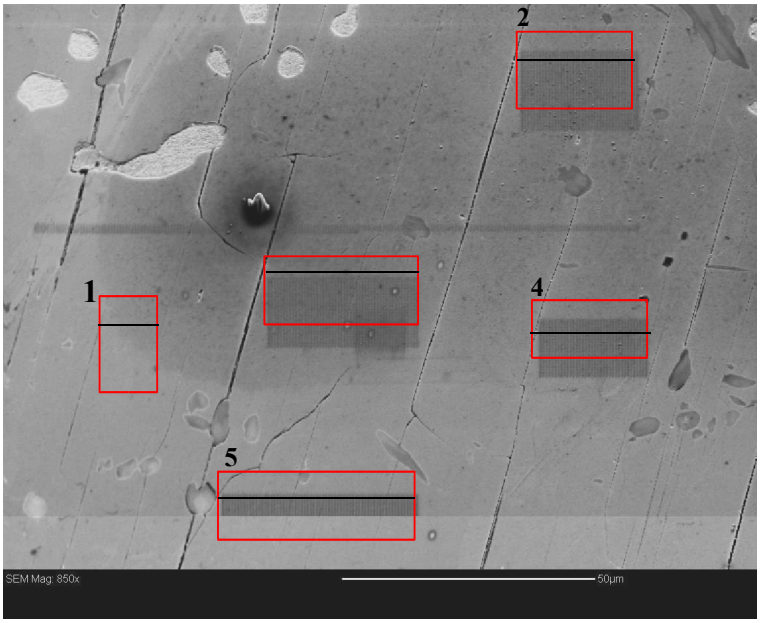
Fig 7: EBSD analysis on sample A: SEM image with the measured area (a). Geometry of Y123 unit cell (b). Misorientation profile (c). EBSD pole figure of (001) (113) (014) and (104) planes (d).

SEM image (fig. 8a) shows the fives measured zones of the superconducting phase. Fig. 8b exhibits the misorientation profile and the misorientation angle distribution for all measured areas. The misorientation profiles reveal a weak amount of misorientation in Y123 phase. According to the histograms of the misorientation angle distribution ((fig. 8b), a large amount of misorientations in Y123 phase can be found up to 6° with a misorientation chiefly below 5°.

The pole figures (fig. 8d) show that the a-b plane is oriented at approximately an angle of 43.5° to the sample axis and is not aligned with the bar direction. This misorientation is represented in the figure 8c, which shows the geometry of the Y123 unit cell in the sample B.

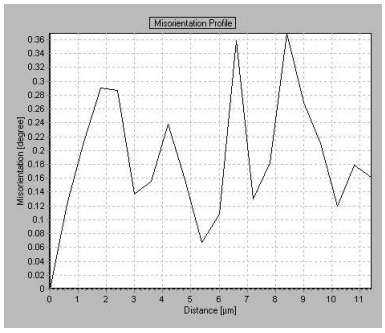
According to the EBSD analysis of the sample A and B, we can deduce that the best textured sample appears at 2 wt % Ag doping.

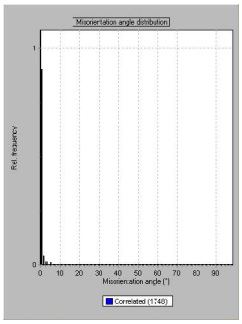
(a)


1
2
4
5
SEM Mag: 850x
50µm

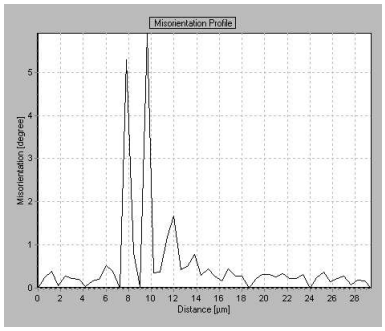
(b)

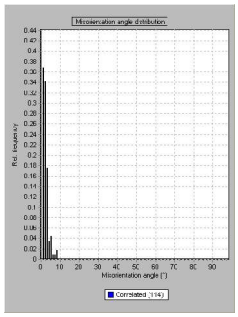
1


Misorientation Profile
Misorientation [degree]
Distance [µm]

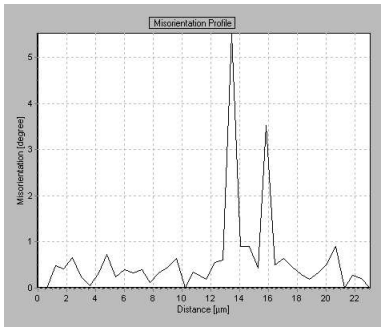

Misorientation angle distribution
Rel. frequency
Misorientation angle (°)
Correlated (1748)

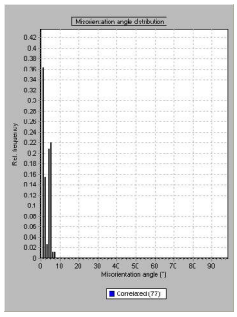
2


Misorientation Profile
Misorientation [degree]
Distance [µm]

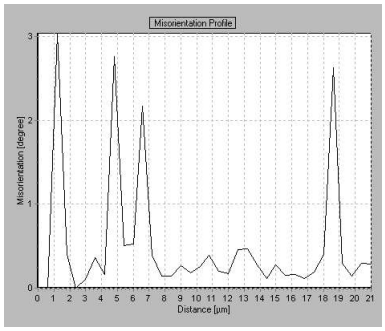

Misorientation angle distribution
Rel. frequency
Misorientation angle (°)
Correlated (1164)

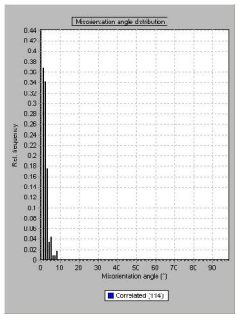
3


Misorientation Profile
Misorientation [degree]
Distance [µm]

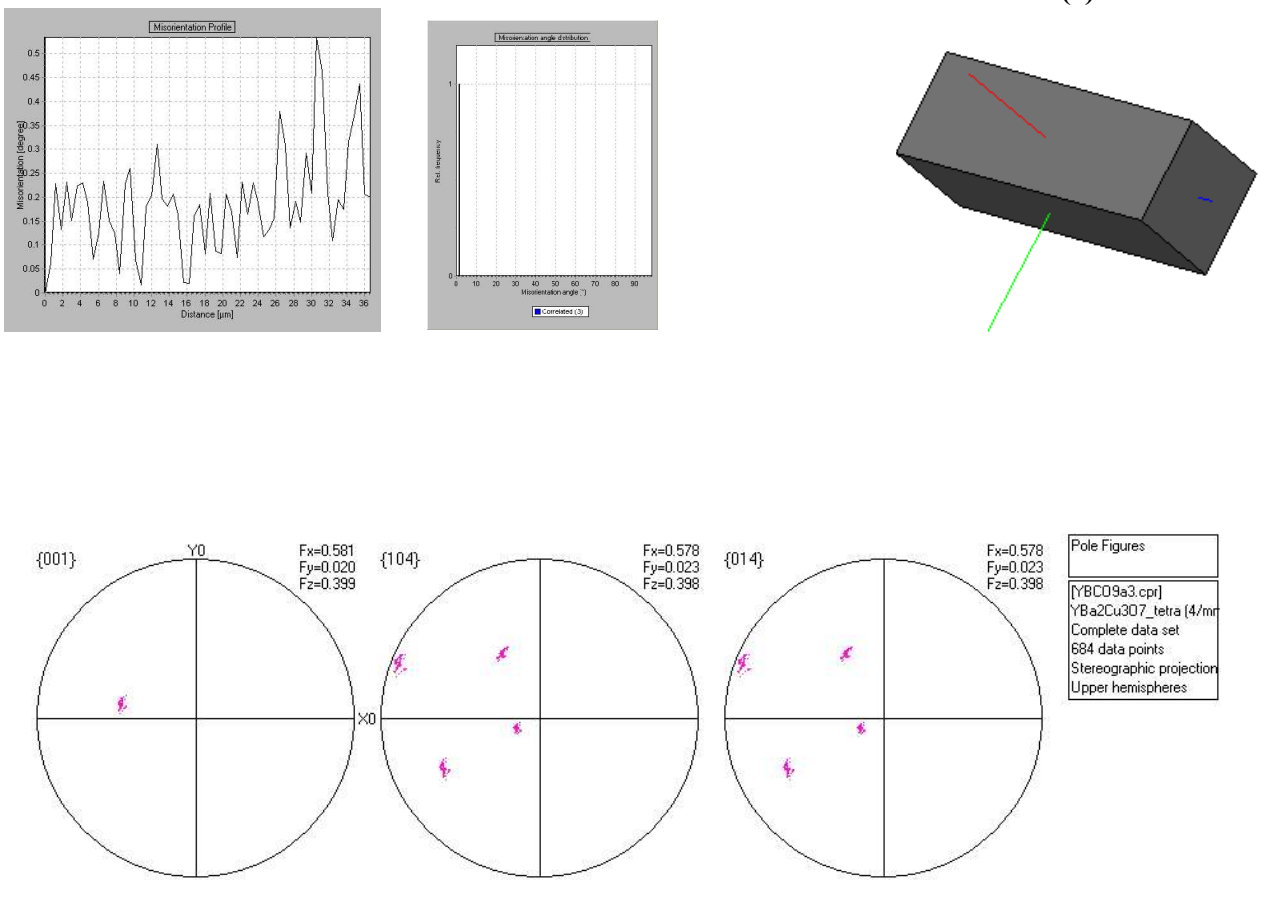

Misorientation angle distribution
Rel. frequency
Misorientation angle (°)
Correlated (77)

4


Misorientation Profile
Misorientation [degree]
Distance [µm]


Misorientation angle distribution
Rel. frequency
Misorientation angle (°)
Correlated (1164)

5 **(c)**



(d)

Fig 8: EBSD analysis on sample B: EBSD analysis on sample A: SEM image with the measured areas (a). Misorientation profile and angle distribution of measured areas (b). Geometry of Y123 unit cell (c). EBSD pole figure of (001) (014) and (104) planes (d).

Fig. 9 determines the critical temperature of the sample A and B. It is clearly seen from the curves that the critical temperature was slightly changed by the Ag content. As indicated in the Fig. 9, the critical temperature is of 91.6 K for the sample A and 91.3 K for the sample B. M. Tepe and al. in [4] report the values of Tc = 92 K and 90 K for doping concentrations of silver x = 0.1 and 0.2 in Ag-doped YBCO samples. This slightly decrease can be explained by the reduction of the porosity in the superconducting sample. This reduction space in Y123 matrix is due to important number of silver inclusions.

Fig. 10 shows the magnetization hysteresis loops M vs. H of the YBCO doped with 2 and 10 %wt Ag in the range of higher fields. The sample B shows a significant change of shape and slope of magnetization loops. It means that differences exist between doping with 2 and

10 %wt Ag. The silver doping has an important influence on the critical current density according to fig. 10, with Jc = 1.74. 10^3 A/cm² at 77 K for the sample A and Jc = 3.85. 10^2 A/cm² at 77 K for the sample B. This difference is due to the crystallographic texture of the sample A, which presents a preferential orientation with the c-axis perpendicular to the surface of the sample with weak misorientation. Thanks to that there is a better current flow.

We can conclude that a silver addition to $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ was found to be effective in enhanced mechanical and texture properties without degrading the superconducting properties [29]. Moreover, the better magnetization loop of sample A can be explained by improved texture and grain growth [30]. If the doping level exceeds the solubility limit of Ag in YBCO matrix, the formation temperature of the superconductor phase depresses. The texturation process was not finished and larger amounts of non-superconducting phases are present in YBCO matrix.

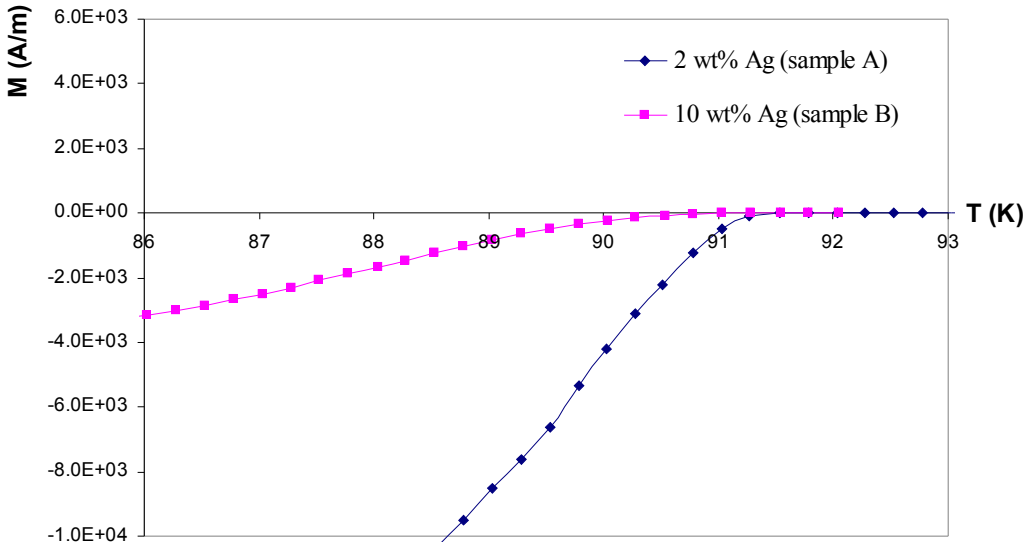


Fig. 9: Determination of Tc:
Temperature dependence of magnetic moment of the sample A (a) and the sample B (b) at 77 K.

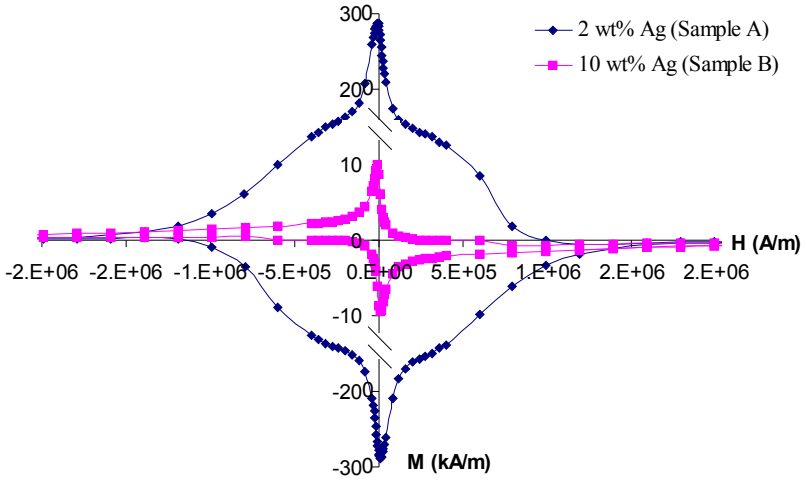


Fig. 10: Determination of Jc:

Magnetic field dependence of Magnetic moment for H // c of the sample A (a) and the sample B (b) at 77 K.

Samples	Tc (K)	Jc (A/cm^2 at 77 K)	Crystallographic texture
YBCO	91	$1.02.\ 10^2$	strongly oriented with several crystallites having the c-axis tilted of the normal to the surface
YBCO + 2 wt.% Ag (A)	91.6	$1.74.\ 10^3$	c-axis is perpendicular to the surface of the sample
YBCO + 10 wt.% Ag (B)	91.3	$3.85.\ 10^2$	c-axis oriented at 43.5° to the surface normal

4. Conclusion

We have studied the influence of Ag-added YBCO (123) fabricated by MTG method and a heat treatment under oxygen on the microstructure, crystallographic texture and superconducting properties. These superconducting samples were characterized by several measurements, as SEM, XRD, EBSD and SQUID magnetometer.

The amount of silver has an influence on the microstructure. The Y211 grains are more regular and there is an important number of silver particles**.** However, the occurrence of the microcracks in the Y123 superconducting matrix is not favorable for the current flow. The sample B is oriented at approximately an angle of 43.5° to the sample axis. Further study by EBSD shows the homogeneous distribution of the orientation for the Y123 superconducting layer in automatic mapping for two samples. Melting texture growth method with a 2 wt % Ag can efficiently promote the formation of a sharp orientation with c-axis, perpendicular to the surface of the sample. In the present case the tilt of the c-axis does not exceed 0.6°. Contrary to the sample A, the sample with 10 wt % Ag doped is not aligned with the bar direction and is oriented at approximately an angle of 43.5° to the sample axis. The large amount of misorientations in Y123 phase can be found up to 6°. This leads to the conclusion that the best textured sample appears with 2 wt % Ag doping, which is confirmed by the superconducting measurements. The better critical current density and critical temperature of this sample can be explained by improved texture and grain growth.

References

[1] M.K. Wu et al, PRL 58, 1987.

[2] M. Murakami et al, Supercond. Sci. Technol. 4, S43 (1991).

[3] Y. Ishikawa et al., Physica C 185-189, 2375 (1991).

[4] M. Tepe, I. Avci, H. Kocoglu, D. Abukay, Solid State Communications 131, 319–323 (2004).

[5] S.V. Pysarenko , A.V. Pan, S.X. Dou, Physica C 460–462, 1363–1364 (2007).

[6] C. Varanasi, R. Biggers, I. Maartense, T.L. Peterson, J. Solomon, E.K. Moser, D. Dempsey, J. Busbee, D. Liptak, G. Kozlowski, R. Nekkanti, C.E. Oberly, Physica C 297, 262–268 (1998).

[7] C. Leblond-Harnois, R. Caillard, I. Monot-Laffez, G. Desgardin, B. Raveau, Physica C, 341-348, 2439-2440 (2000).

[8] G. Plesch , F. Hanic , A. Cigan, J. Mankab, A. Buckuliakovaa, S . Buchtab, International Journal of Inorganic Materials 3, 537–543 (2001).

[9] A. Ates, E. Yammaz, S. Celebi, Journal of Alloys and Compounds 268, 215-220 (1998).

[10] S. Kohayashi, S. Yoshizawa, H. Miyairi, Nakane, S. Nagaya, Materials Science and Engineering B53, 70-74 (1998).

[11] M.R. Koblischka, V. A. Koblischka, Physica C 392-396, 545-556 (2003).

[12] D. Grossin, C. Henrist, J-Ph. Mathieu, S. Meslin, C. Harnois, J-G. Noudem, R. Cloots, D. Chateigner, Supercond. Sci. Technol. 19, 190-199 (2006).

[13] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, Materials Science and Engineering B 151, 65–68 (2008).

[14] A. Koblischka-Veneva, F. Mucklich, J. Am. Ceram. Soc., 90 [8], 2582-2588 (2007)

[15] J.J. Heizmann, C. Laruelle, J Appl Cryst, 19(6), 467 (1986).

[16] J.J. Heizmann, C. Laruelle and A. Vadon, Analysis 16, pp. 334–340 (1988).

[17] J. Wang, N. Gey, N. Maloufi, B. Bolle: EBSD measurements on YBCO: resolution of the pseudo cubic structure. Submitted to J. Microsc.

[18] F.J. Humphreys, Y. Huang, I. Brough, C. Harris, J. Microsc. 195(3), 212-216 (1999).

[19] M. R. Koblischka, A. Koblischka-Veneva, E. S. Reddy, G. J. Schmitz, K. Ogasawara, M. Murakami, Physica C 392-396, 589-595 (2003).

[20] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, P. Simon, F. Mucklich, M. Murakami, Physica C 382, 311-322 (2002).

[21] R. L. Peterson, J. Appl. Phys. 67 (11), 1 June 1990.

[22] A. Gencer, A. Ates, E. Aksu, S. Nezir, S. Celebi, E. Yanmaz, Physica C 279 (1997) 165.

[23] A. Sen, H.S. Maiti, Physica C 229 (1994) 188.

[24] P. Diko, N. Pelerin, P. Odier, Physica C 247, 169 (1995).

[25] D. Shi, P. Odier, A. A. Sulpice, D. Isfort, X. Chaud, R. Tournier, P. He, R. Singh Physica C 384 149–158 (2003).

[26] C.S. Pande, A.K. Singh, L. Toth, D.U. Gubser, S. Wolf, Phys. Rev. B 36, 5669-5671 (1987).

[27] L.Mey, V.S. Boyco, S.W. Chan, Physica C 439, 78-84 (2006).

[28] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, N. Hari Babu, D.A. Cardwell, L. Shlyk, G. Krabbes, Supercond. Sci. Technol. 19, S562 (2006).

[29] N. Sakai, S.J. Seo, K. Inoue, T. Miyamoto, M. Murakami, Physica C 335, 107–111 (2000).

[30] Y. Nakamura, K. Tachibana, S. Kato, T. Ban, S.I. Yoo, H. Fujimoto, Physica C 294,302–315 (1998).

Influence of oxygenation method on the microstructure and crystallographic texture of zone melted $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

S. Grira[1], N. Maloufi[1], B. Bolle[1], J. Wang[2] , C. Bellouard[3], L. Zuo[4], C. Esling[1]

[1] LETAM, CNRS UMR 7078 Université de Metz, Ile du Saulcy, F-57012 METZ Cedex 1.
[2] Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, PR China.
[3] LPM, CNRS – UMR 7556, University Henri Poincaré – Nancy, Vandoeuvre lès Nancy, France.
[4] Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, 3 Wenhua Road, Shenyang 110004, PR China.

Abstract

The effects of oxygenation method on the microstructure and the crystallographic texture of zone-melted NBCO samples have been investigated.
NBCO bars were first textured using the partial zone melting method and then oxygenated ex-situ under low oxygen partial pressure. The texture and microstructure of zone-melted NBCO sample have been analyzed by Scanning Electronic Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Electron backscatter diffraction (EBSD). To Determine Tc and Jc, the magnetization loops were acquired with Physical Property Measurement System (PPMS).
The two zone-melted samples present equivalent microstructures and their c-axes are oriented classically at approximately an angle of 43.5° related to the sample bar. Such crystal growth is the consequence of the selected grain growth mechanism. However, an orientation difference appeared near Nd422 particles for the post-oxygenated sample. Such Nd422 particles have a strong influence on the orientation of the Nd123 matrix.

Keywords: Zone melting process, twins, superconductor, Nd422, EBSD.

1. Introduction

The $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) superconductor bulks have been made by the directional solidification methods such as MTG [1], QMG [2], and MPMG [3]. These solidification methods enable to obtain high critical current densities. Compared with YBCO, the $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$ (NBCO) superconductor bulks have the same perovskite structure, but NBCO superconductor bulks exhibit higher peritectic temperatures [4], and higher critical current densities [5]. In melt-textured growth and zone melting process, as well known, Nd123 is obtained by decomposition in solid and liquid phase and is recrystallized by peritectic reaction [6]:

$$Nd_4Ba_2Cu_2O_{10\,(s)} + L(BaCuO_2+CuO) \rightarrow NdBa_2Cu_3O_{7-\delta\,(s)}$$

Here, the $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ (Nd422) is a solid phase and L is a liquid phase consisting of $BaCuO_2$ and CuO. Zone melting method provides a relatively high interface undercooling, which favors fast grain growth.

Low oxygen partial pressure technology has routinely been employed for making NBCO superconductors. As the radius of Nd atom is approximately equal to that of Ba atom, there tends to exist the substitution of Nd for Ba, forming the solid solution $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ [7,8]. Melting texture under low oxygen partial pressure can reduce such substitution in NBCO samples and improve the superconductivity.

In this report, we have studied the influence of the oxygenation method on the microstructure, texture and superconducting properties, for zone-melted process on the NBCO superconductor bulks. The microstructures and textures were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Electron backscatter diffraction (EBSD).

2. Experimental

The zone-melted sample is processed from NBCO superconductor powder. The preparation of this NBCO superconductor powder is described in ref [9]. The NBCO superconductor powder was mixed from 90 wt % Nd123 powder and 10 wt % Nd422 powder, which was pressed under 30 MPa into a 6 cm long bar (Fig. 1). The zone melting process was carried out in free atmosphere during 5-6 h at 1050 °C. Then, the sample was oxygenated under low oxygen pressure at 400° C for 72h (33 ml of O_2/min) in order to obtain the superconducting NBCO sample.

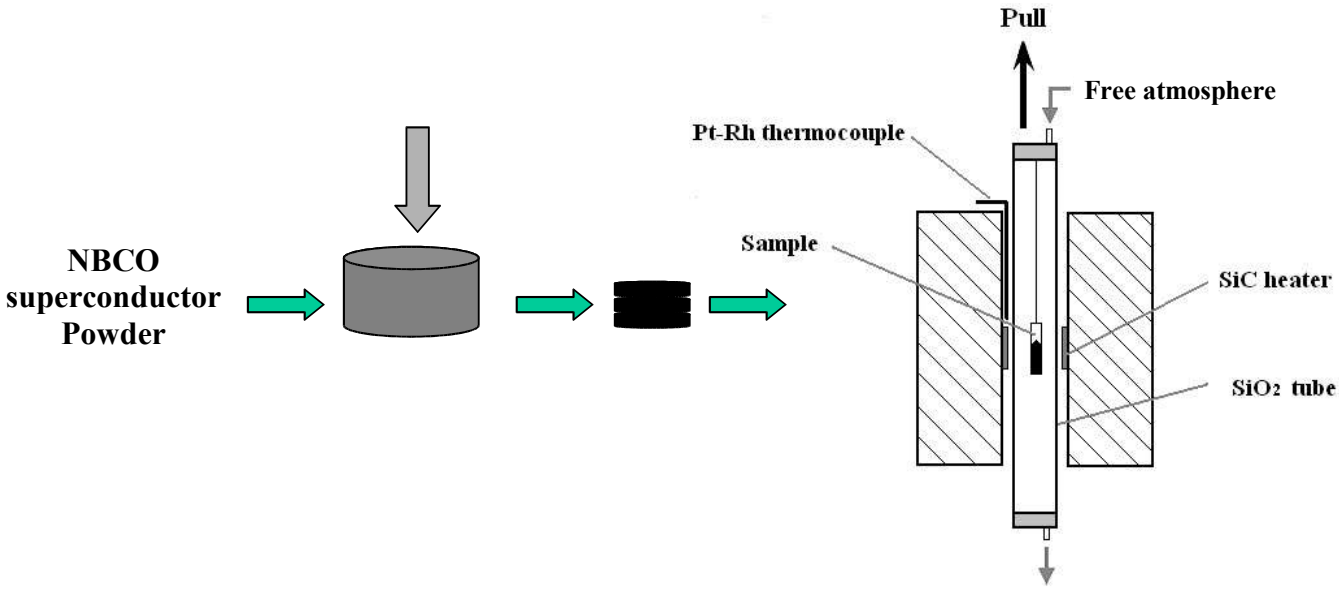


Fig. 1: Schematic illustration of the NBCO zone-melted sample preparation.

To obtain good Kikuchi patterns, an optimum polishing procedure was applied before EBSD scan in order to reach the surface requirements. The sample was polished subsequently by SiC paper #1200, #2400, #4000 with ethanol-based lubricant (DP Blue, Struers) and adapted polishing cloths with 3µm, 1µm diamond spray (Struers). Ultrasonic cleaning in acetone has been introduced between each step to remove any residue from the sample surface and porosity [10-12].

XRD measurements were carried out on a texture goniometer equipped with a curved position sensitive detector [13] by using the Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å) emitted by a rotating anode. This equipment was used to measure a diffactogram having a 120° 2θ range and enabled simultaneous measurement of several pole figure [14].

Complementary diffraction experiments were performed with a D8 ADVANCE system equipped with a Bruker GADDS (general area detector diffraction solution) system [15] to determine the texture of this sample.

The sample was also analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Local diffraction measurements were carried out using electron backscattering technique (EBSD). EBSD acquisitions and SEM observations were performed on a 6500F JEOL FEG-SEM equipped with the HKL Channel 5 system. NBCO has the similar crystal structure compared with YBCO, and the Kikuchi patterns also present a pseudo-cubic symmetry. The same measurements as those to index the YBCO phase [16] have been made.

The Kikuchi patterns are generated at an acceleration voltage of 15kV, recorded by means of a Nordlys II camera. To produce a crystallographic orientation map, the electron beam was scanned over a selected surface area and the resulting Kikuchi patterns were automatically indexed and analyzed. These data were then further analyzed using the analysis software package.

To determine Tc and Jc, the magnetization loops were acquired with Physical Property Measurement System (PPMS). A magnetic field up to 9 T was applied parallel to the bar direction of the sample at 77 K. J_c values were deduced using the following formula [17] : $J_c^{ab\perp} = \Delta M\ (H)/\ [2a_y(1-\ (a_y/3\ a_x))]$, where ΔM is the vertical width of the magnetization hysteresis (A/cm^3), a_x and a_y (cm) are the cross-sectional dimensions of the sample perpendicular to applied field with $a_x \leq a_y$.

3. Results and discussion

Microscope observation of zone melted NBCO post-oxygenated sample by backscattered electron mode (BSE) reveal two phases Nd123 ($Nd_1Ba_2Cu_3O_7$) and the non-superconducting phase Nd422 ($Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$) (Fig. 4a). The crystal growth along the sample moving direction can be observed in Figure 4, which presented a faceted plane front as described in Ref. [18, 19]. This microstructure is composed of a continuous textured Nd123 matrix containing numerous inclusions of Nd422 phase and other defects such as pores and cracks. Figure 4b, a micrograph taken at higher magnification, shows the presence of twins with a thickness below 0.5 µm. According to Wang et al. [20], the microstructure of the in situ oxygenated zone melting NBCO is made up of the matrix Nd123 and large Nd422 grains (≈ 10µm). Small grains of Nd422 are located near the typical cracks within the Nd123 matrix. This sample exhibits the same microstructure without twins as the zone-melted NBCO post-oxygenated. The twins arise from the phase transformation from the non-superconducting tetragonal phase to the superconducting orthorhombic phase in presence of oxygen. This microstructural modification is caused by the strain penetrating the whole lattice.

Moreover, the small Nd422 particles, which are well-dispersed in the NBCO matrix, generate a highly non-uniform stress distribution leading to the formation of twins [21].

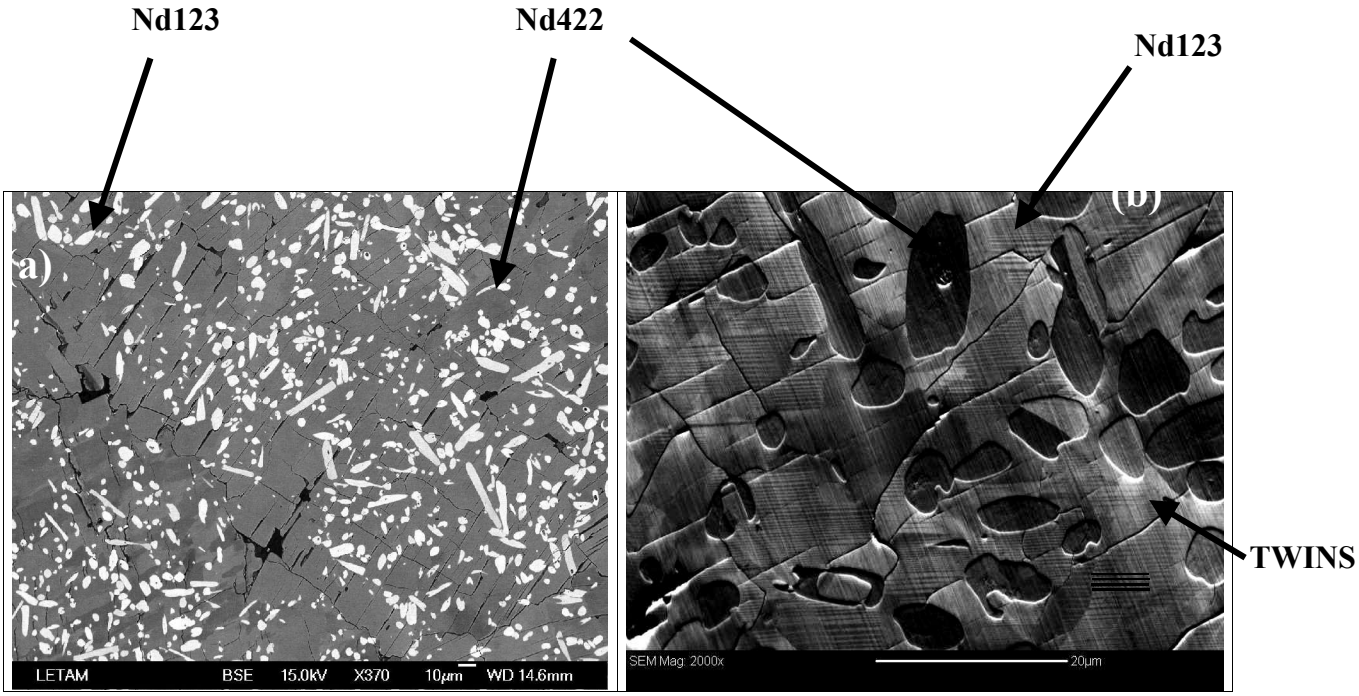


Fig. 4: Microstructure of NBCO zone melting sample in backscattered electron mode (BSE) (a), SEM image (b) is tilted by 70° from the horizontal.

The XRD pattern (fig. 5) reveals also the presence of two phases Nd123 and Nd422. The XRD peak broadening is due to the presence of several planes of the Nd123 phase.

Only reflection planes belonging to crystallographic (113) plane are isolated (fig. 6a). The Nd123 phase is strongly textured (fig. 6a and 6b), whereas the Nd422 phase is randomly oriented (fig. 6c and 6d). According to the (001), (100) and (010) pole figure (Fig. 6b), we can notice that the c-axis is tilted off the normal to the surface of this sample. The orientation of the corresponding three axes could hardly be separated, because of the proximity of the (100) (010) and (001) peaks in the orthorhombic NBCO. From these pole figures we cannot deduce the preferential orientation of this sample.

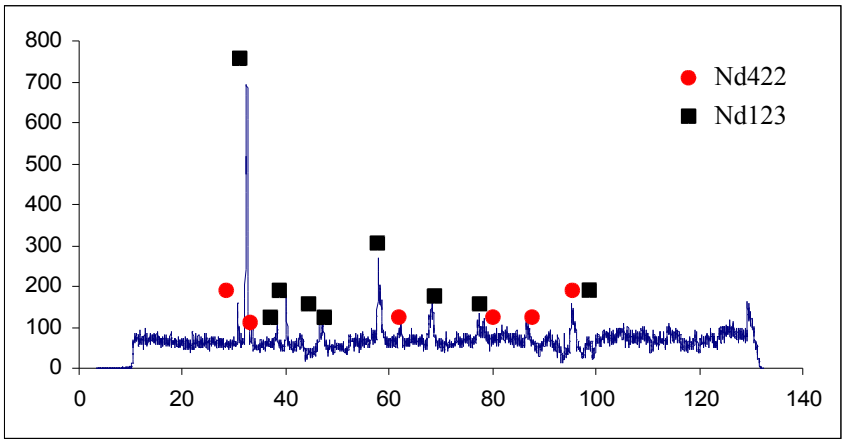


Fig. 5: XRD pattern of NBCO zone melting sample recorded with a curved PSD (θ_{inc} = 20°).

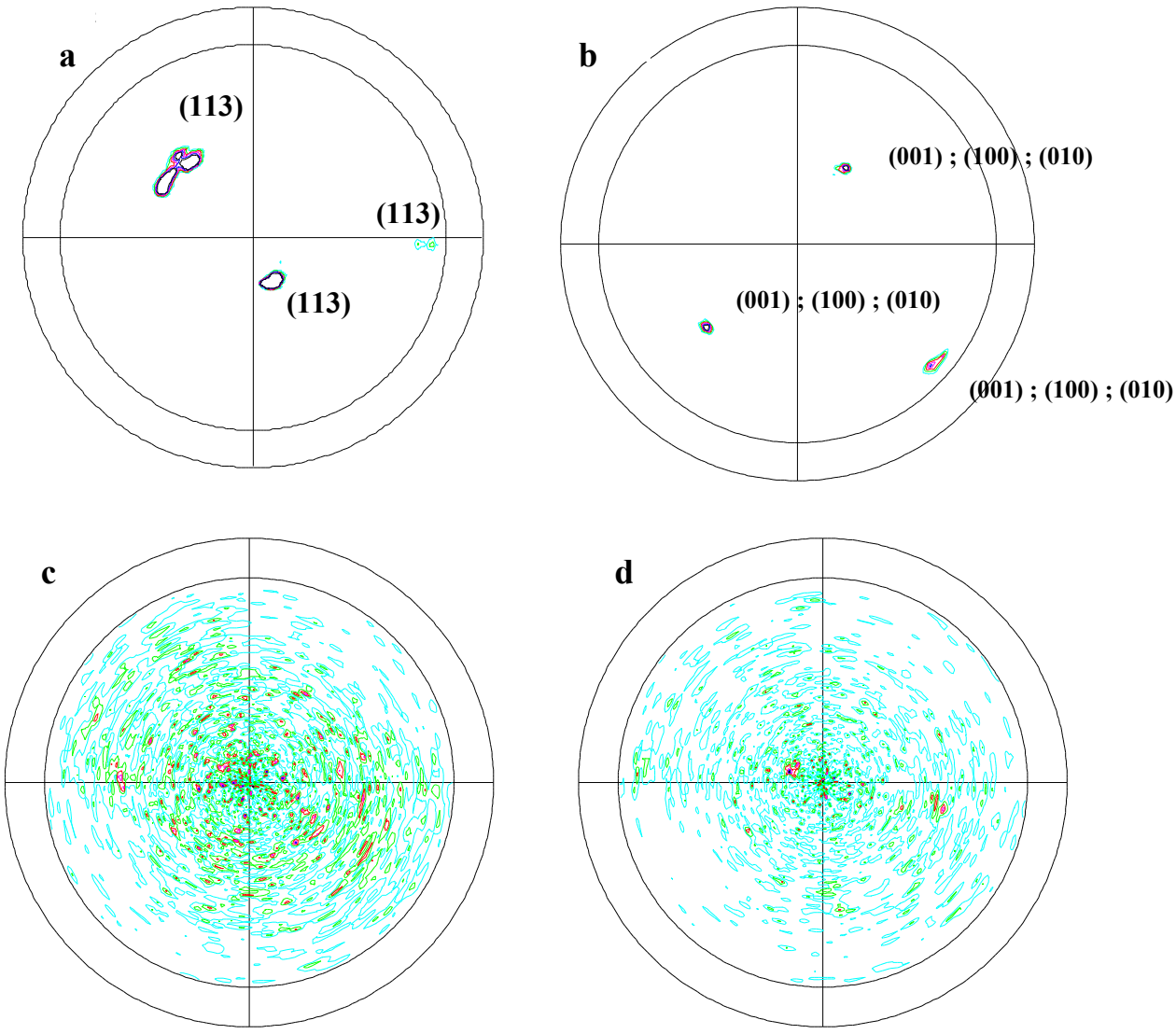
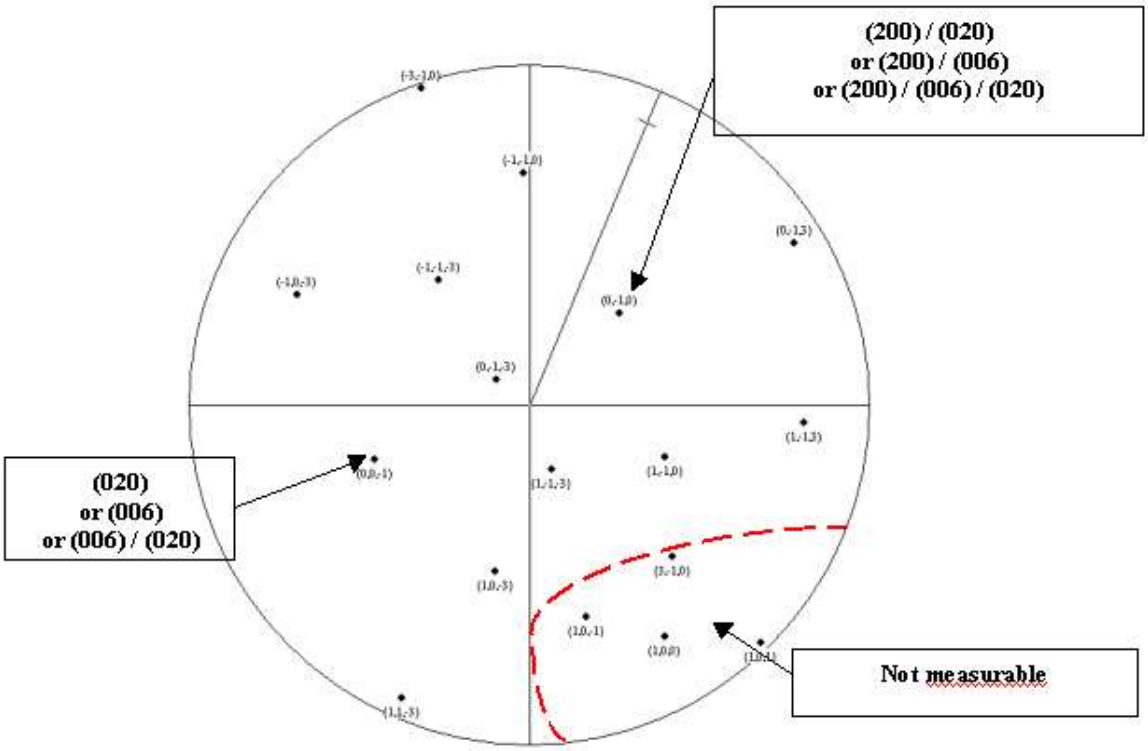


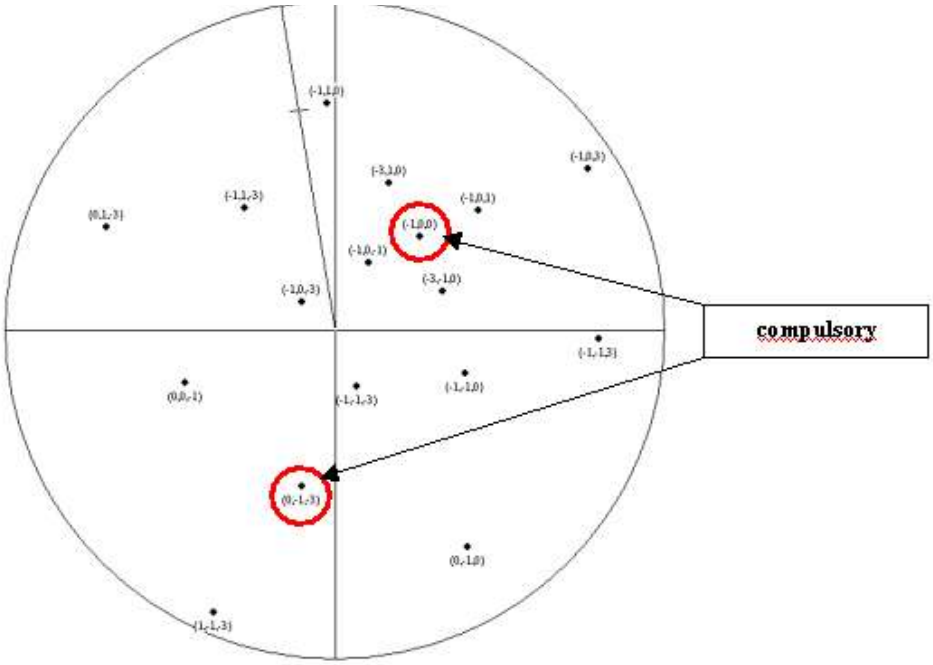
Fig. 6: XRD pole figures of the (113) plane (a), (001) (100) and (010) planes (b) of Nd123 phase, and XRD poles figure of the (002) and (201) (c) planes, (211) (d) plane of Nd422 phase.

By using CaRIne Crystallography 3.1 program (Fig.7), we have obtained 6 possible orientations from the (100)/(010)/(001) X-ray pole figure. These orientations are obtained by permuting the three planes from X-ray pole figure (fig. 6b). To improve this texture analysis, additional diffraction experiments were performed with a D8 ADVANCE system.

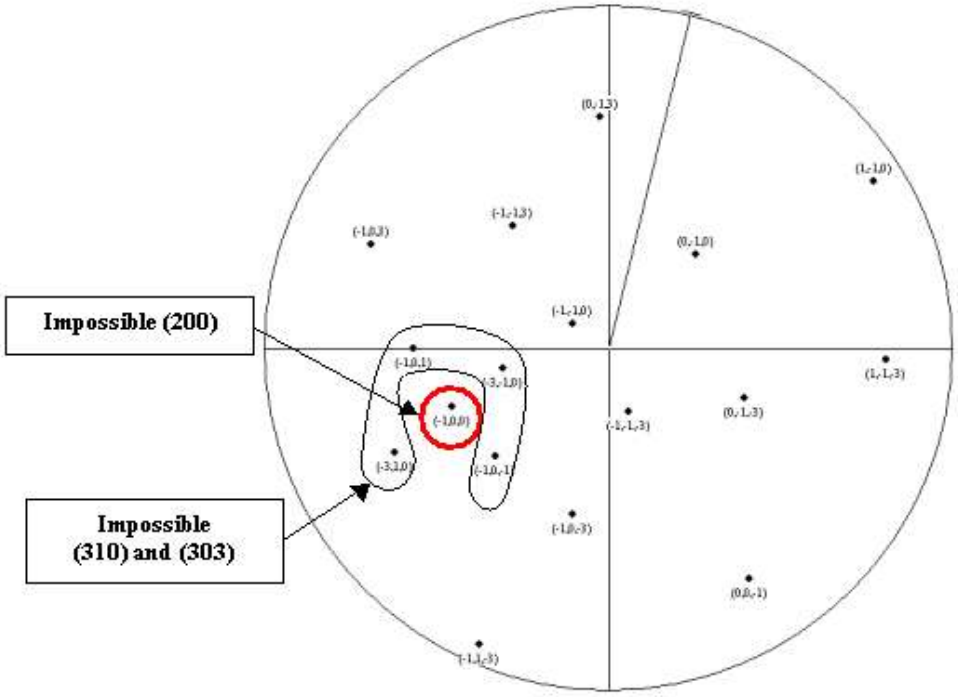
Orientation n° 1 (OR1)



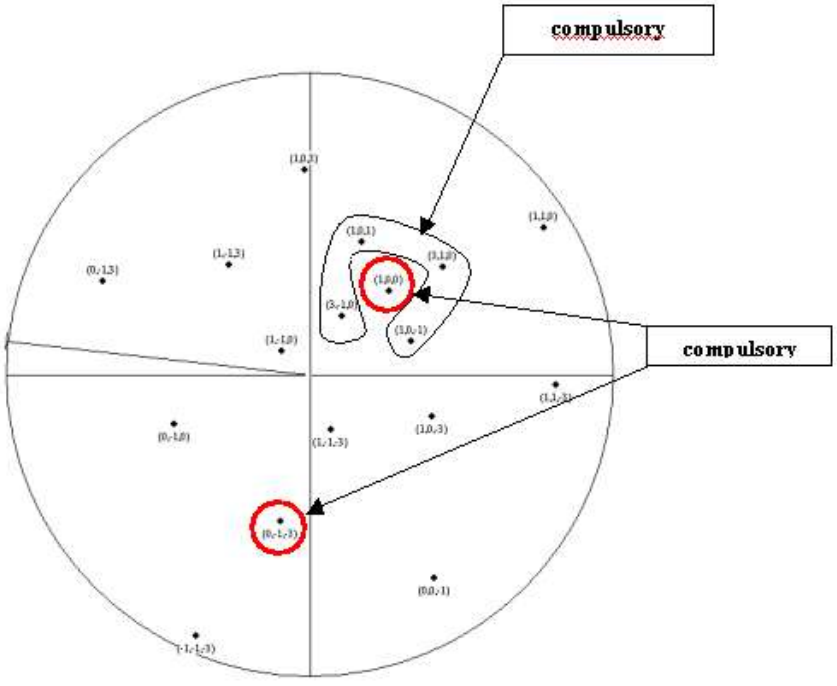
Orientation n° 2 (OR2)



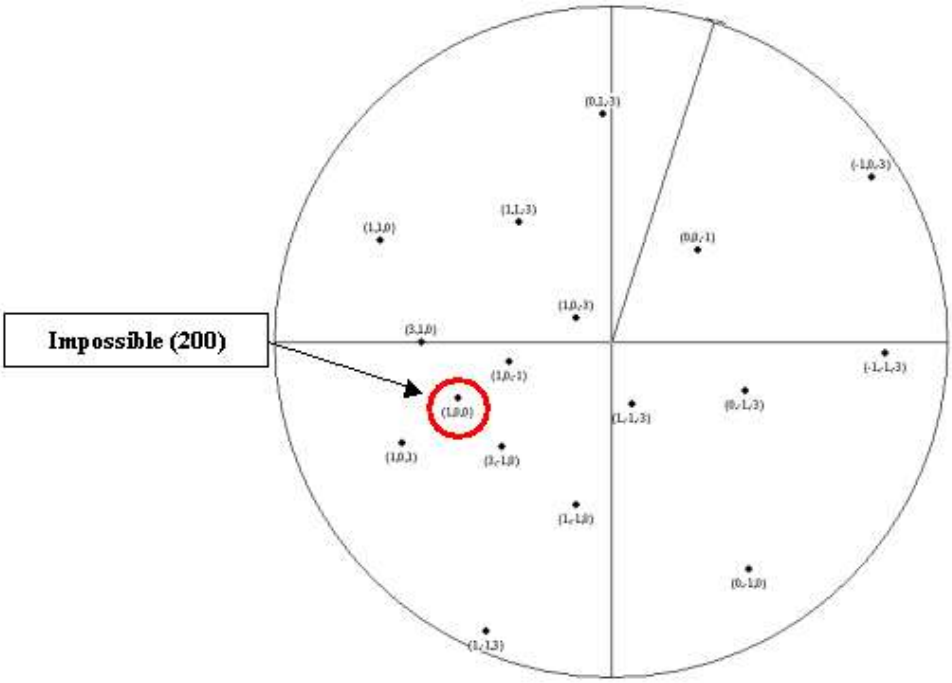
Orientation n° 3 (OR3)



Orientation n° 4 (OR4)



Orientation n°5 (OR5)



Orientation n° 6 (OR6)

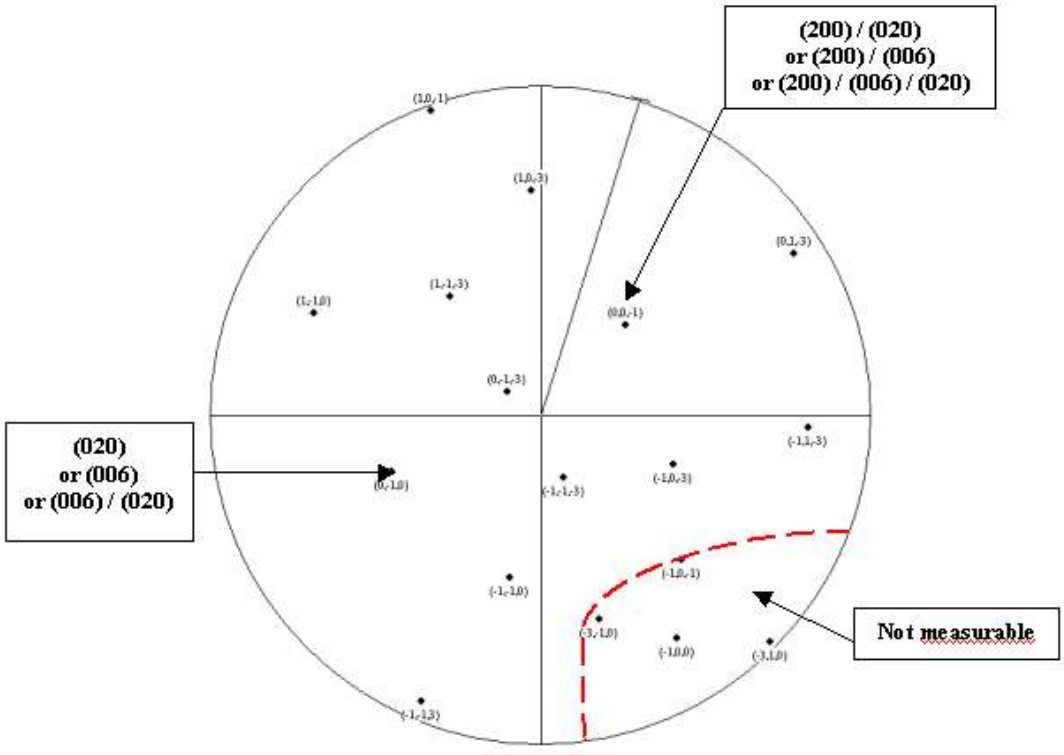


Fig. 7: Representation of the six possible orientations by Crystallography CaRIne 3.1.

Figure 8 shows typical frames of data taken with the GADDS system at various ϕ angles (azimuth angle) at a single tape position. Two partial Debye rings are visible:

- for 2θ = 46.6° the (020) and/or the (006) diffraction planes (42.1° < χ (tilt angle) < 55° and 123° < ϕ < 188°) are observed,
- for 2θ = 47.3° the (200) diffraction plane (33° < χ < 49° and 335.7° < ϕ < 347°) is observed.

This allows us to exclude the orientations n° 3 and n° 5, because the (200) plane is only present with an azimuth between 335.7° and 347°.

For 2θ = 77.5° and 78.5°, we can observe two partial Debye rings:

- The first ring corresponds to the (109) and/or the (033) (130) (019) diffraction planes (32° < χ < 52° and 107° < φ < 157°).
- The second ring corresponds to the (310) and (303) diffraction planes (34° < χ < 50.5° and 314° < φ < 360°).

These partial Debye rings do not give the additional information on the crystallographic orientation. Moreover, the sample presents a small size; therefore the poles having an azimuth over 55° are not measurable (dotted zone in fig. 7).

Only two orientations are excluded with the GADDS system. To solve these indeterminations, we supplemented our study by an EBSD characterization. EBSD enables the measurement of local grain orientation with a high precision and a high spatial resolution, and allows the twin characterization of NBCO bulks.

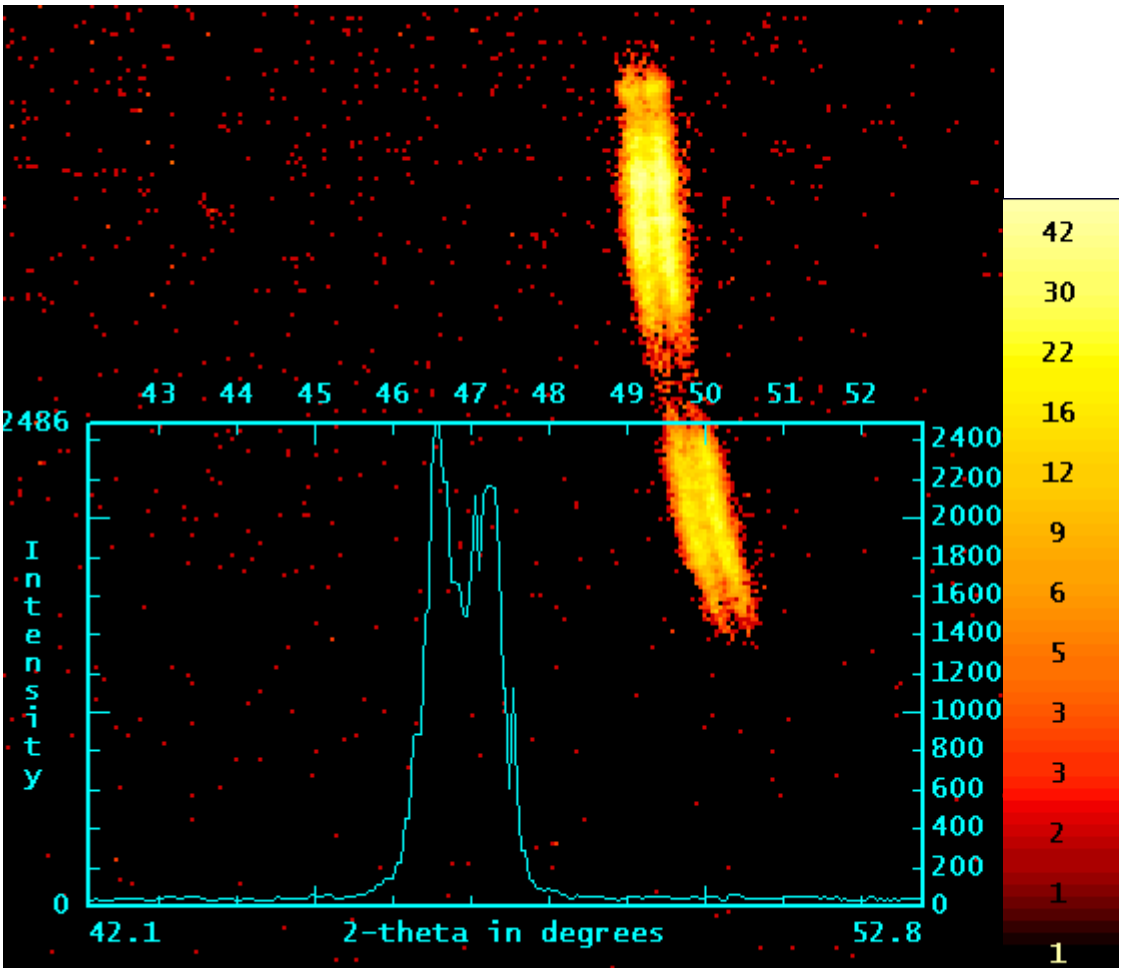


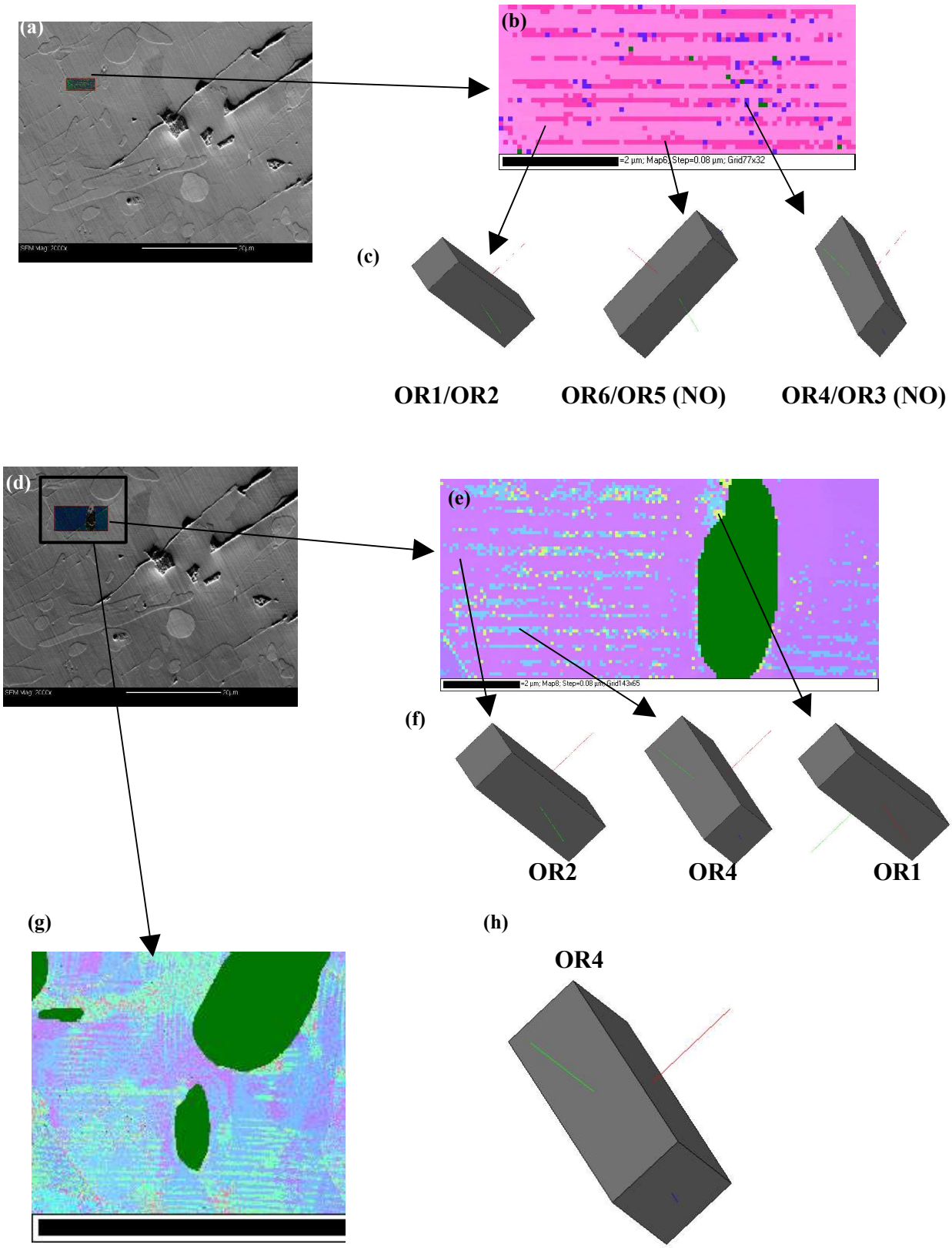
Fig. 8: Frame of diffraction data taken at $\phi = 187.5°$. Two Debye rings ($2\theta = 46.6°$ and $47.3°$) and XRD pattern.

Figure 9a shows an automated EBSD scan of the NBCO zone melting using the tetragonal crystal symmetry described in Ref [16], with $a_{tetra} = b_{tetra} = (a_{ortho}+b_{ortho})/2 = 3.89$ Å and $c_{tetra} = c_{ortho} = 11.767$ Å. Three orientations are proposed for the EBSD analysis represented by a top view diagram describing the geometry of Nd123 unit cell (fig. 9c). The light pink color corresponding to the orientations OR1 and OR2, the dark pink color corresponding to the orientations OR6 and OR5 and the blue color corresponding to the orientations OR5 and OR3 (fig. 9b).The orientations OR3 and OR5 are dismissed according to the measurements with the GADDS system.

The orientation map shown in Fig. 9e is obtained by indexing with the orthorhombic crystal symmetry, with $a_{ortho} = 3.8649$ Å, $b_{ortho} = 3.9163$ Å and $c_{ortho} = 11.767$ Å. Three solutions are proposed which are illustrated in Figure 9f. The purple color corresponds to the orientation of the Nd123 matrix unchanged in relation to the matrix direction using the tetragonal symmetry.

The main body of the superconducting matrix is not oriented in [001] direction, but approximately at an angle of 43.5° to the c-axis.

The OR1 orientation corresponds to a rotation of 90° around the c-axis in relation to the orientation of Nd123 matrix. This formation of {110}-twins can be explained by the ferroelastic transition of the non-superconducting tetragonal phase to an orthorhombic superconducting phase (tetragonal- orthorhombic transformation) in presence of oxygen [22]. This transformation leads to a reduction of parameter a compared to b and further a and c parameters decrease when the oxygen contents increase i.e. δ tends to zero [23]. For small δ values ($\delta < 0.45$), the Nd123 superconducting phase is orthorhombic. The elastic shear stress due to the changes of a and b reinforced by the presence of misoriented grains and other phases is relaxed by the {110}-twinning [24]. Moreover, the Nd422 particles have a strong influence on the orientation of the Nd123 matrix [25]. If the same (001) orientation applies for Nd123 and Nd422 phases, the cells of NBCO and Nd422 fit together, so there are only small strains or stresses between the two phases. In this case, the presence of a Nd422 phase would facilitate the homogeneous growth of the Nd123 phase. But, if the Nd422 particle is oriented in the (100) plane, Nd123 phase presents sub-grains with the some orientation and the growth of the Nd123 matrix is not homogeneous [26]. This misorientation has already been observed in melt-textured Y123 [26,27] and is found only around the embedded Nd422 particles. According to the figure 9g, the orientation of matrix Nd123 is unchanged compared with NBCO zone melting under low oxygen partial pressure [20]. The OR4 corresponds to a rotation of 90° around the a-axis in relation to the orientation of Nd123 matrix (fig. 9h).


(a)
(b)
(c)
OR1/OR2
OR6/OR5 (NO)
OR4/OR3 (NO)
(d)
(e)
(f)
OR2
OR4
OR1
(g)
(h)
OR4

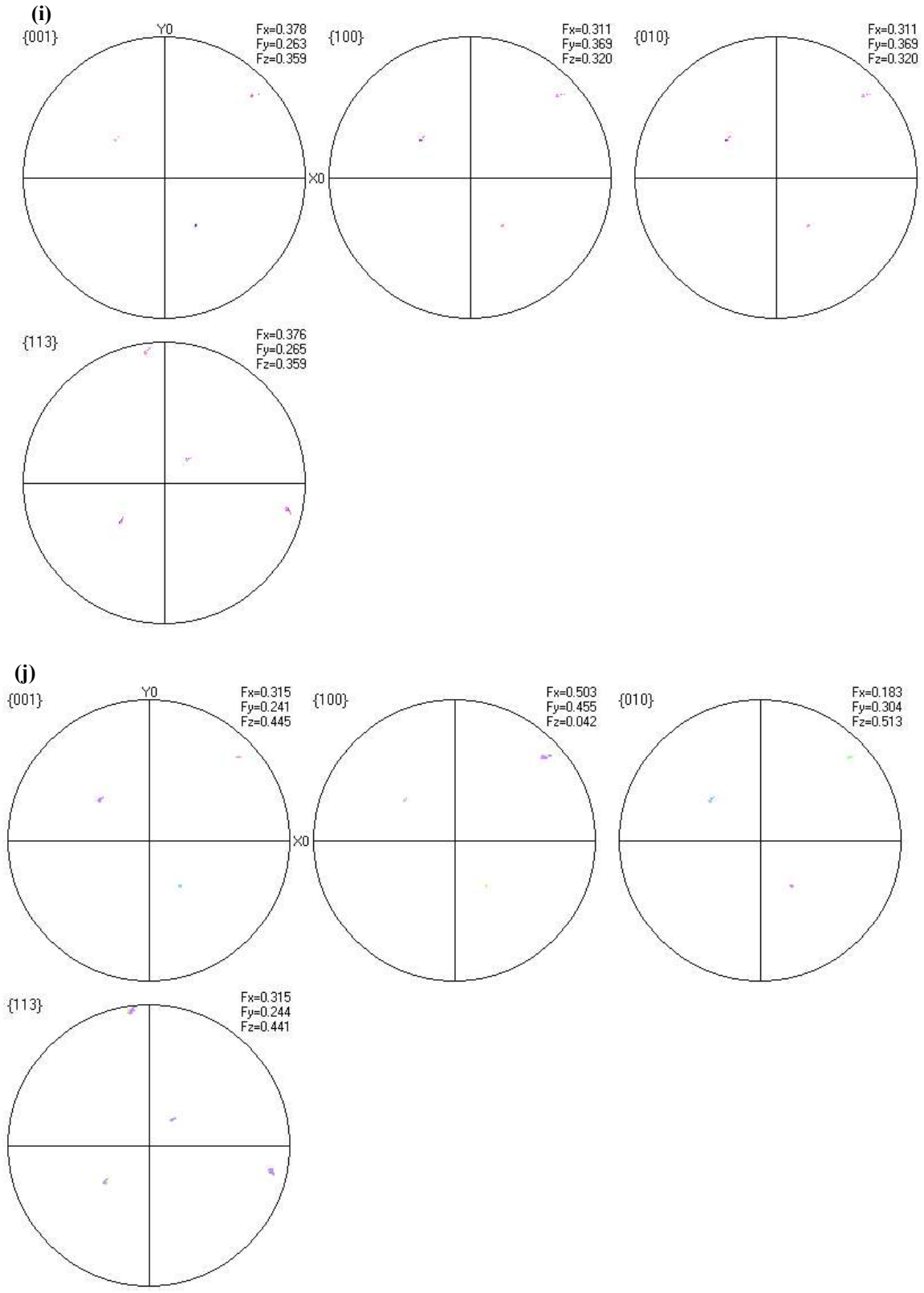


Figure 9 : EBSD analysis of NBCO zone melting: SEM image with a representation of the zone measured (a) and (d), orientation map of the Nd123 phase indexed with the tetragonal crystal symmetry (b) and indexed with the orthorhombic crystal symmetry (e) and (g), geometry of Nd 123 unit cell (c), (f) and (h), EBSD pole figure of the (001) (100) (010) and

(113) planes indexed with the tetragonal crystal symmetry (i) and indexed with the orthorhombic crystal symmetry (j) .

According to the fig. 10a, the critical temperature Tc = 75.1 K is determined from the temperature dependence of the magnetic moment. The critical current density $Jc^{ab\perp}$ = 36.2 A/cm² is deduced from hysteresis cycle according to the fig. 10b. This low value of Jc can be explained by the presence of subgrains in the Nd123 matrix.

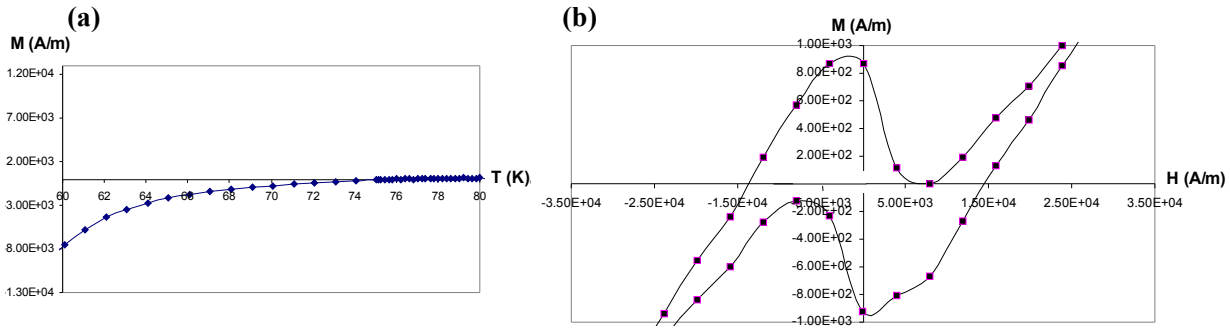


Fig. 10: Determination of Tc and Jc.
Temperature dependence of magnetic moment (a) and magnetic field dependence of magnetic moment (b), of the NBCO zone melting.

4. Conclusion

In this study, a post-oxygenated zone-melted NBCO bulk sample has been compared with a NBCO bulk zone melting sample under low oxygen partial pressure. These samples have been analyzed by XRD, MEB and EBSD. The microstructure of the first NBCO bulk zone melting post-oxygenated sample is typical, constituted by a matrix of Nd123 with twins and numerous Nd422grains. The microstructure of the second, zone melted NBCO under low oxygen partial pressure sample is similar but without twins; it shows an Nd123 matrix and Nd422 grains [20]. The twins in the first sample arise from the phase transformation under oxygen.
According to the EBSD measurements, the orientation of the matrix Nd123 is unchanged in the two samples. The two zone-melted samples are oriented classically at approximately an angle of 43.5°. Such crystal growth is the consequence of the selected grain growth mechanism [28-30]. However, different orientations appeared near Nd422 particles which

have a strong influence on the orientation of the Nd123 matrix [26].

To align the a-b planes with the bar axis, seed or doping may be introduced to the melting process.

References :

[1] S. Jin, T. Tiefel, R. Sherwood, R. van Dover, H. Davis, G. Kammlott, and R. Fastnacht, Phys. Rev. B 37, 7850 (1988).

[2] M. Murakami, M. Morita, and N. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys. 28**,** 1125 (1989).

[3] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, T. Oyama, Y. Shiohara, and S. Tanaka, Advances in Superconductivity II (Springer-Verlag, Tokyo, 1990), p. 285.

[4] V. R. Todt, S. Sengupta, Donglu Shi, P. R. Sahm, P. J. McGinn, R. B. Poeppel, J. R. Hull Journal of Electronic Materials 23, No.11, 1127-1130 (1994).

[5] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, M. Murakami Appl. Phys. Lett. 65**,** 633 (1994).

[6] X. Yao, K. Furuya, Y. Nakamura, J. Wen, A. Endoh, M. Sumida, Y. Shiohara, Journal of materials research, *vol. 10*, no12, pp. 3003-3008 (1995).

[7] G. Osabe, S. I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi, T. Takizawa, K. Yasohama, M. Murakami, Supercond. Sci. Technol.13, 637–640 (2000).

[8] Marcello Gombos, Vicente Gomis, Anna Esther Carrillo, Antonio Vecchione, Patrizia Tedesco, Sandro Pace, Xavier Obradors, Supercond. Sci. Technol. 16, 865–870 (2003).

[9] Z.G. Fan, W. Y. Gao, F.H. Li, J. Wang, D.H. Soh, Physica C 386, 241-244 (2003).

[10] F.J. Humphreys, Y. Huang, I. Brough, C. Harris, J. Microsc. 195(3), 212-216 (1999).

[11] M. R. Koblischka, A. Koblischka-Veneva, E. S. Reddy, G. J. Schmitz, K. Ogasawara, M. Murakami, Physica C 392-396, 589-595 (2003).

[12] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, P. Simon, F. Mucklich, M. Murakami, Physica C 382, 311-322 (2002).

[13] J.J. Heizmann, C. Laruelle, A. Vadon, Analysis 16, pp. 334–340 (1988).

[14] J.J. Heizmann, C. Laruelle, J Appl Cryst,19(6), 467 (1986).

[15] www.bruker-axs.com

[16] J. Wang, N. Gey, N. Maloufi, B. Bolle: EBSD measurements on YBCO: resolution of the pseudo cubic structure. Submitted to J. Microsc.

[17] R. L. Peterson, J. Appl. Phys. 67 (11), 1 June 1990.

[18] S. Marinel, J. Provost, G. Desgardin, Physica C 294, 129-139 (1998).

[19] Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 9(6), 1350-1356 (1994).

[20] J. Wang, S. Grira, N. Maloufi, Z.G. Fan, N. Gey, X.X. Xue, C. Esling, EDP Science (2007).

[21] V.S. Boyko, Siu-Wai Chan, Physica C 466, 56–60 (2007).

[22] C.S. Pande, A.K. Singh, L. Toth, D.U. Gubser, S. Wolf, Phys. Rev. B 36, 5669-5671 (1987).

[23] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, A. P. Paulikas, Phys. Rev. B 41, 4173 (1990).

[24] L.Mey, V.S. Boyco, S.W. Chan, Physica C 439, 78-84 (2006).

[25] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, Materials Science and Engineering B 151 60–64 (2008).

[26] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, F. Mucklich, K. Ogasawara, M. Murakami, Supercond. Sci. Technol. 18, S158-S163 (2005).

[27] A. Koblischka-Veneva, F. Mucklich, M.R. Koblischka, N. Hari Babu, D.A. Cardwell, J. Am. Ceram. Soc. 90, 2582 (2007).

[28] S. Marinel, J. Provost, G. Desgardin, Physica C 294, 129-139 (1998).

[29] Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Mater. Res. 9 (6), 1350-1356 (1994).

[30] Y. Imagawa, Y. Shiohara, Physica C, 262, 243-248 (1996).

Magnetic melting process and texture analysis of $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulks post-oxygenated under low oxygen partial pressure.

S. Grira[1], N. Maloufi[1], J. Wang[2], B. Bolle[1], L. Zuo[3], C. Esling[1]

[1] LETAM, Université de Metz, Ile du Saulcy, F-57012 METZ Cedex 1.

[2] Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, PR China.

[3] Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, 3 Wenhua Road, Shenyang 110004, PR China.

Abstract

Because the superconducting current occurs preferentially in a-b planes, the conduction is strongly dependent on grain alignment. As a consequence for most electrical applications of NBCO superconductors, significant efforts have been made to control sample elaboration to optimize the texture and microstructure. In this work, melting texture method under a high magnetic field of 12T has been used to induce and control the grain alignment during the crystallization of NBCO samples. A post-oxygenated process with low oxygen partial pressure was applied to induce tetragonal - superconducting orthorhombic phase transformation. The texture and microstructure of NBCO sample has been analyzed by X-ray diffraction and electron backscatter diffraction (EBSD).

The melting-textured NBCO bulk under high magnetic field post-oxygenated is oriented with c-axis parallel to the applied magnetic field as the YBCO sample textured under magnetic field of 12T.

Keywords: Magnetic melt process, high magnetic field, superconductor, EBSD.

1. Introduction

Bulk NBCO superconductors (superconducting $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase also called Nd123) have remarkable superconducting properties in magnetic field, making great potential for wide-ranging technological applications. Because the superconducting current capacity occurs preferentially in a-b planes, the conduction is strongly dependent on grain alignment in poly-crystalline materials. This means, c-axis perpendicular to the sample surface is necessary to obtain higher critical current density. As a consequence, significant efforts have been made to control sample elaboration to optimize the texture and the microstructure. Melt textured growth (MTG) techniques became the most used processes for producing bulk superconductors. Crystallization under high magnetic field is now known as an effective method to enhance texture in high temperature superconductors (HTS) [1]. Processing under low oxygen partial pressure not only increases the process flexibility but, more importantly, also produces better properties, such as improved phase purity, better controlled microstructures and superconducting properties.

The aim of this study is to characterize NBCO sample, which has been fabricated by melting texture method and post-oxygenated under low oxygen partial pressure. To enhance the texture and the microstructure, some samples have been submitted to a high magnetic field of 12T during the crystallization process. We analyze the influence of magnetic field on the microstructure and the crystallographic texture.

The microstructure and the crystallographic texture were studied by X-ray diffraction (XRD) and Electron backscatter diffraction (EBSD). The last technique is a useful tool, which generally enables the achievement of automatic orientation mapping of materials, with high spatial resolution [2,3].

2. Experimental

The melt textured growth (MTG) sample is processed from NBCO superconductor powder. The preparation of this NBCO superconductor powder is described in details in ref [4].

The powders were ground and pressed into bars, and then sintered at 900°C for another 24 hours. This procedure can be repeated for 2-3 times. Then, a thermal treatment (fig. 2) is carried out under a magnetic field of 12T (fig. 1). Finally, the annealing under oxygen was performed on the samples during 72 hours at 400 °C.

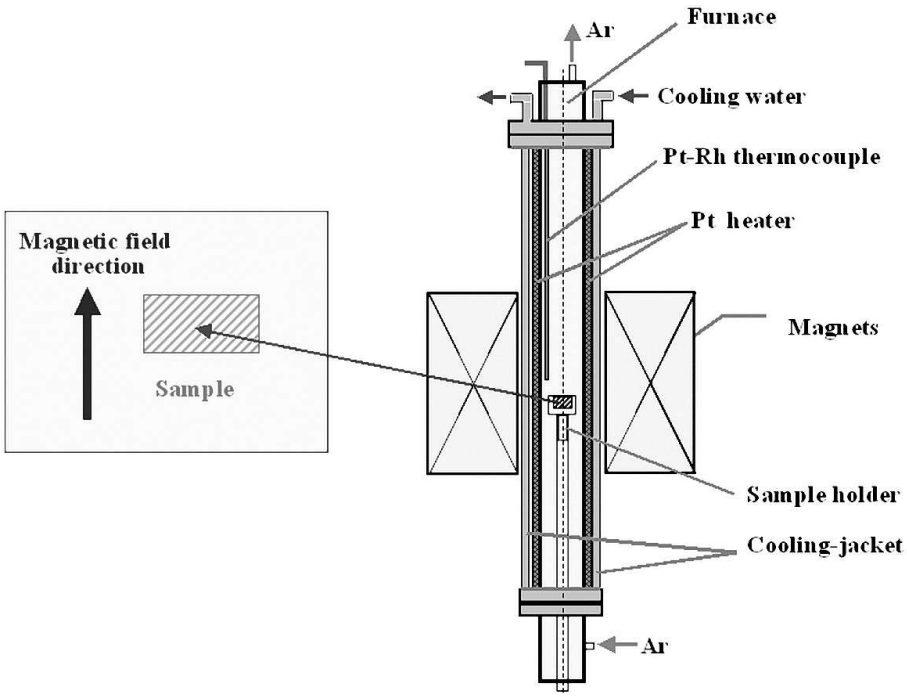


Fig. 1: Schematic illustrations of magnetic melting process.

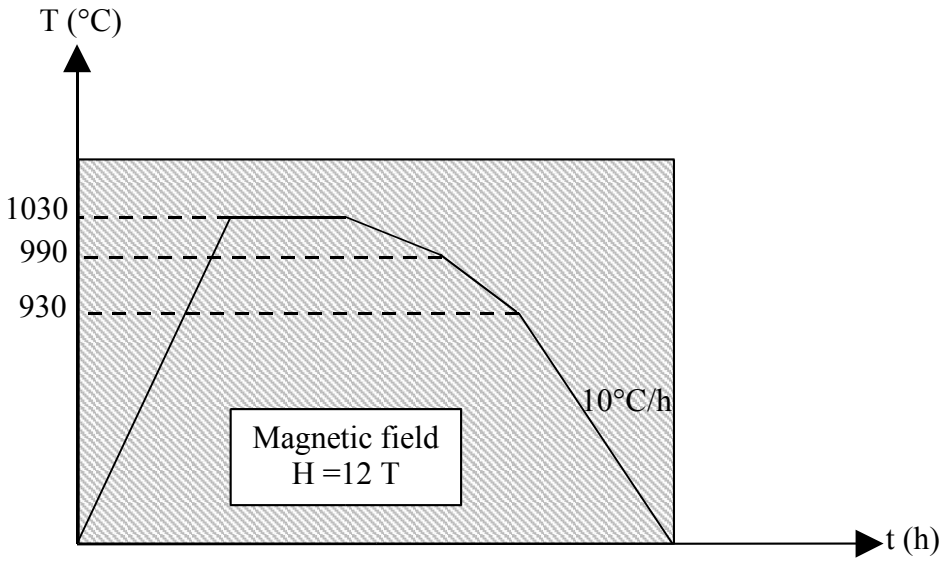


Fig. 2: Processing heat treatment under magnetic field.

An optimum polishing procedure was applied before characterization by EBSD in order to reach the surface requirements to obtain good Kikuchi patterns.

The sample was polished subsequently by SiC paper #1200, #2400, #4000 with ethanol-based lubricant (DP Blue, Struers) and adapted polishing cloths with 3μm, 1μm diamond spray (Struers). Ultrasonic cleaning in acetone has been introduced between each step to remove any residue from the sample surface and porosity [5-7].

XRD measurements were carried out on a texture goniometer equipped with a curved position sensitive detector [8] by using the Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å) emitted by a rotating anode. This equipment was used to carry out a diffactogram having a 120° 2θ range and enabled simultaneous measurement of several pole figures [9].

The sample was also analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Local diffraction measurements were carried out using electron backscattering technique (EBSD). EBSD acquisitions and SEM observations were performed on a 6500F JEOL FEG-SEM equipped with the HKL Channel 5 system. NBCO has the similar crystal structure compared with YBCO, and the Kikuchi patterns also present a pseudo-cubic symmetry. The same measurements have been taken as used to index the YBCO sample [10]. The Kikuchi patterns are generated at an acceleration voltage of 15kV, recorded by means of a Nordlys II camera. To produce a crystallographic orientation map, the electron beam was scanned over a selected surface area and the resulting Kikuchi patterns were automatically indexed and analyzed. These data were then further analyzed using the analysis software package.

3. Results and discussion

Fig. 3 shows the XRD pattern of bulk NBCO processed under high magnetic field. Two phases Nd123 phase (rectangle) and the Nd422 non-superconducting phase (triangle) are detected according to the XRD pattern.

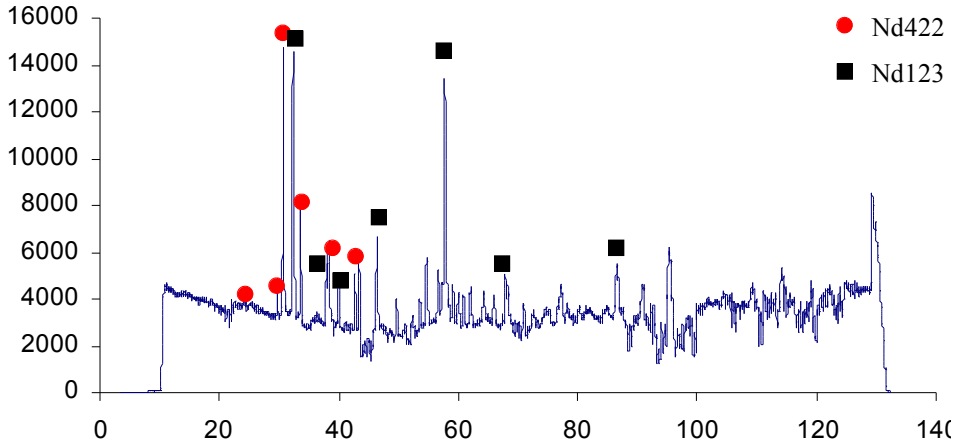


Fig. 3: XRD patterns of NBCO processed under high magnetic field, measured with a curved PSD (θ_{inc} = 20°).

According to the (113) XRD pole figure (Fig. 5b), the Nd123 phase is strongly textured. We can observe four diffraction peaks presenting an angle of 70.5° between each other. However, this pole figure does not give the information on the orientation around c-axis. To solve this indetermination, we supplemented our study by an EBSD characterization. The EBSD data were first indexed by using the tetragonal symmetry, with a = b = $(a_{ortho}+b_{ortho})/2$ and c = c_{ortho}. The Nd123 phase (like Y123) is composed of three perovskite units along the c axis forming a unit cell in which some oxygens are missing (a ≈ b ≈ c/3).

The Kikuchi patterns corresponding to orthorhombic and tetragonal structures are quite similar and can hardly be distinguished by EBSD automatic indexing [2,3]. As described in Ref. [9], to obtain a correct indexing of Kikuchi bands and an accurate orientation determination, a precise calibration of the EBSD system is necessary.

In Fig. 4a, SEM image shows a measured zone of the Nd123 superconducting phase and Nd422 grains. This image exhibits a typical microstructure of melt-textured NBCO under high magnetic field. The presence of Nd422 particles (red) in the Nd123 matrix (blue) is observed (fig. 4b). According to the orientation map (fig. 4d), the Nd123 phase is oriented dominantly in the [001] direction (black), with some misorientations below 6° around the c- axis represented in light gray. The Nd422 phase is colored in green on the map as its orientation is not considered. The orientation map (fig. 4c) presents the large Nd422 particles which are oriented randomly, as has been observed many times before in earlier studies [11]. The presence of a majority of very small and spherical Nd422 particles (sizes between 0.55 and 4 µm) enhance the critical current density [12-14]. The insertion of the significant volume

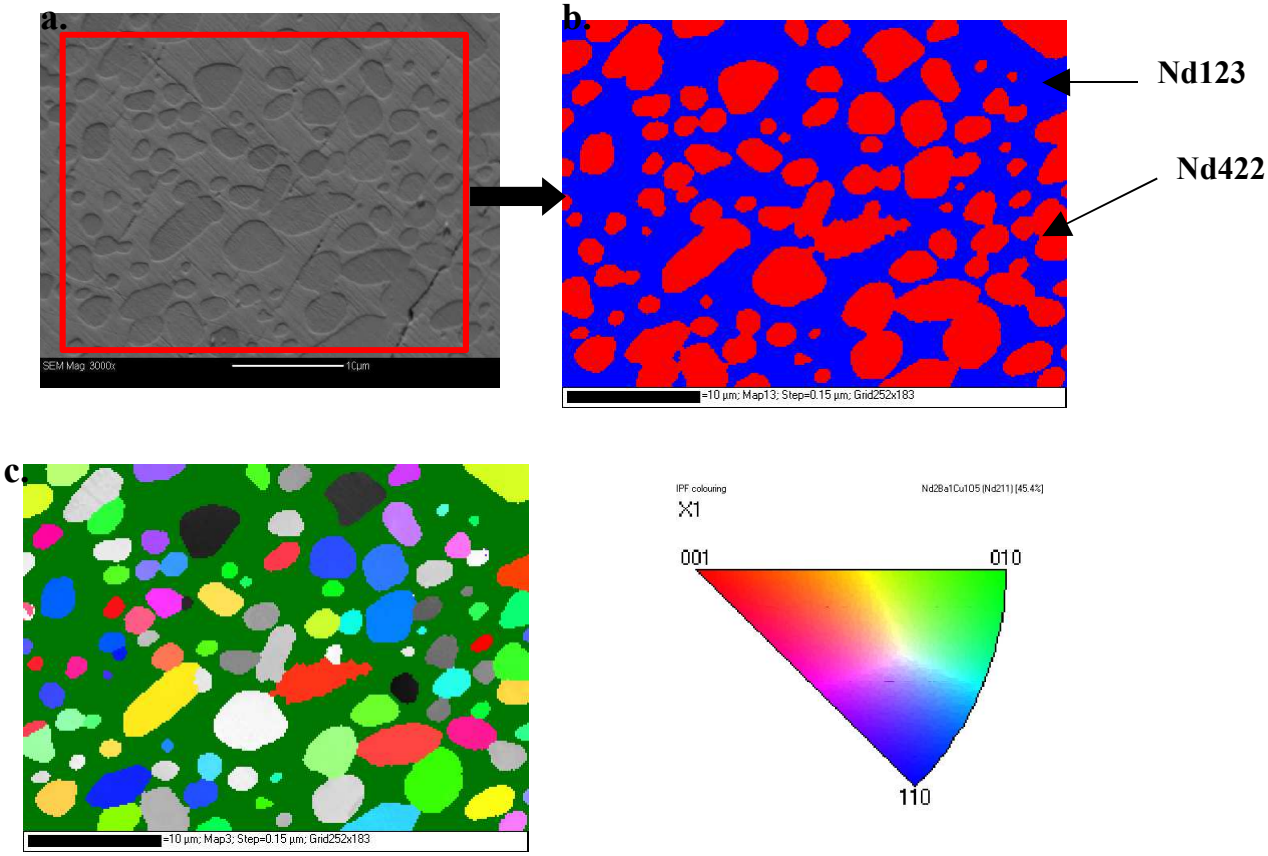
fraction Nd422 (about 45% of the measured zone) enhances greatly the superconducting properties [14, 15].

A top view diagram describing the geometry of Nd123 unit cell in this sample is given in figure 4f. The orientation color key for Nd123 is indicated on the attached poles figures.

The results deduced from EBSD concerning the texture and the microstructure are in good agreement with those deduced from XRD measurements.

According to the (001) pole figure (fig. 5a), the Nd123 phase exhibits a sharp (001) orientation in Nd123 matrix with the c-axis parallel to the applied magnetic field.

According to Wang et al. [16], the microstructure of melt-textured YBCO sample under high magnetic field is made up of two phases (Y123 and Y211). The superconducting phase is oriented with c-axis parallel to the applied magnetic field, i.e. perpendicular to the sample surface. We can conclude that the microstructure and crystallographic texture of the melting-textured sample of NBCO under high magnetic field post-oxygenated are unchanged compared with YBCO.



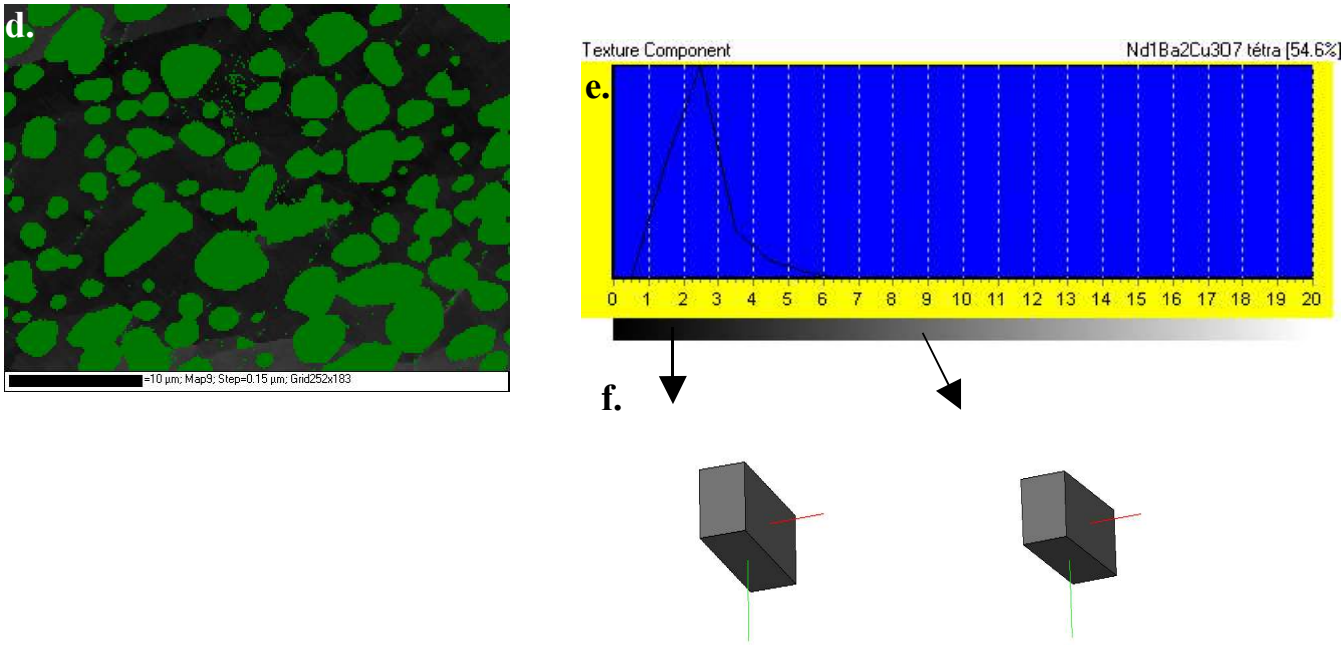


Figure 4: EBSD analysis of NBCO texture in magnetic melting process post-oxygened: SEM image with a representation of the zone measured (a), phase map of Nd123 (in blue) and Nd422 (in red), orientation map of the Nd422 phase with the IPF (inverse pole figure) map (c), orientation map of the Nd123 phase (d), representation of the texture component (e), geometry of Nd123 unit cell (f).

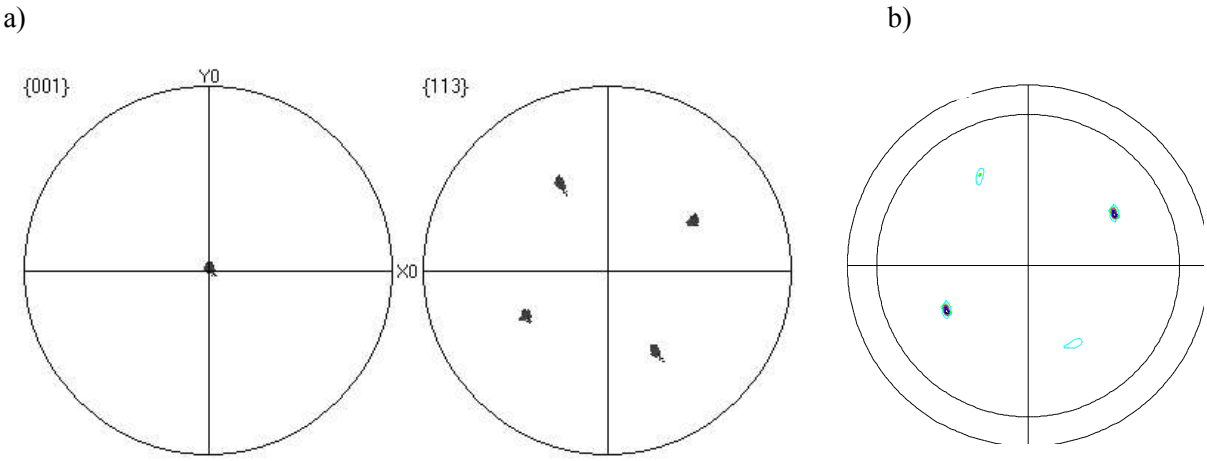


Fig. 5: EBSD pole figure of the (001) and (113) planes (a), XRD pole figure of the (113) planes (b).

4. Conclusion

For the NBCO bulk under high magnetic field post-oxygenated, this microstructure is equivalent compared with the melt-textured YBCO sample under high magnetic field. The melt-textured NBCO bulk under high magnetic field post-oxygenated exhibits a sharp (001) orientation of the Nd123 matrix with c-axis parallel to the applied magnetic field, as the YBCO sample textured processed under magnetic field of 12T.

So anisotropy energy associated with the paramagnetic state of NBCO (like YBCO) is actually strong enough to induce the alignment of grains in a high magnetic field even at high temperature. Then we can conclude that magnetic melting process can be an effective way to prepare highly textured NBCO samples.

Reference:

[1] P. De Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, M. Pernet, Nature 349, 770-772, (1991).

[2] M.R. Koblischka, V. A. Koblischka, Physica C 392-396, 545-556 (2003).

[3] D. Grossin, C. Henrist, J-Ph. Mathieu, S. Meslin, C. Harnois, J-G. Noudem, R. Cloots, D. Chateigner, Supercond. Sci. Technol. 19, 190-199 (2006).

[4] Z.G. Fan, W. Y. Gao, F.H. Li, J. Wang, D.H. Soh, Physica C 386, 241-244 (2003).

[5] F.J. Humphreys, Y. Huang, I. Brough, C. Harris, J. Microsc. 195(3), 212-216 (1999).

[6] M. R. Koblischka, A. Koblischka-Veneva, E. S. Reddy, G. J. Schmitz, K. Ogasawara, M. Murakami, Physica C 392-396, 589-595 (2003).

[7] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, P. Simon, F. Mucklich, M. Murakami, Physica C 382, 311-322 (2002).

[8] J.J. Heizmann, C. Laruelle, A. Vadon, Analysis 16, pp. 334–340 (1988).

[9] J.J. Heizmann, C. Laruelle and A. Vadon, Analysis 16, pp. 334–340 (1988).

[10] J. Wang, N. Gey, N. Maloufi, B. Bolle: EBSD measurements on YBCO: resolution of the pseudo cubic structure. Submitted to J. Microsc.

[11] J. Wang, S. Grira, N. Maloufi, Z.G. Fan, N. Gey, X.X. Xue, C. Esling, EDP Sciences (2007).

[12] K. Salama et D.F. Lee, Supercond. Sci. Technol. 7, 177 (1994).

[13] M. Murakami, studies of high Tc Superconductors vol 9 ed A.V. Narkilar, Nova Science Publisher.

[14] H. Fujimoto et al japanese J. Appl. Phys. 29, 1793 (1990).

[15] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, F. Mucklich, K. Ogasawara, M. Murakami, Supercond. Sci. Technol. 18, S158 (2005).

[16] J. Wang, N. Maloufi, N. Gey, C. Esling, Ferroelectrics 353, 249-257 (2007).

CHAPTER 5:

CONCLUSION

The aim of this work is the study of crystallographic texture and microstructure of High Temperature Superconducting (HTS) oxides : $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) thin films and bulk $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (NBCO) and YBCO. The crystallographic texture and microstructure are put in connection with these superconducting properties corresponding to the critical temperature (Tc) and critical current density (Jc). This study is made in view of optimizing the process to achieve the best possible characteristics.
Crystallographic texture and microstructure are studied by X-Ray Diffraction (XRD) and Electron backscatter Diffraction (EBSD). Morphology is characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The Determination of critical temperature (Tc) and critical current density (Jc) are done by Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer or Physical Properties Measurement System (PPMS) and the standard four-probe technique. Some important conclusions can be obtained through this study :

Thin film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CeO_2$/saphire :

The crystallographic textures of the YBCO thin film have been investigated by EBSD in order to deduce the epitaxial relationship between the superconducting layer and the buffer layer. YBCO thin film is used in fault current limiters for electrical engineering applications. This thin film is made up of three successive deposits on sapphire single-crystal which were prepared by several techniques. The YBCO film (300 nm) has been prepared by thermal co-evaporation, on CeO_2 buffered (100 nm) r-cut sapphire substrate (0.5 mm), gold-covered (100 nm).
AFM and SEM images reveal that the smooth surface of the CeO_2 buffer layer is favorable to a good growth of the YBCO film. XRD shows that the CeO_2 buffer layer is a quasi single crystal with the a-axis perpendicular to the film surface. According to the XRD analysis, the following epitaxial relations are found: [11-20] Al_2O_3 // [100] CeO_2, [-1101] Al_2O_3 // [010] CeO_2. The XRD results indicate that the superconducting film exhibits a well-oriented (001) structure with the c-axis perpendicular to the surface of the sample with possibly two orientations misoriented at 90° each other around the c axis. To solve these indeterminations, we supplemented our study by an EBSD characterization. One of the advantages of this electron diffraction technique is the small penetration of the electron beam in the matter, which allows the good characterization of the thin films without interferences with buffer layer or substrate.
According to the XRD pole figures and EBSD analysis we deduced that the YBCO film is a quasi-single crystal with the <001> axis perpendicular to the surface. The epitaxial relationships of this sample are: [010] YBCO // [110] CeO_2, [100] YBCO // [-110] CeO_2.

Melt-textured process under low oxygen partial pressure of silver doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulk samples :

For $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting bulks, the addition of silver to some amount improves the grain growth in the sintering and texturing process. This leads to an enhancement of the microstructure, of the magnetic properties and to a decrease of the porosity. The YBCO melt-textured growth (MTG) under low oxygen partial pressure samples are doped with 2 and 10 wt % Ag.

According to the XRD and EBSD analysis, the best textured sample appears with 2 wt % Ag doping, which is confirmed by the superconducting measurements. This result can be explained by the best optimal proportion of silver which efficiently promotes the formation the Y123 matrix (without microcracks) and a sharp orientation, with c-axis perpendicular to the surface of the sample. The YBCO sample doped with 10 wt % silver exhibits an excess of silver amount which leads to the decrease of critical current density due to the occurrence of the microcracks in the Y123 matrix.

Zone-melted NBCO oxygenated in-situ and ex-situ:

NBCO textured bars have been prepared by zone melting method and then oxygenated in-situ and ex-situ under low oxygen partial pressure. By means of EBSD analysis, it was found that the two zone-melted samples present equivalent microstructures and their c-axes are oriented classically at an angle of approximately 43.5° to the sample bar. This misorientation is the consequence of the selected grain growth mechanism. However, different orientations appeared near Nd422 particles which have a strong influence on the orientation of the Nd123 matrix. Orientation distribution has been analyzed, some sub-domains can be found in the samples. These sub-domains are mainly caused by certain thermal instabilities. In conclusion, to align the a-b planes with the bar axis, seed or doping may be introduced to the melting process.

Magnetic melting process of NBCO post-oxygenated:

Magnetic melting process is an effective way to prepare highly textured REBCO superconductors because magnetic anisotropy energy in REBCO is actually strong enough to induce the alignment of grains in a high magnetic field even at high temperature. In this work, a static magnetic field of 12T has been applied to NBCO sample during melting process, then heat treatment under low oxygen partial pressure has been done to convert non-superconductive tetragonal phase into superconductive orthorhombic phase. EBSD and X-ray results show the homogeneous orientation distribution. The melting-textured NBCO bulk under high magnetic field post-oxygenated is oriented with c-axis parallel to the applied magnetic field, like the YBCO sample textured under magnetic field of 12T.

Remerciements

En premier lieu, je remercie M. Esling, professeur à l'Université de Metz, directeur de thèse, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet. Je le remercie également pour l'aide qu'il m'a apportée.

Mes remerciements vont à M. Zuo, professeur de l'Université de Shenyang (Chine) pour avoir accepté mon inscription en cotutelle, ainsi que pour avoir accepté d'être membre du jury.

J'exprime mes remerciements à M. Wagner, professeur et directeur du laboratoire LETAM pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Mme Maloufi, maître de conférences habilitée à diriger des recherches à l'Université de Metz, qui m'a fait bénéficier de son expérience par les discussions que nous avons eues, et qui a su me guider et m'accompagner dans le travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements au docteur M. Hofer, pour avoir accepté la collaboration avec notre laboratoire, et pour avoir accepté d'être membre du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Borchard, professeur à l'Université de Clausthal (Allemagne), ainsi qu'à M. Qi et M. Zhao, professeurs à l'Université de Shenyang (Chine), pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. Bolle, maître de conférences à l'Université de Metz, pour ces nombreux conseils et son aide permanente tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Mme Gey, ingénieur de recherche à l'Université de Metz, pour son aide apportée lors des mesures et analyses par EBSD.

J'exprime ma reconnaissance à M. Lecuire, professeur à l'université de Metz, pour avoir réalisé les attaques chimiques.

J'exprime également ma gratitude à Mme Bellouard, maître de conférences à l'université de Nancy, pour l'aide qu'elle m'a apporté lors des mesures magnétiques.

Mes remerciements vont également à M. Douine, maître de conférences à l'université de Nancy, pour la réalisation des mesures électriques et pour ses précieux conseils, ainsi qu'à M. Lévêque, professeur à l'université de Nancy, pour son aide.

Je remercie M. Rouat, technicien de recherche à l'université de Nancy pour les traitements thermiques effectués.

Je remercie chaleureusement Mme Niclas, secrétaire du LETAM, de l'aide et la gentillesse qu'elle m'a accordées tout au long de ma thèse.

Je voudrais aussi remercier le Région Lorraine pour m'avoir subventionné mon doctorat.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres du LETAM, qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à la réussite de ce travail.

RÉSUMÉ

Ce travail concerne l'étude de la texture et de la microstructure en relation avec les propriétés supraconductrices Tc et Jc de supraconducteurs haute température critique SHTc : YBCO et NBCO.
Les techniques de caractérisation utilisées pour la microstructure sont la diffraction de RX et la diffraction d'électrons (Electron Back-Scatter Diffraction) « EBSD ». Tc et Jc ont été déduits des mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique au SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) et PPMS (Physical Properties Measument System).

La première partie de l'étude traite de la caractérisation de la texture de couches minces SHTc d'YBCO, et de la possibilité de déterminer les relations d'épitaxie par EBSD entre le film déposé et la couche tampon. Ce type d'échantillon est constitué d'un substrat de saphir sur lequel 3 couches successives ont été déposées dont 300 nm de YBCO, destinées aux applications électrotechniques comme limiteurs de courant.
La deuxième partie concerne l'étude de matériaux massifs supraconducteurs YBCO et NBCO fabriqués par différentes techniques.

- L'effet du dopage d'YBCO avec de l'argent a été étudié sur des échantillons fabriqués par la technique dite de "texturation par croissance orientée" soit MTG (melt textured growth) et sous une faible pression partielle d'oxygène. Le dopage jusqu'à un certain pourcentage d'argent améliore la microstructure ainsi que la densité de courant critique.
- Une comparaison des caractéristiques physiques et structurales d'échantillons NBCO oxygénés ex-situ et YBCO in-situ, élaborés par MTG sous champ magnétique intense a été effectuée.
- De même des échantillons NBCO texturés par la technique de fusion de zone (Zone Melting) oxygénés respectivement in-situ et ex-situ ont été étudiés. Ils présentent des textures similaires avec présence de macles pour NBCO oxygéné ex-situ.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of crystallographic texture and microstructure in connection with the superconducting properties (Tc and Jc) of High Temperature Superconducting (HTS) materials: YBCO and NBCO.
Microstructure is studied by X-Ray Diffraction (XRD) and Electron backscatter Diffraction (EBSD). The Determination of critical temperature (Tc) and critical current density (Jc) are made with Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer or Physical Properties Measurement System (PPMS).
The first part of this work investigates the crystallographic textures of the YBCO film by using EBSD in order to deduce the epitaxial relationship between the superconducting layer and the buffer layer. This thin film is made up of three successive deposits (among which 300 nm of YBCO), used in fault current limiters for electrical engineering applications.
The second part presents the study of $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (NBCO) and YBCO bulks prepared by various techniques:

- The effect of silver doping of YBCO has been studied on samples prepared by the melt-textured growth (MTG) technique under low oxygen partial pressure. The doping up to a given amount of silver enhances the microstructure and the critical current density.
- A comparison of the physical and structural characteristics between NBCO oxygenated ex-situ and YBCO oxygenated in-situ, prepared by MTG under high magnetic field has been made.
- Zone-melted NBCO samples textured by zone melting method oxygenated respectively in-situ and ex-situ have been studied. These samples exhibit the same texture with the occurrence of twins for the NBCO oxygenated ex-situ.