Caractérisation des défauts étendus dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fritté sous contrainte quasi isostatique

J. Ayache, M. Gasgnier, L. Toghrail, J. Sabras

► To cite this version:

J. Ayache, M. Gasgnier, L. Toghrail, J. Sabras. Caractérisation des défauts étendus dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fritté sous contrainte quasi isostatique. *Revue de Physique Appliquée*, 1990, 25 (1), pp.23-33. 10.1051/rphysap:0199000250102300 . jpa-00246156

HAL Id: jpa-00246156

<https://hal.science/jpa-00246156>

Submitted on 1 Jan 1990

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

74.70 — 81.20E — 61.70

Caractérisation des défauts étendus dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fritté sous contrainte quasi isostatique

J. Ayache ⁽¹⁾, M. Gasgnier ⁽²⁾, L. Toghrai ⁽¹⁾ and J. Sabras ⁽¹⁾⁽¹⁾ CNRS, Laboratoire de Physique des Matériaux, 1 place A.-Briand, Bellevue, 92195 Meudon Cedex, France⁽²⁾ CNRS, Laboratoire des Eléments de Transition dans les Solides, 1 place A.-Briand, Bellevue, 92195 Meudon Cedex, France

(Reçu le 28 mai 1989, révisé et accepté le 29 septembre 1989)

Résumé. — Une céramique de composition moyenne $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.83}\text{O}_{7-x}$ préparée par frittage sous contrainte quasi isostatique a été étudiée par microscopie optique, microscopie à balayage et microscopie électronique par transmission. Le matériau obtenu est dense (95,5 % après recuit). Il présente une distribution de tailles de grains décroissante depuis la partie externe ($\varnothing \approx 100 \mu\text{m}$) jusqu'au cœur du matériau ($\varnothing \approx 5 \mu\text{m}$). Il est majoritairement de structure orthorhombique. La caractérisation microstructurale a permis d'observer la présence de différents types de défauts dans la partie externe et dans la partie interne. Cette dernière contient quelques phases intergranulaires, et majoritairement des joints propres quelconques, ainsi que des macles, de type ferroélastiques, associées en larges domaines. Des dislocations isolées ou organisées en réseaux à proximité des joints de grains ou le long de parois de macles sont aussi visibles. Par contre la partie externe du fritté ne présente que des macles en équilibre mécanique. L'analyse chimique effectuée le long des joints de grains montre des variations de composition du cuivre.

Abstract. — A ceramic with an average composition as $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.83}\text{O}_{7-x}$ was sintered under quasi-isostatic pressure and studied by optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The density of the sample is 95.5 % after annealing. The sintered sample shows a decreasing size of the grains from the out part ($\varnothing \approx 100 \mu\text{m}$) to the inner part of the bulk ($\varnothing \approx 5 \mu\text{m}$). The bulk ceramic is mainly orthorhombic. Microstructural characterization allows to observe different types of defects in the outer and inner parts. The last one contains small amounts of intergranular phases and mainly clean grain boundaries and twins associated in domains exhibiting needle-shaped terminations. They look similarly to twins observed in ferroelastic solids. The inner part also presents dislocations either isolated or arranged as networks near the grain boundaries or along twin walls. On the contrary, the outer part only presents twins in mechanical equilibrium. These twins are in all cases formed during the Tetragonal-Orthorhombic phase transition. Chemical analyses performed along the grain boundaries indicate a variation of the copper concentration.

1. Introduction.

Lors de leur élaboration, les céramiques supraconductrices sont soumises à des contraintes mécaniques et thermiques sévères. Peu de travaux ont abordé l'effet de ces contraintes sur la microstructure et les propriétés physiques des céramiques obtenues. Au contraire, plusieurs études ont concerné l'effet de la pression d'oxygène sur l'apparition de la transition orthorhombique-tétragonale [1-4], pour relier les propriétés physiques aux structures. Dans le but d'étudier l'effet des contraintes appliquées lors de l'élaboration sur la microstructure des céramiques et

en particulier sur la formation et l'évolution des défauts étendus (dislocations, macles, joints de grains), un échantillon $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a été étudié par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et par transmission.

2. Elaboration des céramiques.

La céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a été préparée à partir de poudre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Rhône-Poulenc) par frittage sous charge de 6,3 MPa dans une machine de fluage. Un manchon d'alumine entoure les têtes de piston et l'échantillon. Cette géométrie confère un caractère

isotrope à la distribution des contraintes et le frittage a lieu dans des conditions quasi isostatiques. La charge est maintenue au cours du frittage et pendant le refroidissement. Un premier frittage est effectué avec une montée en température de 2 K/min et un palier à 1 299 K de 13 heures puis une descente lente (2 K/min) jusqu'à 753 K et un palier de 24 heures sous balayage d'oxygène. La céramique obtenue notée C_F n'est pas supraconductrice. Les clichés de diffraction X sont en accord avec les mesures de conductivité électrique. Ils montrent que les raies caractéristiques ne sont pas dédoublées et que la structure est donc tétragonale. Le tableau I regroupe les mesures de conductivité et les résultats des expériences de diffraction des rayons X et des électrons. Le tableau I indique que la valeur calculée pour le paramètre c est très différente de celle

obtenue pour la structure tétragonale classique (type I) [3, 5]. Il pourrait s'agir d'une phase (type II) beaucoup plus désordonnée que la précédente [5]. Les valeurs des paramètres pourraient correspondre à une phase spécifique de $YBa_2Cu_3O_x$ fritté sous pression [6], différente de celle formée par Pandey *et al.* [7]. La céramique C_F obtenue est homogène et constituée de grains de 1 à 5 μm de taille.

Dans le but d'augmenter la taille des grains pour mieux étudier les joints de grains et leurs propriétés électriques locales, la céramique C_F a subi un recuit à 1 310 K pendant 240 heures et à 735 K pendant 67 heures sous balayage d'oxygène sans charge appliquée. L'échantillon est alors refroidi lentement (300 degrés/heure). Lors de ce recuit la compacité de l'échantillon passe de 88 % à 95,5 %. La céramique obtenue, notée C_R , est supraconductrice.

Tableau I.

Céramiques	Propriétés	Structure cristallographique (paramètres exprimés en nm)	
		Diffraction rayons X	Diffraction électronique
C_F	— non supraconductrice $\rho = 18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à 300 K — taille des grains 1 à 5 μm	Tétragonale type II $a = b = 0,387$ $c = 1,158$ $a \approx c/3$ (type I : $c = 1,163$)	Tétragonale $a = b = 0,386$ $1,160 < c < 1,170$
C_R	— Supraconductrice $\rho = 3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à 300 K Partie externe Partie interne $R = 0,50 \rightarrow 0,64 \text{ m}\Omega$ à 120 K T_C onset $89 \rightarrow 94 \pm 2$ K T_C offset $80 \rightarrow 81 \pm 2$ K Taille des grains 100 $\mu m \rightarrow 5 \mu m$	Partie externe + Partie interne Orthorhombique type II $a = 0,384$ $b = 0,384$ $c = 1,165$	Partie externe Orthorhombique $0,377 < a < 0,383$ $0,381 < b < 0,388$ $a/b = \text{cste}$ $1,154 < c < 1,168$
			Partie interne Tétragonale + Orthorhombique $a = b = 0,384$ $a = 0,383$ $c = 1,168$ $b = 0,389$ $c = 1,168$

3. Caractérisation macroscopique.

Les propriétés et les structures de la céramique C_R sont reportées sur le tableau I. Des mesures locales de transport ont mis en évidence les variations de résistance et de T_C depuis la partie externe jusqu'à la partie interne du matériau. Les diagrammes de diffraction X montrent l'amorce du dédoublement des raies (020) et (103), signe de l'apparition de la structure orthorhombique. Les paramètres ne sont cependant pas égaux à ceux de la structure orthorhombique II [3, 5].

La céramique C_R présente un gradient de tailles de grains de 5 à 100 μm depuis le cœur jusqu'à la

partie externe. La distribution des tailles est probablement due à un gradient de contrainte. Les figures 1a, 1b et 1c montrent l'évolution des tailles de grains entre partie externe et partie interne de l'échantillon. Les grains de la partie externe sont très nettement maclés, ceux du cœur de l'échantillon le sont moins. Quelques études de microscopie à balayage ont permis de montrer que la partie interne est plus dense ($\sim 94-97$ %) que la partie externe ($\sim 85-88$ %) qui présente des joints de grains bien nets (Fig. 2a et 2b).

L'analyse chimique à la microsonde montre un déficit en cuivre dans les deux échantillons C_F et C_R dont la composition chimique correspond à la

a)

b)

c)

Fig. 1. — Images de microscopie optique en lumière polarisée Nicols croisés de l'échantillon recuit C_R : (a) partie interne de l'échantillon, (b) partie intermédiaire, (c) partie externe.

[Optical microscopy image of the annealed sample C_R using cross Nicols : (a) inner part of the bulk, (b) intermediate part ; (c) outer part.]

Fig. 2. — Images de microscopie à balayage de l'échantillon recuit C_R : (a) partie interne (Fracture), (b) partie externe (Surface attaquée thermiquement).

[Scanning electron microscopy image of the annealed sample C_R , (a) inner part of the bulk (Fracture), (b) outer part (Thermally etched surface).]

formule chimique $YBa_2Cu_{2.83}O_{7-x}$. Ce mode d'analyse ne permet pas de mesurer le taux d'oxygène, ni d'apprécier l'influence du déficit en cuivre sur les écarts à la stœchiométrie. Les mesures locales de résistance électrique à travers les joints de grains ont montré qu'elle variait avec la taille des grains. Pour corrélérer les mesures électriques locales à la microstructure, les parties internes et externes de la céramique C_R ont été caractérisées séparément par microscopie électronique par transmission.

4. Etude par microscopie électronique par transmission.

4.1 PARTIE INTERNE. — Les résultats de diffraction électronique regroupés dans le tableau I montrent que la partie interne a une structure orthorhombique dont les paramètres ne correspondent ni à la structure Ortho I ou II [3, 5], ni à la structure nommée Tétra I. L'étude microstructurale de la partie interne de C_R , par microscopie électronique par transmission, met en évidence des cristaux à structure orthorhombique macclés. Les macles sont de même type mais présentent un aspect différent de celles habituellement observées qui sont parallèles et équi-

distantes. Les macles se terminent en pointes (Fig. 3) et semblent avoir été soumises à des contraintes mécaniques. Elles ressemblent à celles trouvées dans les matériaux ferroélastiques [8]. On peut observer deux réseaux orthogonaux de ce type de macles sur la figure 3.

La partie interne du matériau recuit présente de nombreux joints de grains et quelques défauts étendus. Nous avons étudié en détail l'un de ces défauts. Une observation à faible grandissement (Fig. 4) laisserait supposer que ce défaut pourrait être soit une macle, soit un joint de grains sans relation de coïncidence [9], soit une fissure [10]. Il peut supporter des déformations importantes et épouser la forme du cristal au niveau d'un joint de grain (Fig. 4, double flèche). Il finit en pointe avec un contraste inverse en formant un autre défaut (Fig. 4, triple flèche). Nous avons défini comme suit la zone étudiée sur la figure 4. A et B sont deux petits cristaux jouxtant la partie supérieure du défaut, C est la zone interne de ce défaut et D est le cristal jouxtant la partie inférieure. L'« interface » C/D est une zone d'environ 15 nm de large, contenant elle-même différents défauts (voir Fig. 7a). Les cristaux

Fig. 3. — Image de Microscopie électronique à transmission fond clair de la partie interne de l'échantillon C_R (domaines macles en pointes).

[Bright field transmission electron microscopy image of the inner part of the annealed sample C_R . Twins with needle shaped terminations are visible.]

Fig. 4. — Image de Microscopie électronique à transmission fond clair de la partie interne de l'échantillon C_R . Les différentes parties étudiées ont été nommées A, B, C, D et E. On y observe des défauts (indiqués par des simple, double et triple flèches) et des dislocations (voir Figs. 7a, 8 et 9).

[Bright field transmission electron microscopy image of the inner part of the annealed sample C_R . Defect indicated by single, double and triple arrows and dislocations are visible (see also Figs. 7a, 8 and 9).]

A et B ont la même orientation ($\bar{1}10$) (Fig. 5). Le diagramme de diffraction correspondant à une aire sélectionnée contenant les cristaux C et D, et donc l'« interface » C/D est assez complexe (Fig. 6). Certaines taches intenses ne sont ni alignées ni équidistantes. Elles sont, par contre, accompagnées de un ou deux satellites dont les distances mesurées sont équivalentes à celles de la figure 5 (plans (001) de la structure orthorhombique). Seules les taches intenses proche du centre définissent un réseau cohérent avec l'axe $[4\bar{8}1]$ parallèle au faisceau. L'angle entre les plans ($\bar{1}04$) et (114) est bien égal à 76° . Ce cliché de diffraction montre en plus la présence d'un halo à

Fig. 5. — Diffraction électronique d'aire sélectionnée des grains A et B orientés selon $[\bar{1}10]$.

[Selected area diffraction pattern of the grains A and B oriented along the $[\bar{1}10]$ axis.]

Fig. 6. — Diffraction électronique d'aire sélectionnée des grains C et D et d'une partie du défaut.

[Selected area diffraction pattern of the grain C and D, a part of the twin is also visible.]

environ 0,29 nm correspondant à une phase amorphe difficile à identifier sur l'image.

A fort grandissement la figure 7a montre que l'« interface » C/D est en fait une zone intergranulaire contenant des microcristaux de taille inférieure à quelques nm et des microfissures. Les cristaux C et D présentent des franges de réseaux équidistantes de 1,16 nm (paramètre c de la maille orthorhombique).

Les microcristaux contenus dans l'« interface » (C/D) sont définis par des interfranges égaux à 0,32 nm, 0,35 nm et 0,42 nm. Le premier pourrait correspondre aux distances interréticulaires des plans (012) ou (102) de la structure orthorhombique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Le troisième pourrait être assimilé aux plans (100) de Cu_2O . Cependant, ces trois distances interréticulaires peuvent aussi être associées respectivement aux plans (101), (010) et (100) de CuO , orientés soit parallèlement aux plans (001) du cristal D (simple flèche noire, Fig. 7a), soit avec un angle quelconque (double flèche). Les deux parois de cette interface ne sont pas symétriques ; l'une est rectiligne, l'autre est déformée. C'est au niveau de la partie rectiligne que les monocristaux de CuO montrent des franges parallèles au cristal D rappelant un phénomène d'épitaxie. Par contre l'interface défaut-cristal C est beaucoup plus perturbée. On peut observer (flèches blanches, Fig. 7a) qu'à l'aplomb des plus gros cristaux de CuO les interfranges (001) du cristal C présentent des lignes de courbures caractéristiques de déformation du réseau. Certaines franges sont interrompues en laissant apparaître des défauts ou des fautes d'empilement qui pourraient être des dislocations. Ils pourraient correspondre à l'intercalation d'une rangée de cuivre entraînant la formation de deux rangées de plans carrés joints par les côtés entre les rangées de pyramides [11]. Cette hypothèse est soutenue par la mesure des variations locales des distances interréticulaires associées à la présence locale excédentaire de cuivre. Une microanalyse EDX (sonde de 20 nm) a mis en évidence des fluctuations de la concentration du cuivre entre les cristaux B, C, et à l'interface C/D (Fig. 7b et 7c). La comparaison des deux spectres montre que les taux d'yttrium et baryum restent inchangés, alors que celui du cuivre croît de quelques 17 %. Les franges sont bien visibles dans la partie encadrée. Cette perturbation s'étend sur environ 25 nm (ou 22 interfranges environ). Les perturbations au niveau de l'interface sont probablement liées aux contraintes dues à la présence d'une phase intergranulaire, constituée de microcristaux de CuO . Romano *et al.* [12] et Sarikaya et Thiel [13] ont observé par EDX la formation de microcristaux de CuO et/ou de Cu_2O aux joints de grains. Par contre Nakahara *et al.* affirment que les microfissures au sein de la matrice contiennent des lacunes. Mais ces auteurs n'ont pas analysé leur matériau. Laval *et al.* [9] ainsi que Murr

a)

b)

c)

Fig. 7. — (a) Image de franges de réseau de l'interface. Les plans (001) (1,16 nm) des grains C et D sont parallèles à l'interface. Les microcristaux de CuO montrent des franges à 0,320 nm, (101); 0,350 nm (010) et 0,420 nm (100). (b) Exemple d'analyse EDX des grains B, C et D. (c) Exemple d'analyse EDX de l'interface C/D.

[(a) Lattice fringe image of the interfaces between the grains : B, C and D. (001) lattice fringes (1.16 nm) of the grains C and D are parallel to the interface. CuO microcrystals show lattice fringes at 0.320 nm, 0.350 nm and 0.420 nm corresponding to (101), (010) and (100) planes. (b) Example of EDX microanalysis relative to the grains noticed B, C and D. (c) Example of EDX microanalysis of the interface between the C and D crystals.]

et al. [14] ont mis en évidence dans le cas de défauts d'aspect similaire aux nôtres, la présence de phases vitreuses (silicium) ou cristallines. Notre étude a permis de déterminer que ces zones peuvent contenir des microphases amorphes ou cristallines de CuO (ou de CuO_2) qui constituent le ciment entre certains grains, et des microfissures. De tels précipités pourraient être des résidus formés lors de la croissance des grains pendant le frittage réactif. Enfin, la frontière rectiligne (contraste noir), entre les cristaux B et C (Fig. 7a) ne présente pas de phase intergranulaire. C'est un joint de grain propre quelconque sans relation de coïncidence.

Des dislocations sont aussi présentes dans certains grains (Fig. 8, grain B). Elles sont visibles au sein des contours d'extinction, ainsi que le long des joints de grains (Fig. 9, notée E sur la Fig. 4). On y observe bien des dislocations dissociées parallèles aux plans (001) du cristal D. Sur un autre cristal (Fig. 10), au niveau d'un joint de grain, on peut observer des dislocations isolées et un réseau de micromacles (double flèche, Fig. 10). Ces dernières sont perturbées par des dislocations le long de leurs parois. Ces défauts sont interrompus au niveau du joint de grain. De l'autre côté de ce joint un autre domaine ayant un contraste différent suggère l'existence d'un autre réseau de dislocations traversant le cristal et arrêté par le joint.

Fig. 8. — Image de microscopie électronique à transmission fond noir montrant les dislocations dans le grain B, localisées à l'intérieur des contours d'extinction.

[Dark field transmission electron microscopy image showing dislocations inside the grain B. They are localized in black extinction contours.]

Fig. 9. — Image de franges de réseau (001) du grain D montrant des dislocations dissociées de la partie E de la figure 4.

[(001) lattice fringe image of the grain D showing dissociated dislocations present in the part E of figure 4.]

Fig. 10. — Image de microscopie électronique à transmission d'un joint de grain montrant des dislocations isolées (flèche) un réseau de micromacles ayant des dislocations le long des parois de macles (double flèche) et un réseau de microdislocations (triple flèche).

« Bright field transmission electron microscopy image of a grain boundary showing isolated dislocations (single arrow), microtwin domains with dislocation along the twin walls (double arrow) and microdislocation network (triple arrow). »

4.2 PARTIE EXTERNE. — Les résultats de diffraction électronique (Tab. I) montrent que la partie externe est toujours de structure orthorhombique avec des paramètres de maille variables. L'étude microstructurale montre que les cristaux sont souvent maclés. Les plans de macles sont parallèles et presque équidistants dans des domaines de l'ordre du micron carré. La figure 11 montre ces domaines. Ils sont interrompus par un défaut F qui pourrait être une microfissure et qui désoriente les deux parties du cristal. De part et d'autre de ce défaut, les diagrammes de diffraction électronique montrent une symétrie parfaite des taches (Fig. 12 : axe de zone 001). Une aire sélectionnée centrée sur le défaut montre dans la partie centrale du diagramme présente deux réseaux de taches dédoublées (flèches sur Fig. 13). Ces derniers sont situés à 45° l'un de l'autre selon les lignes des taches relatives aux plans (0h0) et (hk0), et correspondent à la partie supérieure et la partie inférieure du cristal. Nous avons vérifié que les deux familles de plans réticulaires visibles à l'interface cristal-défaut correspondent respectivement aux plans (010) et (001) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Cette observation montre en outre que la famille de plans {010} traverse l'interface de

Fig. 11. — Image de microscopie électronique à transmission fond clair d'un cristal issue de la partie externe de l'échantillon C_R . Ce cristal montre des macles et une fracture.

[Bright field transmission electron microscopy image of a crystal from the outer part of the annealed sample C_R . Twin domains are visible, they are interrupted by a fracture defect.]

Fig. 12. — Diffraction d'aire sélectionnée de la partie du cristal (orienté selon [001]) de la figure 10 ne présentant pas de défaut.

[Selected area diffraction pattern of the part of the crystal, from figure 11, without defect ([001] zone axis).]

part et d'autre du repaire F. D'autre part (Fig. 14), deux familles de plans réticulaires à 0,28 nm et 0,24 nm (correspondant respectivement aux plans (110) et (014)) sont situés dans la partie inférieure du cristal de la figure 11 (repaire G).

5. Discussion-conclusion.

La comparaison des résultats obtenus entre partie externe et partie interne de la céramique C_R permet de déduire plusieurs résultats importants. On

Fig. 13. — Diffraction d'aire sélectionnée sur le défaut. On distingue deux directions de macles (120° d'écart) liées aux deux parties du cristal. Elles sont visibles de part et d'autre de la fracture.

[Selected area diffraction pattern on the defect of the crystal from figure 11. Two twin patterns are visible (120°). They correspond to the two disoriented parts of the crystal along the fracture.]

Fig. 14. — Image de frange de réseau de la partie fléchée du cristal de la figure 11. On distingue les deux familles de plans (014) et (110) respectivement à 0,24 et 0,28 nm.

[Lattice fringe image of the part of the crystal from figure 11 indicated by an arrow. Two calculated interplanar distances 0.280 and 0.240 nm corresponding respectively to the (110) and (014) planes are visible.]

observe tout d'abord un gradient de tailles de grains dû probablement aux contraintes développées lors de la croissance des grains. A ce type de contrainte s'ajoute celui dû au changement de phase lors de la

transition tétragonale-orthorhombique de tous les cristaux. Les résultats de diffraction électronique indiquent que la transition tétragonale orthorhombique est totale dans la partie externe et partielle dans la partie interne bien que le temps de recuit utilisé pour relaxer le système soit de longue durée (67 heures). Ceci indiquerait, en plus des fluctuations locales (à l'échelle du nanomètre), que le taux d'oxygène décroît de la partie externe vers la partie interne du matériau. Au cœur du fritté la transition de phase est seulement amorcée. Les variations de paramètres observées correspondent à des changements de structure locale et à des fluctuations de composition. Les plus oxygénés se trouvent dans la partie externe, les moins oxygénés dans la partie interne. La diffusion de l'oxygène au sein d'échantillons denses est probablement difficile comme nous l'avons montré récemment [15].

Le second résultat est la visualisation de deux types de défauts présents dans la partie externe et dans la partie interne.

Dans la partie externe, où les contraintes sont minimales, seules apparaissent les macles classiques de la structure orthorhombique. Dans la partie interne les macles sont similaires à celles formées sous contrainte dans les matériaux ferroélastiques. Il a été montré récemment [8] que ces macles apparaissent lors de la transition tétragonale-orthorhombique. A ce type de défauts s'ajoutent la présence des phases intergranulaires et des dislocations soit isolées, soit en réseaux près des joints de grains ou près du défaut représenté figure 4. Plusieurs facteurs peuvent être responsables de la formation de ces défauts : déformation plastique (présence de dislocations), conditions de frittage et géométrie de l'échantillon. Dans l'état actuel des résultats obtenus et de nos observations nous ne pouvons pas déterminer précisément quel est le rôle des contraintes extérieures appliquées. On peut noter cependant que différents types de défauts observés sont proches de ceux obtenus lors de la déformation plastique de ces oxydes [16]. Des expériences effectuées à la fois sur des frittés et sur des monocristaux, ayant subi différentes contraintes appliquées, permettra sans doute de lever cette indétermination.

Remerciements.

Ce travail a été effectué dans le cadre de l'ARC « Microstructure des supraconducteurs à haute T_c » mis en place par le PIRMAT (CNRS). Nous remercions Monsieur David Smith (ENSCI Limoges) pour les mesures de résistivité électrique, Monsieur Etienne Snoeck pour les mesures électriques locales (CNRS Toulouse) et Monsieur J. L. Diot (Rhône-Poulenc) qui nous a fourni les produits de départ de nos matériaux.

Bibliographie

- [1] KARPINSKI J. and KALDIS E., *Nature* **331** (1988) 242.
- [2] KARPINSKI J., BEELI C., KALDIS E., WISARD A. and JILEK E., *Physica C* **153-155** (1988) 830.
- [3] WEI CHEN I., KEATING S. J., KEATING C. Y., WU X., XU J., REYES-MOREL P. E. and TIEN T. Y., *Solid State Comm.* **63** (1987) 997.
- [4] SINGH A. K., RICHARDS L. E., HOFF H. A., LETOURNEAU V. and PANDE C. S., *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5805.
- [5] NAKAZAWA Y., ISHIKAWA M., TAKABATAKE T., KOGA K. and TERAKURA K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 796.
- [6] BOTEREL F., WANG J., HAUSSONNE J. M., DESGARDIN G. and RAVEAU B., *Ind. Ceram.* **881** (1988) 716.
- [7] PANDEY R. K., GILBERT G. R., WIRK W. P., KOBIELA P. S., CLEARFIELD A. and SQUATRITO P. J., *J. Superconductivity* **1** (1988) 45.
- [8] SNOECK E., CASANOVE M. J., BAULES P. and ROUCAU C., *Ferroelectrics*, Special Issue (1989).
- [9] LAVAL J. Y., BERGER M. H., DELAMARRE C., ZENG H. and DUBON A., *Revue Phys. Appl.* **24** (1989) 489.
- [10] NAKAHARA S., FISANICK G. S., YAN M. F., VAN DOVER R. B. and BOONE T., *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 639.
- [11] DOMENGES B., HERVIEU M., MICHEL C. and RAVEAU B., *Europhys. Lett.* **4** (1987) 211.
- [12] ROMANO L. T., WILSHAW P. R., LONG N. J. and GROVENOR C. R. M., *Supercond. Sci. Technol.* **1** (1989) 285.
- [13] SIRIKAYA M. and THIEL B. L., *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) C-305.
- [14] MURR L. E., MONSON T., STRASIK M., SUDARSAN U., EROR N. G. and HARE A. W., *J. Superconductivity* **1** (1988) 3.
- [15] SABRAS J., DOLIN C., AYACHE J., MONTY C., FERT A. and MAURY R., « Intergranular and Interphase Boundaries » (1989) Paris, submitted to J. Phys. France.
- [16] RABIER J. (Communication privée).