Structure et propriétés électriques de joints de grains favorables au passage du courant supraconducteur dans les céramiques à haute T_c

J. Laval, M. Drouet, C. Delamarre

► To cite this version:

J. Laval, M. Drouet, C. Delamarre. Structure et propriétés électriques de joints de grains favorables au passage du courant supraconducteur dans les céramiques à haute T_c . *Journal de Physique III*, 1991, 1 (11), pp.1795-1803. 10.1051/jp3:1991227 . jpa-00248702

HAL Id: jpa-00248702

<https://hal.science/jpa-00248702>

Submitted on 1 Jan 1991

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
74.70B

Structure et propriétés électriques de joints de grains favorables au passage du courant supraconducteur dans les céramiques à haute T_c

J. Y. Laval, M. Drouet et C. Delamarre

Laboratoire de Physique du Solide, CNRS-ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 25 mars 1991, accepte le 15 juillet 1991)

Résumé. — Nous avons étudié les relations entre le comportement électrique local et la structure des joints de grains de matériaux polycristallins texturés. Des mesures très reproductibles de barrières de potentiel ont été obtenues au moyen de microélectrodes appliquées sur un réseau de microcontacts réalisé par photolithographie. Il apparaît que les joints longitudinaux, parallèles à la texture, présentent toujours des barrières électriques élevées à l'ambiante. Par contre, les joints transversaux se caractérisent par des barrières faibles. Les relations d'orientation entre les grains ainsi que la géométrie du joint, jouent un rôle essentiel sur le comportement électrique des joints dans les matériaux YBaCuO texturés. Ces données locales pourraient permettre de modifier la texture et en particulier d'améliorer le comportement mécanique de ce type de matériau.

Abstract. — The relationships between the local electrical behaviour and the structure of grain boundaries, in MTG textured YBaCuO, have been investigated. The microprobe method combined with the technique of microcontacts, deposited by photolithography, leads to very reproducible voltage drop measurements. Longitudinal grain boundaries parallel to the texture exhibit high electrical barriers at room temperature. Cross-grain boundaries display low electrical barriers. The orientation relationships between grains, as well as the geometry of the boundary, greatly influence the electrical behaviour of boundaries. The local data could be conducive to a new texture and particularly to the improvement of the mechanical behaviour of this type of material.

Les céramiques supraconductrices YBaCuO type 123 présentent des courants critiques très faibles ($J_c \leq 10^3$ A/cm² à 77 K), par rapport aux couches minces texturées ($J_c > 10^6$ A/cm² à 77 K). Les joints de grains semblent être la cause de cet écart [1]. Nous avons toutefois suggéré que certains joints particuliers n'atténuent que faiblement le courant supraconducteur [2, 3]. Comme la supraconductivité de ces matériaux est liée aux plans Cu—O, les joints favorables devront laisser ces plans parallèles et continus ; et de plus présenter une faible énergie, afin de donner lieu à de faibles barrières électriques à l'ambiante. Ces joints correspondront à des bicristaux admettant l'axe c comme axe de rotation et formant un réseau de coïncidence de bas indice [4] : le cas le plus simple sera celui d'un joint de flexion d'axe c correspondant à un réseau de coïncidence Σ 5(3) ; mais on peut également envisager des joints plus complexes.

Toutefois, ces types de joints sont trop peu nombreux dans les matériaux polycristallins pour constituer des chemins de percolation. Il n'existe actuellement que deux types de matériaux présentant une distribution favorable de joints répondant aux critères précédents : ce sont les couches minces épitaxiées et les céramiques texturées. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à étudier la relation entre le comportement électrique et la structure des joints dans les céramiques texturées.

Méthodes expérimentales.

Les céramiques YBaCuO polycristallines texturées (M.T.G.) [5] utilisées ont été élaborées au laboratoire Crismat à Caen [6] et au Centre de Recherche Rhône-Poulenc à Aubervilliers. Par ailleurs l'étude fondamentale et comparative de la structure des joints de grains a été réalisée sur diverses céramiques polycristallines obtenues par voie conventionnelle.

1. MESURES ÉLECTRIQUES. — L'échantillon est soumis à un courant alternatif et on mesure localement la différence de potentiel résultante (ΔV), au moyen de micro-électrodes de tungstène d'un diamètre d'un μm [7, 8]. Les électrodes sont préparées par usinage électrolytique. La ddp est mesurée grâce à un amplificateur à détection synchrone P.A.R. 5210. Le positionnement des électrodes est effectué, sous microscope optique, à l'aide de micromanipulateurs.

L'échantillon, parallélépipédique, est poli sur une de ses grandes faces de façon à révéler la microstructure. La mesure de signaux électriques de faible amplitude nécessite un très bon contact électrique entre l'échantillon et les électrodes. Un tel contact ne peut pas être obtenu par simple pression des électrodes sur l'échantillon. Aussi est-il absolument nécessaire d'intercaler des microplots qui assureront un excellent contact entre les microélectrodes et le matériau (Fig. 1). Ils sont réalisés par photo-lithographie et diffusion à 350 °C au LCR Thomson-Corbeville. Leur taille et leur espacement sont modulables en fonction du masque choisi. La figure 2 montre le réseau utilisé qui correspond à des plots d'or de 16 μm de diamètre et espacés de 50 μm (soient 25 000 plots sur l'échantillon).

2. OBSERVATIONS. — La microstructure des échantillons a été d'abord observée à l'aide de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage (SEM). Les figures 1 et 2 sont représentatives de la microstructure de l'ensemble des échantillons. Les échantillons ont ensuite été amincis par bombardement ionique, après préamincissement mécanique à sec ou sous huile légère. Les lames minces ont été observées en microscopie électronique en transmission, sous différentes énergies et dans les modes conventionnel (TEM) et haute résolution (HRTEM). Différents microscopes ont été utilisés : JEOL 100 CX (100 kV), 2000 FX (200 kV) et ARM 1000 (800 kV, NCEM Berkeley). Ce dernier microscope associe une très haute résolution (0,17 nm) et une large capacité d'inclinaison biaxiale de l'échantillon ($\pm 45^\circ$). Il permet de positionner un certain nombre de joints de bout et d'obtenir les conditions de diffraction nécessaires pour imager les deux grains simultanément.

Résultats.

1. STRUCTURE DES JOINTS. — La microstructure des céramiques YBaCuO texturées est bien connue du point de vue de la distribution des phases. Elle comporte deux phases principales, la phase supraconductrice 123 et la phase verte 211. Les précipités de phase verte ont des tailles de quelques dizaines de μm . Par contre les interfaces internes sont beaucoup moins bien connues et assez difficiles à analyser.

La microscopie optique semble indiquer que les grains se présentent sous la forme de plaquettes dont les faces principales, parallèles au bord de l'échantillon, constituent les joints

Fig. 1.

Fig. 1. — Micrographie optique montrant la position des microélectrodes au cours d'une mesure locale de ddp.

[Optical micrograph showing the position of the microelectrodes for local voltage drop measurements.]

Fig. 2.

Fig. 2. — Répartition du réseau de microcontacts par rapport à la microstructure du matériau (SEM).

[Geometry of the microcontacts pattern in relationships with the microstructure (SEM).]

longitudinaux. L'épaisseur de ces grains est comprise entre 10 et 50 μm . De plus, signalons que l'on peut rencontrer dans ces échantillons plusieurs domaines d'orientations différentes.

On observe, par cette méthode, peu de joints transversaux, c'est-à-dire perpendiculaires à la texture : la longueur apparente des grains est supérieure à 0,5 mm.

L'observation de ces matériaux en TEM est rendue difficile du fait du peu de cohésion entre les plaquettes, qui rend extrêmement délicat l'amincissement jusqu'à la transparence électronique. La figure 3 montre les joints longitudinaux distants de 10 à 50 μm : tous ces joints sont visibles en microscopie optique. De plus, on observe qu'ils sont très souvent décorés par une seconde phase d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm (Fig. 4). Les figures 5 et 6 montrent deux joints transversaux, voisins, distants de quelque 10 μm . Ces joints sont propres à l'échelle du nanomètre et, de plus, ils correspondent très souvent à des plans simples, par exemple, (100) pour le joint de la figure 6. De tels joints ne sont pas visibles en microscopie optique.

L'étude de la structure atomique des joints de grains a été réalisée sur le microscope électronique ARM 1000. Nous avons observé une quarantaine de joints dont la géométrie a été préalablement déterminée. Il apparaît que cette structure dépend beaucoup de l'orientation relative des grains. Ainsi sur le joint présenté figure 7, on distingue une structure cristalline pratiquement continue à l'interface. Cependant on met en évidence une microphase non cristalline à l'aplomb des facettes. Il est alors essentiel de connaître la densité et la distribution de ces facettes. Par ailleurs, on observe sur le joint de la figure 8, la présence d'un film continu non cristallin de 3 nm d'épaisseur. On voit donc que la structure atomique des joints sera reliée directement à la géométrie de l'interface et aux relations d'orientation entre les grains. Ainsi, dans le cas d'un joint général, où il n'existe ni relation d'orientation, ni plan

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Visualisation des joints longitudinaux (TEM).

[Visualization of longitudinal boundaries (TEM).]

Fig. 4. — Microstructure d'un joint longitudinal (TEM).

[Microstructure of a longitudinal boundary.]

Fig. 5.

Fig. 6.

Figs. 5, 6. — Joints transversaux voisins : images et diffractions correspondantes (TEM).

[Adjacent longitudinal boundaries : TEM image and corresponding diffraction pattern.]

de joint correspondant à un plan dense, la minimisation de l'énergie interfaciale se fera, très souvent, par l'intermédiaire d'un film intergranulaire (Fig. 8). Au contraire, dans le cas de joints particuliers, on pourra obtenir une structure cristalline continue. Seul ce dernier type de joints sera susceptible de transmettre le courant supraconducteur avec une atténuation acceptable.

Fig. 7. — Structure atomique interfaciale (HRTEM). Présence de microphases non cristallines à l'aplomb des facettes.

[Interfacial atomic structure (HRTEM). Presence of non-crystalline microphases in front of facets.]

2. COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE LOCAL. — Nous avons effectué des mesures systématiques de ddp, à température ambiante, suivant deux directions : *parallèles et perpendiculaires* à la texture. Précisons que les mesures parallèles à la texture permettent de caractériser les joints transversaux tandis que les mesures perpendiculaires sont relatives aux joints longitudinaux (Fig. 9). La densité de courant est de $0,6 \text{ A/cm}^2$ pour toutes les mesures.

Nous avons utilisé une distance inter-électrodes de $50 \mu\text{m}$ qui est imposée par le pas du réseau de microcontacts. Compte tenu de la taille des grains, il est possible de réaliser un grand nombre de mesures intragranulaires parallèles à la texture, mais le nombre de mesures perpendiculaires est forcément très limité.

L'ensemble des ddp *parallèles* (Fig. 10) a été classé en 2 sous-groupes :

- 1) un joint ou un défaut étendu transverse est observé entre les électrodes : la distribution des ddp est large et la valeur moyenne se situe à $\Delta V = 0,80 \mu\text{V}$;
- 2) il n'y a pas de défaut observable : on trouve à nouveau une large distribution, dont la moyenne, $\Delta V = 0,72 \mu\text{V}$, est un peu plus faible.

Pour les mesures *perpendiculaires*, nous avons, de plus, considéré la variation de la ddp en fonction du nombre de joints de grains (Fig. 11). D'autre part, le tableau I résume les informations obtenues sur les mesures intra et intergranulaires. Enfin, des mesures transgranulaires ont été effectuées avec une distance entre les points de mesure très supérieure à la longueur des grains (quelques mm). Le rapport entre les ddp perpendiculaires et parallèles est alors de 35.

Fig. 8. — Structure atomique interfaciale (HRTEM). Présence d'un film intergranulaire non cristallin qui mouille le joint sur toute sa longueur.

[Interfacial atomic structure (HRTEM). The boundary is wetted, on its whole length, by a non-crystalline intergranular film.]

Fig. 9. — Mesures systématiques de ddp, effectuées sur une distance de 50 μm, parallèlement et perpendiculairement à la texture.

[Systematic voltage drop measurements, parallel and perpendicular to the texture with a 50 μm spacing.]

Fig. 10. — Distributions des ddp parallèles à la texture, avec et sans joints transverses (J. G.). La distance interélectrodes est de 50 μm .

[Distribution of voltage drop parallel to the texture, with or without cross-boundaries (inter-electrodes spacing = 50 μm).]

Fig. 11. — Variation de la ddp, perpendiculairement à la texture, en fonction du nombre de joints longitudinaux.

[Variation of the voltage drop perpendicularly to the texture, *versus* the number of longitudinal boundaries.]

Tableau I. — Valeurs des ddp (μV) parallèles et perpendiculaires sur YBaCuO texturé.

	$\perp$	$\parallel$	$\perp/\parallel$
intra	10,8	0,72	17
inter	25,6	0,8	32

Discussion.

La comparaison des valeurs des ddp intra et intergranulaires montre l'existence de barrières très élevées aux joints longitudinaux et faibles pour les joints transversaux.

La distribution des ddp intergranulaires parallèles à la texture est très large, comparée aux valeurs transgranulaires (respectivement 10 et 2). Cette différence est très vraisemblablement due aux effets des joints ou défauts étendus transversaux, non visibles en microscopie optique, conformément aux observations faites en T.E.M.

Les informations obtenues sur les joints, du point de vue structural et électrique, sont concordantes. Ainsi les joints transversaux ont toujours une énergie faible due à une géométrie particulière : plan simple et/ou relation d'orientation, qui entraîne des barrières électriques faibles à l'ambiante ; ils sont donc susceptibles d'induire une faible atténuation du courant supraconducteur. Les joints longitudinaux présentent souvent un film intergranulaire qui donne toujours lieu à une barrière de potentiel élevée, défavorable au passage du courant supraconducteur. Ces résultats expliquent bien les différences de comportement, observées entre les matériaux texturés et les polycristallins conventionnels.

Les observations en microscopie électronique à haute résolution, montrent que les structures atomiques interfaciales dépendent fortement de la géométrie du joint et des relations d'orientation intergranulaire. De ces informations, on déduit qu'il existe des types de joints, autres que les joints de faible désorientation, pour lesquels on pourra obtenir une structure cristalline continue ou tout au moins, un maillage interfacial capable d'assurer le passage du courant supraconducteur. Inversement, il apparaît que les joints contenant un plan d'interface (001) ne sont pas susceptibles de présenter des îlots de percolation puisque les facettes (100) ou (010) sont recouvertes d'une microphase non cristalline.

D'une manière plus générale, ces résultats montrent qu'il devrait être possible d'élaborer des matériaux polycristallins texturés, présentant un meilleur comportement mécanique que les matériaux obtenus sous gradient thermique, qui sont beaucoup trop sensibles à la fissuration selon (001). Il s'agirait, en effet, d'opérer à l'équilibre thermique de manière à favoriser, en particulier, les joints de flexion d'axe c , par minimisation de l'énergie interfaciale.

Conclusion.

La nouvelle méthode de mesure de ddp locales, que nous avons mise au point, permet d'étudier, avec précision, le comportement électrique des différents joints des céramiques YBaCuO type 123. Elle permet, notamment, de passer de façon continue de l'échelle locale à l'échelle globale.

La microscopie électronique haute résolution et haut « tilt » permet d'accéder à la structure atomique de ces différents joints. On peut alors relier le comportement électrique des joints à leur structure.

Dans le cas des matériaux texturés MTG, nous avons montré que seuls les joints transverses présentaient des barrières électriques suffisamment faibles, qui expliquent bien les courants critiques élevés obtenus sur ce matériau.

Le comportement favorable de certains types de joints de faible énergie, laisse présager qu'on pourrait obtenir une nouvelle texture qui préserve une tenue mécanique satisfaisante du matériau, en privilégiant, non seulement les joints de faible désorientation, mais aussi les joints de cristaux fortement désorientés, admettant une relation de coïncidence de bas indice. Afin de tester le comportement de ces différents types de joints, nous poursuivons cette étude sur des polycristallins à gros grains, et sur des bicristaux.

Remerciements.

Nous tenons à remercier G. Desgardin (CRISMAT Caen) et le centre de recherche de Rhône-Poulenc qui nous ont aimablement fourni des échantillons.

Nous remercions également MM. Dessertenne et Dieumegard (Thomson C.S.F. Corbeville) pour la réalisation des microcontacts.

Nous exprimons toute notre gratitude à K. H. Westmacott pour son aimable accueil au NCEM Berkeley et U. Dahmen pour son aide expérimentale sur le microscope ARM 1000.

Bibliographie

- [1] DIMOS D., CHAUDARI P., MANNHART J., LE GAUES F. K., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219.
- [2] LAVAL J. Y., BERGER M. H., DELAMARRE C., ZENG H., DUBON A., *Revue Phys. Appl.* **24** (1989) 489.
- [3] LAVAL J. Y., DELAMARRE C., BERGER M. H., CABANEL C., *J. Physique Colloq. France* **51** (1990) C1-991.
- [4] BERGER M. H., DELAMARRE C., LAVAL J. Y., *Revue Phys. Appl.* **25** (1990) 35.
- [5] JIN (S.) *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2074.
- [6] WANG J., HERVIEU M., CAIGNAERT V., DESGARDIN G., RAVEAU B., BOTEREL F., HAUSSONNE J. M., 2^e journées d'études de Caen (1990) Ce proceeding.
- [7] LAVAL J. Y., BERGER M. H., CABANEL C., *J. Phys. Colloq. France* **49** (1988) C5-521.
- [8] SCHINDLER G., SEEBACHER B., ANDRES K., Proceeding E-MRS Strasbourg (mai 1990).