Nouvelle voie pour la texturation de (TR) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ à partir d'une phase liquide sans surchauffe

P. Lejay, P. de Rango, André Sulpice, R. Tournier

► To cite this version:

P. Lejay, P. de Rango, André Sulpice, R. Tournier. Nouvelle voie pour la texturation de (TR) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ à partir d'une phase liquide sans surchauffe. Journal de Physique III, 1992, 2 (2), pp.239-246. 10.1051/jp3:1992121 . jpa-00248738

HAL Id: jpa-00248738

<https://hal.science/jpa-00248738>

Submitted on 1 Jan 1992

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

Nouvelle voie pour la texturation de (TR) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ à partir d'une phase liquide sans surchauffe

P. Lejay, P. de Rango, A. Sulpice et R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 7 novembre 1990, accepté le 3 octobre 1991)

Résumé. — Nous montrons qu'il est possible d'obtenir à 1 050 °C, sans surchauffe préalable, un liquide permettant la solidification directionnelle, tout comme dans le procédé nécessitant de hautes températures pour éliminer les germes de cristallisation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dispersés dans le liquide. Une montée en température rapide d'un mélange de Y_2BaCuO_5 , de BaCuO_2 et de CuO en proportion stœchiométrique 1-2-3 permet de former un liquide hors équilibre à partir de 880 °C, grâce à de fortes variations de composition locale au sein du mélange réactif, et permet d'atteindre ainsi 1 050 °C, le liquide ayant les propriétés du liquide surchauffé. On montre qu'il est possible de maîtriser une texturation radiale d'un cylindre à partir d'une combinaison de gradients de température de symétrie cylindrique et axiale. Les grains prélevés ont un comportement de monocristaux avec des densités de courants critiques voisines de celles observées dans les autres méthodes.

Abstract. — We show that at a temperature of 1 050 °C, it is possible to obtain, without overheating, a liquid which allows a directional solidification, similar to that obtained in the process in which higher temperatures are used to dissolve the crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dispersed in the liquid. Due to strong variations in the local composition of the starting material, a fast heating of a mixture of Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 and CuO in the stoichiometric ratio 1-2-3 gives a liquid which is out of equilibrium, starting at a temperature of 880 °C. At 1 050 °C this material has the same properties as the overheated liquid. It is then possible to obtain a radially textured cylinder by combining axial and radial thermal gradients. The grains obtained from this ceramic are single crystal like and have superconducting critical currents comparable to those obtained using the other melt texture processes.

1. Introduction.

Du fait de la forte anisotropie de la valeur des courants critiques mesurés dans les monocristaux des composés (TR) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, de nombreuses études ont été réalisées dans le but de produire des céramiques texturées visant à égaler les performances de courants critiques des monocristaux.

Dans ce but, l'étude précise du diagramme de phase (composition-température) $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-BaO-CuO}$ s'est révélée importante pour révéler les équilibres liquide-solide des composés pseudo-binaires de ce diagramme [1, 2].

Le composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fond de manière incongruente à la température de $1\,020\text{ }^\circ\text{C}$ sous air à pression atmosphérique. Ce phénomène empêche l'utilisation des méthodes classiques de cristallogénèse (CZ, Bridgman, zone fondue . .) pour obtenir de gros monocristaux de la phase pure, sans inclusion de phases parasites. De plus, étant donnée une cinétique de décomposition lente au-dessus de $1\,020\text{ }^\circ\text{C}$ ajoutée à une forte réactivité des composants vis-à-vis de la plupart des supports, les céramiques obtenues à partir du composé pré-réagi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fondu à $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ ont de mauvaises propriétés supraconductrices (abaissement de la température critique et élargissement de la transition supraconductrice [3]).

R. S. Roth a montré qu'il existe une région du diagramme de phases de composition variable comprise entre les composés Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 et CuO où l'on peut obtenir un équilibre liquide-solide à plus basses températures au-dessus de $880\text{ }^\circ\text{C}$. Cette région du diagramme est utilisée comme pseudo-flux pour la croissance des monocristaux de $(\text{TR})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [4] mais impose une composition hors stœchiométrie.

Nous montrons que, tout en conservant une stœchiométrie globale $\text{Y} + 2\text{Ba} + 3\text{Cu}$, il est possible, en partant du mélange $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$, d'obtenir temporairement une phase liquide à cause de la forte variation de la composition locale des échantillons. En présence d'un gradient thermique, la croissance d'une céramique orientée est alors possible par une technique de type Bridgman. Nous présentons deux types d'expériences : d'une part le composé réactif sous forme de pastilles sans gradient thermique et, d'autre part, sous forme de barreaux dans un gradient directionnel.

2. Synthèse et caractérisation des matériaux.

Les composés définis Y_2BaCuO_5 et BaCuO_2 sont préparés à l'état solide à partir du mélange d'oxydes et de carbonates : Y_2O_3 , BaCO_3 et CuO dans les proportions stœchiométriques. Ces mélanges de poudres sont homogénéisés plusieurs fois au cours de leur synthèse par broyage. Les températures de réaction sous air sont respectivement $950\text{ }^\circ\text{C}$ et $900\text{ }^\circ\text{C}$ pour Y_2BaCuO_5 et BaCuO_2 . Le mélange final de composition globale $\text{Y} + 2\text{Ba} + 3\text{Cu}$ obtenu à partir des phases précédentes et de l'oxyde de cuivre est homogénéisé et compacté sous forme de pastilles $\varnothing\ 10\text{ mm}$ avec une pression uniaxiale de 1 tonne/cm^2 . Le four est composé d'un résistor en carbure de silicium positionné verticalement. Son gradient thermique longitudinal est de $20\text{ }^\circ\text{/cm}$ alors que son gradient transverse est de $5\text{ }^\circ\text{/cm}$. Il est à noter que ces mesures sont effectuées four vide de tout creuset ; l'introduction d'un creuset réfractaire perturbe fortement le système et les gradients existants réellement dans les échantillons sont difficiles à mesurer. Les creusets utilisés sont en alumine et tous les traitements thermiques sont effectués sous balayage d'oxygène pur.

La figure 1 décrit le traitement thermique utilisé. La température est stabilisée à $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h puis décroît à $20\text{ }^\circ\text{/h}$ jusqu'à la température ambiante, sans étape ultérieure d'oxygénation du composé vers $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Un chauffage rapide voisin de $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ est nécessaire pour limiter considérablement la recombinaison dans l'état solide du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. A partir de ce mélange, une fusion partielle est possible dès les basses températures ($880\text{ }^\circ\text{C}$) du fait de la coexistence de BaCuO_2 - CuO dans le mélange réactif. Néanmoins, dans le but d'augmenter la quantité de phase liquide, une température de $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ est nécessaire. Cette température élevée évite d'autre part la recombinaison du composé 1-2-3 avant la décroissance en température.

La figure 2 montre une coupe suivant l'épaisseur d'une pastille obtenue après réaction. On distingue clairement un pavage concentrique de l'échantillon, comme dans l'effet « lingot » en métallurgie. La dimension des grains atteint plusieurs millimètres. Afin d'éviter les déformations mécaniques dues au tronçonnage et au polissage (couchage des grains), les

Fig. 1. — Traitement thermique du mélange réactif ($\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$) compacté sous forme de pastille.

[Thermal treatment of the mixture ($\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$).]

Fig. 2. — Coupe d'une pastille suivant son épaisseur obtenue après traitement thermique.

[Microstructure of a sample cut after annealing.]

pavés constituant l'échantillon sont extraits mécaniquement. Ils présentent des faces plates et brillantes.

La figure 3 représente le diagramme de Laue obtenu pour un grain dont l'une des faces planes est positionnée perpendiculairement au faisceau de rayons X. Ce film étant identique à celui obtenu pour la diffraction d'un monocristal montre bien la parfaite texturation du grain. La face plane correspond aux plans (a, b) , l'axe c de la maille orthorhombique (visible par le dédoublement des tâches) étant ici parallèle à l'axe du faisceau de rayons X. Un film identique est obtenu pour une rotation de 180° du grain par rapport à l'axe du faisceau des rayons X.

La figure 4 correspond à la diffraction de ce même grain tourné cette fois de 90° par rapport à la position précédente, les directions $H00$ ou $0K0$ sont cette fois nettement visibles. Ces

Fig. 3. — Diagramme de Laüe. La surface plane et brillante d'un grain est positionnée perpendiculairement au faisceau de rayons X.

[Laüe diagram. The bright and flat surface of a grain is oriented perpendicular to the X ray beam.]

Fig. 4. — Diagramme de Laüe du grain après rotation de 90° par rapport à l'axe du faisceau de rayons X.

[Laüe diagram of the same grain after a 90° rotation of the sample perpendicular to the X ray beam.]

clichés de rayons X prouvent que nous avons un grain pseudo-monocristallin. La croissance de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a lieu de manière tridimensionnelle comme dans la croissance des monocristaux.

Revenons à la figure 2 de la coupe transverse de la céramique. Nous constatons que la germination du composé démarre à partir de la périphérie pour se propager vers l'intérieur de

l'échantillon : c'est l'effet lingot connu en métallurgie. Ces échantillons sont positionnés dans une zone du four homogène en température. Ceci prouve que, d'une part, le cœur du matériau s'est refroidi moins vite que l'extérieur lors de la décroissance en température et que, d'autre part, des gradients thermiques faibles, induits par les échanges de chaleur du cœur vers la périphérie imposés par le refroidissement progressif du four, permettent la croissance de pseudo-monocristaux dont les dimensions peuvent être de plusieurs millimètres.

L'analyse du matériau, réalisée au microscope électronique, montre la présence d'inclusions de la phase verte Y_2BaCuO_5 et de CuO dans la matrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. La quantité totale de phases parasites, mesurée par analyse d'images, est estimée à 15 %. Sur la figure 5, bien que la connexion intergrains ne soit pas rompue, l'oxyde de cuivre, en sombre sur la photographie, semble avoir été repoussé au point séparant deux grains désorientés l'un par rapport à l'autre.

Fig. 5. — Grossissement du joint séparant deux grains désorientés. Les parties sombres ont été analysées comme étant de l'oxyde de cuivre.

[SEM observation of the boundary between two disoriented grains. Black areas are CuO .]

Dans le but d'augmenter la taille de ces pseudo-monocristaux, nous avons entrepris des expériences de croissance en imposant un gradient thermique au cours de la solidification de telle sorte que la texture observée s'amplifie le long de l'axe vertical. Dans ce cas, les échantillons constitués comme précédemment du mélange $\text{Y}_2\text{BaCuCO}_5$, BaCuO_2 et CuO dans les proportions 1-2-3 sont compactés sous forme de cylindres ($\varnothing$ 8 mm sur une longueur de 7 cm) sous une pression de 5 kbar à l'aide d'une presse isostatique dans un bain de glycérol. Les creusets cylindriques à bout conique utilisés sont en alumine, d'un diamètre de 8 mm sur une hauteur de 10 cm.

Le traitement thermique est le même que précédemment (Fig. 1). Le gradient thermique est réalisé par le déplacement du creuset dans le four. Un moteur à courant continu assure une vitesse de translation de 3 mm/h. Lorsque toute la partie utile du creuset (contenant le produit) a traversé la zone de température maximale, le four est alors refroidi à la vitesse de 20 °C/h sous courant d'oxygène pur jusqu'à la température ambiante, sans étape d'oxydation du composé vers 400 °C. Lors de la translation du creuset à travers le gradient thermique naturel du four, la germination et la croissance du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se fera au niveau d'un

front de solidification où la phase liquide joue le rôle d'agent de transport. La fusion étant non congruente, une translation lente est nécessaire pour permettre une homogénéisation du liquide à l'interface par courants de convection.

Nous montrons sur la figure 6 une photo prise au microscope électronique d'un morceau de céramique extrait mécaniquement du creuset découpé suivant un plan diamétral du cylindre. On distingue clairement les surfaces planes orientées parallèlement au plan de la photo correspondant aux plans (a , b). La diffraction des rayons X par ces grains fournit des « Laue » identiques à ceux obtenus précédemment. Il est à remarquer que ces plans (a , b) tendent à croître dans le sens du gradient thermique imposé par la translation verticale du creuset dans le four. La légère désorientation observée est due à un décentrage dans le four dû au passage des thermocouples et donc à l'effet du gradient thermique transverse existant dans le four.

La réaction avec le creuset d'alumine reste faible et limitée à la périphérie de la céramique. Aucune trace d'aluminium n'a pu être détectée au cœur de l'échantillon. Kramer et son équipe [2] ont obtenu une très forte réaction avec l'alumine et la présence sous forme d'aiguilles du composé Al_2BaO_4 . Leur technique impose un chauffage long à haute température (12 h). Dans notre cas, dès la stabilisation du four à la température de 1 050 °C, nous avons un état liquide suffisant, permettant la translation du creuset et limitant ainsi une réaction excessive avec le support.

Fig. 6. — Grossissement d'un grain « pseudo-monocristallin » extrait mécaniquement d'un barreau refroidi sous gradient unidirectionnel.

[SEM observation of a « pseudo-monocrystalline » grain mechanically extracted from a textured bar.]

3. Propriétés supraconductrices.

Les propriétés supraconductrices des matériaux préparés sous forme de pastilles à partir de l'état fondu ont été décrites précédemment [5] bien avant que la méthode de texturation à partir de la phase liquide se développe [6]. La résistance électrique de ces matériaux montrait un comportement métallique linéaire en fonction de la température. La valeur de la résistivité était faible, de l'ordre de 1 mΩ/cm pour ce type de matériau à la température ambiante. Elle s'extrapolait à zéro pour $T = 0$ K. Ceci traduisait, comme dans les très bonnes céramiques texturées préparées aujourd'hui, une excellente connexion intergrains dans les échantillons

préparés par cette voie. Le résultat important, prouvant la bonne qualité de ces céramiques orientées était que la résistance électrique demeurait égale à zéro jusqu'à des températures de 75 K sous un champ magnétique de 20 T. Ce record n'est toujours pas égalé dans les meilleurs monocristaux et céramiques orientées.

Sur la figure 7, nous avons représenté la courbe de première aimantation d'un échantillon refroidi sous champ magnétique nul et issu d'une expérience avec gradient thermique imposé de type Bridgman. Le champ est appliqué dans ce cas perpendiculairement à l'axe c du pseudo-monocristal. La valeur maximale de l'aimantation prise par l'échantillon est de $-0,85 \text{ uem/g}$: cette valeur est identique à celle mesurée dans les monocristaux orientés dans les mêmes conditions, ceci malgré le fait que nous utilisons un creuset qui a pour effet d'empêcher l'oxydation radiale et que nous n'avons pas effectué de réoxydation de l'échantillon prélevé dans la masse de la céramique.

A partir des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, nous avons pu estimer la valeur des courants critiques circulant dans l'échantillon en utilisant la loi de Bean : à $T = 77 \text{ K}$, $J_c = 22\,500 \text{ A/cm}^2$ sous champ magnétique nul.

Fig. 7. — Courbe de première aimantation à 77 K d'un échantillon obtenu avec gradient thermique imposé de type « Bridgman ».

[First magnetization plot at 77 K for a sample obtained with the Bridgman technique.]

4. Conclusion.

Les méthodes de texturation par voie liquide rapportées dans la littérature utilisent généralement des hautes températures suivies de trempes dans le but de détruire rapidement les cristallites du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Nous avons mis au point une méthode permettant de supprimer ces surchauffes. Le mélange $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3 \text{ BaCuO}_2 + 2 \text{ CuO}$ nous permet d'obtenir un liquide à la température de $1\,050^\circ\text{C}$, exempt de germes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Nous avons montré [7] qu'à partir d'un précurseur sous forme d'aérogel homogène à l'échelle submicronique, la synthèse d'une céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ est très rapide sans formation de phases intermédiaires pouvant être liquides. Dans ce procédé, nous utilisons au contraire des fortes variations de composition locale existant dans un mélange de poudres dans le but de l'obtention d'une phase liquide. A partir de ce liquide, une texturation du matériau est alors possible dans un gradient thermique. Les grains prélevés des céramiques préparées dans ces conditions ont un comportement de monocristaux avec des courants critiques importants égalant ceux annoncés pour des matériaux texturés.

Bibliographie

- [1] ROTH R. S., DAVIS K. L. and DENNIS J. R., *Adv. Ceram. Mat.* **2** (1987) 303.
- [2] FRASE K. G., LINIGER E. G. and CLARKE R. R., *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C-204.
- [3] KRAMER W. E., STEWART A. M., GADA W., HOPKINS R. H. and WAGNER G. R., *J. Cryst. Growth* **94** (1989) 572.
- [4] KAISER D. L., HOLTZBERG F., CHISHOLM M. F. and WORTHINGTON T. K., *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 593.
- [5] LABORDE O., THOLENCE J. L., LEJAY P., SULPICE A., TOURNIER R., CAPPONI J. J., MICHEL C., PROVOST J., *Solid State Commun.* **63** (1987) 1169.
- [6] JIN S., SHERWOOD R. C., GYORGY E. M., TIEFEL T. H., VAN DOVER R. B., NAKAHARA S., SCHNEEMEYER L. F., FASTNACHT R. A. and DAVIS M. E., *Appl. Phys. Lett.* **6** (1989) 54.
- [7] POMMIER B., TEICHNER S. J., LEJAY P., SULPICE A., TOURNIER R., Proc. 2nd Int. Conf. on Aerogels (Montpellier 1988); *Rev. Phys. Appl.* **24** Suppl. **4** (1989) C4-41.