

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri - Constantine

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté Pour Obtenir Le Diplôme

de

Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

**Etude des effets du dopage par du zinc sur les propriétés de la céramique
supraconductrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

Par : *M^{lle}* **SOUHEILA CHAMEKH**

devant le Jury :

Président :	R. HALIMI	Prof.	Univ. Constantine
Rapporteur :	A.BOUABELLOU	Prof.	Univ. Constantine
Examineurs :	M.S.BARAMA	M.C.	Univ. Constantine
	Z .OUILI	M.C.	Univ. Constantine

Soutenu le : ... /... /2006

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes parents. Aucun mot ne serait témoin de
l'entendu*

Des sentiments que j'éprouve à leur égard.

*A mon frère « Ayman » et mes sœurs pour leurs
encouragements.*

A tous mes collègues et ami(e)s.

*A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de
bonheur et de succès.*

Souheila

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur **A. Bouabellou**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur **A. Bouabellou**, pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé, pour ces conseils scientifiques qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ces deux années et pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je remercie vivement Monsieur **R. Halimi**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs **S. Barama** et **Z. Ouili**, Maîtres de Conférences au Département de Physique de l'Université Mentouri, d'avoir bien voulu accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations. J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur **S.Barama**

Je tiens également à remercier Messieurs **M.F. Mosbah**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri et **M.Mahtali** chargé de cours à l'Université Mentouri, pour leurs conseils scientifiques et leurs aides.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I : GENERALITES

I-1-Introduction 3

I-2-La supraconductivité depuis 1911 3

I-3-Propriétés élémentaires des matériaux supraconducteurs 5

 I-3-1-Résistivité électrique 5

 I-3-2-Effet Meissner 5

 I-3-3-Surface critique 6

I-4-Grandeurs caractéristiques 7

 I-4-1-La longueur de cohérence 7

 I-4-2-La profondeur de pénétration 7

I-5-Les théories sur la supraconductivité 7

 I-5-1-Théorie des frères LONDON 7

 I-5-2-Théorie de Ginzburg-Landau 8

 I-5-3-Théorie BCS 8

I-6-Les types de supraconducteurs 9

 I-6-1-Diagramme de phase 9

 I-6-2-Comportement magnétique 11

I-7-Réseau des vortex 13

 I-7-1-Structure d'un vortex..... 13

 I-7-2-Les effets du piégeage 14

I-8- Effet Josephson..... 16

I-9-La supraconductivité : est-elle applicable? 17

CHAPITRE II : STRUCTURE ET SUBSTITUTION DANS L'YBaCuO

II-1-Introduction 18

II-2-Caractéristiques cristallographiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 18

II-3-les types de site cuivre	22
II-4-L'effet de la stœchiométrie d'oxygène	24
II-4-1-Sur la température critique.....	24
II-4-2-Sur les paramètres de maille	25
II-5- La substitution.....	26
II-5-1-Le diagramme de phase	26
II-5-2-L'effet des substitutions dans les cuprates.....	29
II-5-3-L'effet des substitutions sur la phase Y123	31

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1-Elaboration des céramiques	33
III-1-1-Broyage.....	33
III-1-2-Calcination.....	34
III-1-3-Mise en forme et frittage	34
III-2-Diagramme de phase.....	35
III-3-Notre procédure	36
III-4-Techniques expérimentales.....	39
III-4-1-La diffraction des rayons X	39
III-4-2-La microscopie électronique à balayage	40
III-4-3-la résistivité électrique.....	41
III-4-4-L'analyse thermique différentielle	42
III-4-5-Les mesure de densité relative.....	43

CHAPITRE IV : RESULTAS ET DISCUSSION

IV-1-Analyse par diffraction des Rayons X (DRX).....	44
IV-1-1-Calcination	44
IV-1-2-Frittage	48
IV-1-3-Déplacement des raies	53
IV-1-4-Indexation des spectres de DRX	55

IV-2-Densification.....	58
IV-3-Résultats du M.E.B.....	59
IV-4-Résultats de l'A.T.D.....	63
IV-5-Résistivité électrique.....	66
CONCLUSION GENERALE.....	68
REFERENCES.....	70

Introduction Générale

La supraconductivité est une partie extrêmement passionnante de la physique car elle défie les principes établis de cette science. Nombre de scientifiques ont tenté de percer son mystère depuis sa découverte en 1911[1]. Pendant près de 75 ans, la supraconductivité est restée un sujet obscur, à cause des conditions nécessaires à l'obtention des matériaux supraconducteurs, notamment, leur aspect « cryogénique », qui était bien trop coûteux. Aujourd'hui, les supraconducteurs s'installent, de plus en plus, dans de nombreux domaines, tels que l'électronique, la médecine et l'informatique, et bien d'autres domaines. L'année 1986 a constitué, sans aucun doute, le couronnement de cette partie de la physique grâce à la découverte d'une nouvelle génération de composés tels que Ba-La-Cu-O, Y-Ba-Cu-O et Ti-Sr-Ca-Cu-O; ces deux derniers ont une température critique qui dépasse celle de l'azote liquide (77K, soit -196°C), gaz coûtant dix fois moins cher que l'hélium liquide (l'hélium liquide refroidit, cependant vingt fois mieux). Toutefois, les scientifiques ne désespèrent pas de trouver des matériaux supraconducteurs à température ambiante [2].

Malgré ces obstacles qui ont empêché l'utilisation des supraconducteurs à l'ambiante, beaucoup de chercheurs se sont orientés vers le dopage, puisque l'introduction d'impuretés même en très faible quantité permet d'obtenir des propriétés physiques assez originales et très variées.

Différents travaux ont mis en évidence la grande richesse du diagramme de phase des cuprates[3], selon le dopage en trous; en l'absence de dopage, ces composés sont antiferromagnétiques. Pour un dopage suffisant, ils deviennent supraconducteurs, avec une température critique augmentant suivant le dopage, cette partie est dite alors « sous-dopée ». A un dopage dit « optimal », la température critique atteint un maximum pour décroître ensuite avec le dopage, cette partie est dite « sur-dopée ».

Depuis les années 80, l'effet du dopage des cuprates a continué à faire l'objet de nombreuses études [4-7], notamment, à cause de la présence des plans CuO_2 dans lesquels se déroulent la plupart des propriétés électroniques. En plus de cette particularité commune à tous les cuprates, l'YBCO présente une autre caractéristique essentielle, qui est l'existence des sites chaînes Cu-O. Ce qui a motivé, en partie, le choix de ce composé pour notre étude.

Notre travail présente une étude de l'effet du dopage par l'élément non magnétique Zn sur les propriétés structurales et supraconductrices du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,

Le plan de ce mémoire a été établi comme suit :

CHAPITRE I : nous donnons un bref historique de la supraconductivité, les caractéristiques d'un supraconducteur, les théories qui expliquent ce phénomène et ces domaines d'application.

CHAPITRE II : il est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à la cristallographie des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et la seconde partie est relative à la substitution de l'élément Zn et ses effets immédiats.

CHAPITRE III : il est consacré aux techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique différentielle (ATD) et les mesures de résistivité en fonction de la température.

CHAPITRE IV : il regroupe les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation et d'analyse. Une discussion des résultats obtenus accompagnera chaque type d'analyse ou de caractérisation. Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et une liste des références bibliographiques utilisées.

I-1-Introduction

Plusieurs études ont été réalisées dans le domaine de la supraconductivité, particulièrement durant ces vingt cinq dernières années, et le but visé de la majorité a consisté en l'amélioration des caractéristiques supraconductrices (densité du courant critique, température critique de transition, et autres) et l'élargissement des domaines d'utilité technologiques et pratiques.

I-2-Supraconductivité depuis 1911

Un bref historique est nécessaire pour saisir l'importance de la découverte des supraconducteurs. La supraconductivité a été découverte dans le mercure en 1911 par M.G.Holst et K.Onnes[1]. Curieusement, le nom de Holst sera oublié, au profit de son supérieur, véritable maître d'œuvre de ces expériences, Kamerlingh Onnes. Ce dernier, recevant le prix Nobel en 1913, introduit pour la première fois le mot « supraconductivité ».

Suite à ce premier pas, l'histoire de la supraconductivité sera jalonnée de surprises, d'échecs et de succès, tant expérimentaux que théoriques, chaque grande étape étant couronnée par un prix Nobel. Les noms de ceux qui ont contribué à comprendre cette incroyable chute de la résistivité sont innombrables, parmi eux Meissner, les frères London, Bose, Casimir, Ginzburg, Landau, Abrikosov, Kapitza, Josephson, Frölich, Feynmann, Bardeen, Cooper, Schrieffer, Pines, Matthias, de Gennes, Bogolioubov, Anderson, Bednorz, Müller... Tant de noms prestigieux pour une simple chute de la résistivité ? En fait, cette chute est l'arbre qui cache la forêt, une forêt faite de lévitation, de mouvement perpétuel, d'effet Josephson, d'électrons qui s'attirent, de superfluidité, et de bien d'autres observations expérimentales incompréhensibles au début du 20ème siècle. Il faut attendre 1957 pour que l'explication microscopique de la supraconductivité trouve le jour. Suivent ensuite trente ans de perfectionnement de la théorie « BCS » et des matériaux. Le record de température critique (T_c) est atteint dans Nb_2Ge à T_c égale à 23,2K.

En 1986, Bednorz et Müller mesurent dans une céramique « cuprate » une T_c de 30K[2]. Dès lors, l'histoire des supraconducteurs à haute température critique est lancée. Dès les premiers temps, les échantillons sont reproduits, améliorés, les records de T_c battus les uns après les autres, et les modèles les plus exotiques sont proposés. En effet, la théorie BCS ne peut prédire de telles valeurs de T_c dans sa formulation de départ.

Mais, en 1997, le bilan n'est pas aussi positif. Après des milliers d'articles, le record de T_c est toujours à 135K, depuis 1993 [8]. Les applications industrielles sont limitées par des problèmes de synthèse en grande quantité d'échantillons de qualité et par les limitations de courant critique. A ce jour, aucun modèle théorique n'a, pour l'instant, pu répondre à toutes les questions posées au sujet des cuprates [9].

Sans oublier, au passage, la découverte de la supraconductivité dans le diborure de magnésium MgB_2 [10], qui malgré une température critique de 39K, n'est pas un supraconducteur à haute température critique. Contrairement aux supraconducteurs les plus connus, MgB_2 permet, doré et déjà, d'envisager une supraconductivité pas très chère. De plus, les résultats des nouvelles recherches sur ce matériau montrent qu'il peut être désormais mis en pratique [11-13].

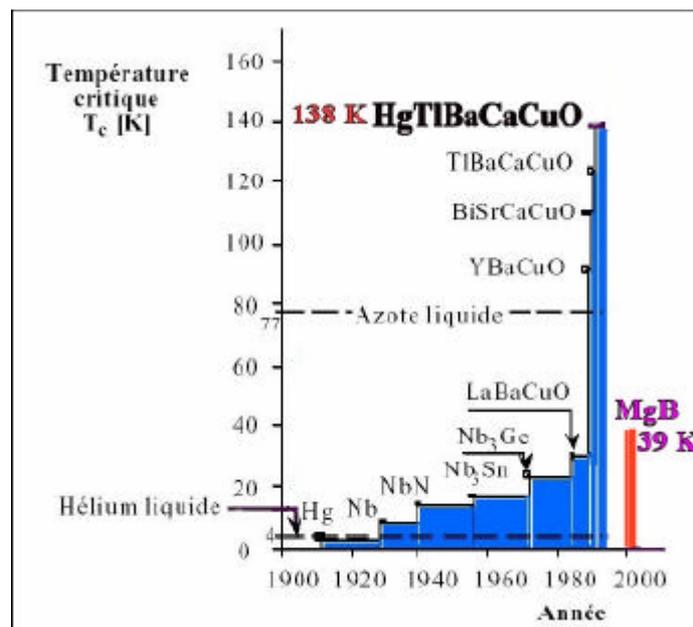


Fig.I.1 Evolution de la température critique des supraconducteurs découverts depuis 1911 [14].

I-3-Propriétés élémentaires des matériaux supraconducteurs

I-3-1-Résistivité électrique

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique T_c (Figure.I.2). Ils s'opposent également à tout champ magnétique externe.

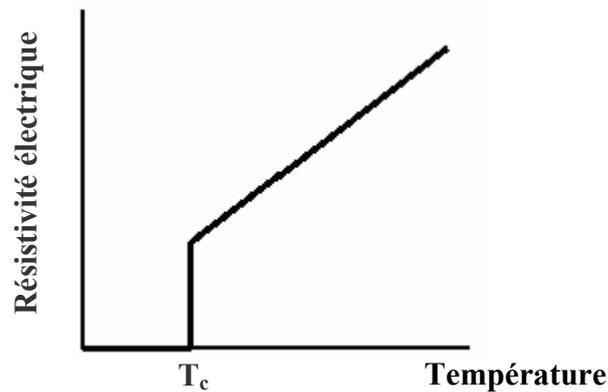


Fig.I.2 Résistivité électrique des supraconducteurs [15].

I-3-2-Effet Meissner

Meissner et Ochsenfeld découvrirent que lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidis sous un champ magnétique externe, les lignes de champ sont expulsées tant que ce dernier reste inférieur à un certain champ critique H_c (Fig.I.3) [16].

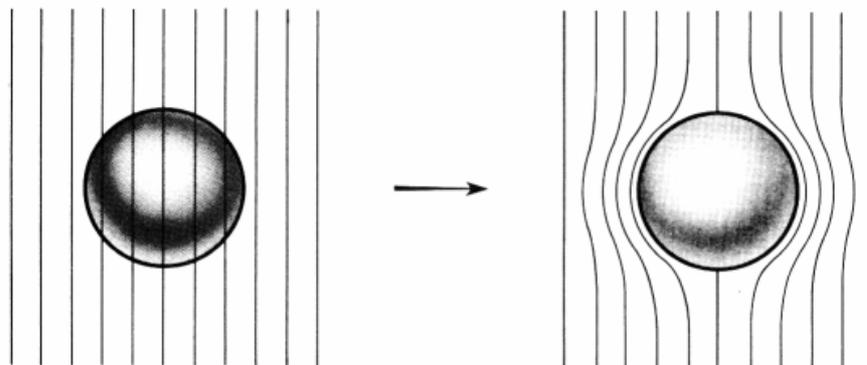


Fig.I.3 Effet Meissner dans une sphère supraconductrice [16].

I-3-3-Surface critique

Le supraconducteur peut perdre l'effet Meissner dans son état supraconducteur dans l'une des conditions suivantes:

- La température du matériau dépasse la température critique T_c .
- Le champ magnétique extérieur appliqué dépasse une valeur critique appelée champ critique H_c .
- La densité de courant dans le matériau devient supérieure à la densité de courant critique J_c .

Ces trois paramètres T_c , H_c et J_c permettent de définir le domaine supraconducteur au delà duquel le matériau retrouve l'état normal comme l'illustre la figure.I.4 [17].

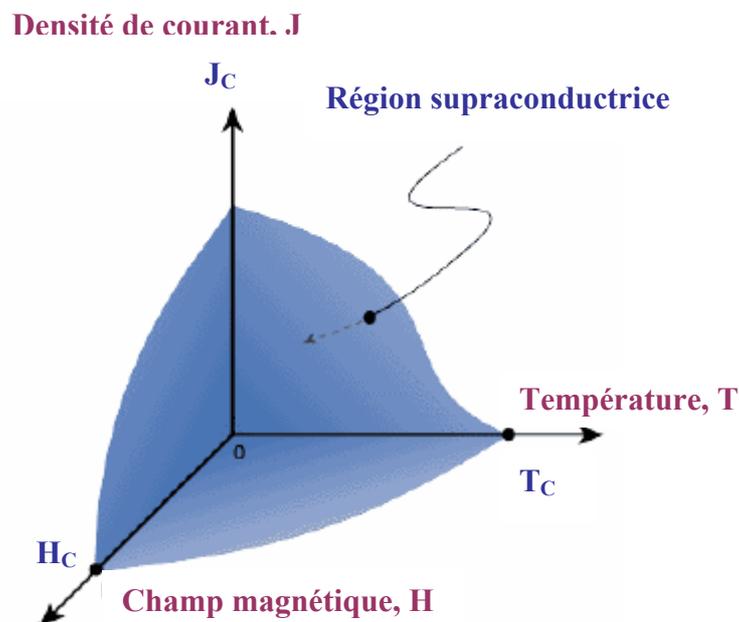


Fig.I.4 Illustration de la dépendance fonctionnelle de l'état supraconducteur en ce qui concerne le champ magnétique, la température et la densité de courant [18].

I-4-Grandeurs caractéristiques

I-4-1-Longueur de cohérence

La longueur de cohérence ξ représente la dimension spatiale d'une paire de Cooper (supraconductrice), c'est-à-dire la longueur minimale sur laquelle la supraconductivité peut varier jusqu'à disparaître. Les paires de Cooper ont des dimensions réduites dans les supraconducteurs à haute température critique SHTC, où ξ est comparable aux grandeurs caractéristiques du réseau cristallin (quelques nanomètres) [19].

I-4-2-Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration λ , dite longueur de London, définit la longueur sur laquelle l'induction magnétique peut varier dans un matériau supraconducteur. Sa valeur algébrique est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres [20].

I-5-Les théories de la supraconductivité

I-5-1-Théorie des frères LONDON

Les frères London ont postulé que la densité de courant est proportionnelle au potentiel-vecteur \vec{A} du Champ magnétique local [20]:

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A}$$

où μ_0 représente la permittivité dans le vide

Cette relation mène à la première équation de London :

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B}$$

Cette dernière signifie qu'en présence d'un champ magnétique environnant, des boucles de courant se forment dans le supraconducteur pour s'y opposer. Ensuite, utilisant les équations de Maxwell, ils ont retrouvé l'effet Meissner.

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$$

La solution de cette dernière équation indique qu'un champ magnétique continu pénétrant un supraconducteur est atténué de façon exponentielle. Ce champ magnétique ne

pénètre que sur une certaine distance λ_l dite longueur de pénétration. Cette observation est valable pour des champs magnétiques continus et alternatifs.

Quant à la longueur de pénétration, elle dépend de la densité des électrons supraconducteurs (n_s), de la température T et du champ magnétique H , de la masse (m) et de la charge (q) de l'électron.

$$\lambda_l(T, H) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s(T, H) q^2}}$$

I-5-2-Théorie Ginzburg-Landau

Une grande partie des études théoriques des propriétés magnétiques des supraconducteurs est donc basée sur une théorie plus simple, la théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau, datant de l'année 1950. On y définit une « fonction d'onde macroscopique » $\psi(\mathbf{r})$ dont l'interprétation physique est la suivante : son module au carré représente la densité de porteurs de charges dans l'état supraconducteur (paires de Cooper). Le point de départ de cette théorie est de développer le potentiel thermodynamique en fonction de ψ , du potentiel vecteur \mathbf{A} , et de la température T . Le modèle introduit les deux longueurs caractéristiques, la longueur de cohérence ξ et la longueur de pénétration du champ magnétique λ . Le rapport entre ces deux longueurs est égale à :

$$k = \frac{\lambda}{\xi}$$

La quantité K est appelée paramètre de Ginzburg-Landau. Elle joue un rôle fondamental dans le calcul de l'énergie de surface. On peut montrer en effet que cette énergie est positive si $k < 1/\sqrt{2}$, et est négative si $k > 1/\sqrt{2}$. C'est ce critère qui permet de faire une distinction précise entre les supraconducteurs de types I et II [21].

I-5-3-Théorie BCS

La théorie microscopique de la supraconductivité n'est apparue qu'en 1957, grâce à Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS) [22]. On y décrit l'interaction attractive entre deux

électrons par l'intermédiaire d'un phonon (mode de vibration des ions formant le réseau cristallin). Sous l'effet de cette interaction, on assiste à un appariement des électrons en paires de Cooper, dont l'énergie est inférieure à l'énergie des deux électrons isolés. Ces paires (qui ne sont pas matérialisées par un regroupement des électrons dans l'espace) forment par condensation de Bose-Einstein l'état quantique macroscopique supraconducteur. Malheureusement, cette théorie est très lourde à manipuler, et le traitement microscopique (quantique) de problèmes pratiques rencontrés dans les expériences est peu efficace. De plus, la théorie BCS n'est pas directement applicable aux supraconducteurs à haute température critique, même si les paires de Cooper y subsistent [23].

I-6-Les types des supraconducteurs

I-6-1-Diagramme de phase

I-6-1-1-Supraconducteurs de type I

Jusque dans les années soixante, les scientifiques étaient persuadés que tous les supraconducteurs agissaient de la même façon en présence d'un champ magnétique. Ils savaient que la supraconductivité allait disparaître si le matériau est soumis à un champ magnétique plus intense qu'un champ critique H_c , et que la valeur de ce champ critique dépend de la température. Ainsi, le matériau pouvait se trouver soit dans l'état normal, soit dans l'état supraconducteur, selon la valeur de la température et du champ magnétique appliqué. Aujourd'hui, on qualifie les matériaux se comportant de cette façon de supraconducteur de première espèce ou de type I [24].

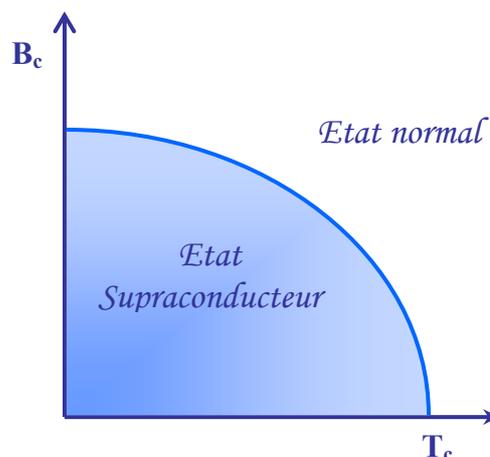


Fig.I.5 Diagramme de phase d'un supraconducteur de type I.

I-6-1-2-Supraconducteurs de type II

Cependant, tel n'est pas le cas pour tous les supraconducteurs. En 1962 un deuxième type de supraconducteurs a été découvert. Ces matériaux de deuxième espèce possèdent deux champs magnétiques critiques (H_{c1} et H_{c2}) dépendant de la température. Ainsi, ils peuvent se trouver dans trois états : l'état normal, l'état supraconducteur et l'état mixte. Sous H_{c1} , le matériau est complètement à l'état supraconducteur. Lorsqu'il franchit ce champ magnétique critique, il se trouve à l'état mixte, c'est-à-dire que le flux magnétique commence à pénétrer dans le matériau à travers de minces faisceaux appelés vortex. Le centre de chacun des vortex est caractérisé par une conductivité normale, et le flux les traversant est gardé constant par des boucles de courant persistant se formant sur leur circonférence. La densité des vortex augmente en proportion du champ appliqué. Si ce champ dépasse H_{c2} , le matériau atteint l'état normal, de la même façon que s'il avait outrepassé la température critique sans être soumis à un quelconque champ magnétique extérieur [24].

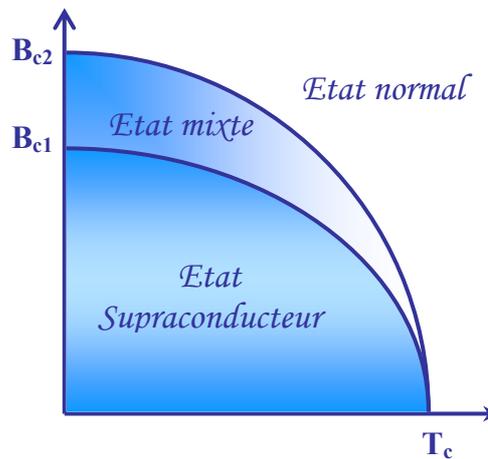


Fig.I.6 Diagramme de phase d'un supraconducteur de type II.

I-6-2-Comportement magnétique

Les deux types de supraconducteurs se distinguent par leur réponse à un champ magnétique extérieur.

I-6-2-1-Supraconducteur de type I

La réponse d'un supraconducteur de type I est représentée sur la figure I.7 (a).

- Quand l'excitation magnétique varie de $H=0$ à $H=H_c$, la densité d'aimantation A est égale à $-H$ et la susceptibilité magnétique est $\chi=-1$. Le supraconducteur se comporte en diamagnétique parfait tel que le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur, égal à $B= \mu_0 (H+A)$, est nul.
- Au-delà de H_c , le matériau est dans l'état normal et l'aimantation est pratiquement nulle [25].

I-6-2-2-Supraconducteur de type II

La réponse d'un supraconducteur de type II est sensiblement différente. Elle est représentée sur la figure I.7 (b)

- De $H=0$ à une excitation critique H_{c1} , appelée aussi champ critique inférieur, l'aimantation est égale à $-H$. Comme dans les supraconducteurs de type I, le matériau se comporte en diamagnétique parfait, il y a un effet Meissner total.
- A partir de H_{c1} , l'aimantation décroît progressivement pour atteindre $A=0$ (A:aimantation) à une excitation critique supérieure H_{c2} . Dans l'intervalle compris entre H_{c1} et H_{c2} , l'effet Meissner est seulement partiel.

Au-delà de H_{c2} , la susceptibilité magnétique est nulle et le matériau est dans l'état normal [25].

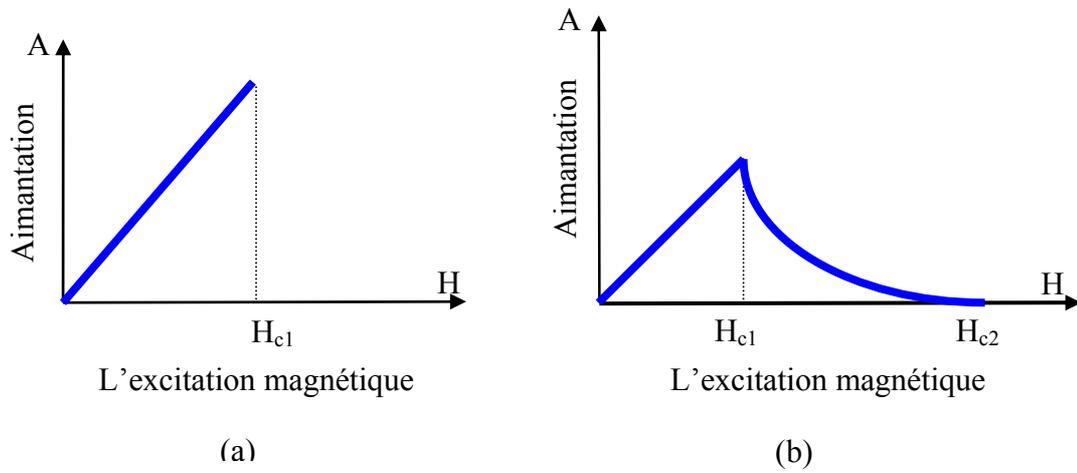


Fig.I.7 Dépendance de l'aimantation avec l'excitation magnétique pour les supraconducteurs de type I (a) et de type II (b).

I-7-Vortex

I-7-1-Structure d'un vortex

Les supraconducteurs de type II sont les matériaux les plus étudiés, que ce soit en physique fondamentale ou en physique appliquée. Cet intérêt est dû aux propriétés de leur état mixte qui induisent de forts paramètres critiques (T_c ; H_c ; J_c). Ces matériaux représentent, de par le comportement des vortex, un système modèle pour beaucoup de domaines de la physique.

Le physicien A.A. Abrikosov [26] démontra analytiquement que le champ magnétique pénètre dans un matériau de type II sous la forme de "nanotourbillons d'électricité", contenant chacun un même quantum de flux magnétique. Par analogie avec d'autres systèmes physiques, ils sont nommés vortex et leur structure se schématise selon la figure.I.8. Ils se composent d'un cœur de rayon $\xi(T)$, s'assimilant à un cylindre à l'état normal [27,28], autour duquel circulent des courants supraconducteurs d'écrantage sur une longueur $\lambda(T)$ (Figure.I.8). Les cœurs sont composés de quasiparticules (électrons ou trous) dont la distribution énergétique est quantifiée selon celle de l'état normal. Ces excitations électroniques restent confinées dans le cœur tant que leur énergie n'excède pas le gap supraconducteur d'énergie $\Delta(T)$. Au delà, elles peuvent quitter le cœur pour relaxer vers l'état supraconducteur qui est plus favorable énergiquement. Ces phénomènes de dépeuplement du cœur des vortex sous l'effet d'un champ électrique peuvent influencer considérablement les mécanismes de dissipation sous \vec{B}_a . L'orientation et le sens de ces vortex sont globalement identiques à celle du champ magnétique appliqué \vec{B}_a , mais elle peut localement être modifiée pour des raisons énergétiques. La philosophie générale est qu'un vortex minimise son énergie en plaçant son cœur normal dans les zones les moins supraconductrices. Ceci est particulièrement effectif dans les matériaux anisotropes, comme les cuprates SHTC où la supraconductivité est généralement attribuée aux plans CuO_2 [29].

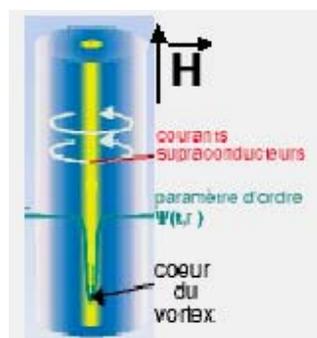


Fig.I.8 Structure d'un vortex [19].

I-7-2-les effets du piégeage

Par définition, le courant critique I_c est le courant que crée une force de Lorentz, et pour déplacer les vortex, il faut que cette force soit supérieure aux forces d'ancrage des vortex. Si la force de Lorentz l'emporte sur l'inertie des vortex, ceux-ci se mettent en mouvement avec pour conséquence la dégradation de la supraconduction. Pour éviter cet effet pervers, il faut piéger les vortex, c'est à dire les ancrer. Comme les vortex sont "chargés", il suffit de minimiser leur "charge". Or, aucun matériau n'est absolument parfait et il existe des imperfections (impuretés, inhomogénéités, défauts...) dans tous les matériaux. Ces défauts peuvent, par conséquent, servir à ancrer les vortex. Les centres de piégeage vont dépendre, en partie, de la nature des défauts du matériau et leur efficacité sera maximale lorsque leur taille est comparable à celle des vortex. Or, les vortex qui, à l'origine, sont des cylindres parallèles au champ magnétique, passent par les impuretés, ce qui va minimiser leur énergie. De plus, il n'est pas nécessaire que tous les vortex soient piégés parce que, formant un réseau triangulaire, il suffit d'en bloquer quelques uns pour bloquer le tout (Figure.I.9) [19].

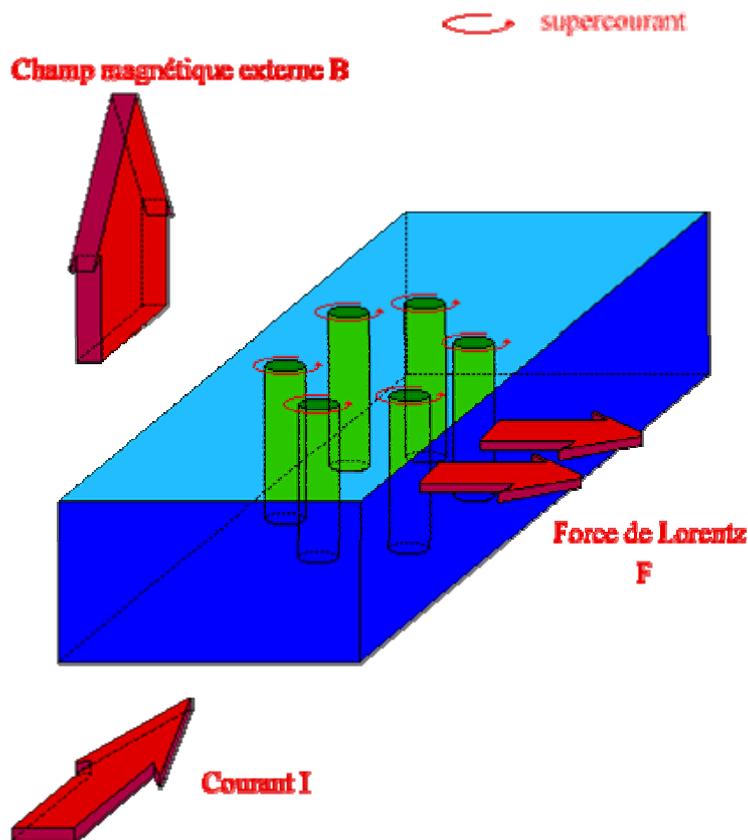


Fig.I.9 Mouvement des vortex dans un supraconducteur.

Le piégeage des vortex n'est pas une propriété spécifique des supraconducteurs à haute température critique. Mais les hautes températures rendent le piégeage thermiquement activé et le mouvement du flux plus important. En outre, contrairement aux supraconducteurs classiques, la ligne de fusion dans des SHTC se trouve au-dessous de la ligne H_{c2} (T) à cause de l'anisotropie [30].

Différentes sources de piégeage ont la capacité de figer les vortex dans une position [19]:

- La plus évoquée d'entre elles est le piégeage volumique qui correspond à un ancrage des vortex dans des zones de défauts, répartis dans le volume d'un matériau (Figure. I.10), où le paramètre d'ordre $\psi(r; t)$ est affaibli. Ces centres d'ancrage sont d'autant plus efficaces que les défauts ont une dimension proche des grandeurs caractéristiques λ (T) et ξ (T).
- Une autre forme importante de piégeage est l'ancrage de surface qui se fonde sur l'idée que les vortex doivent se courber [31].

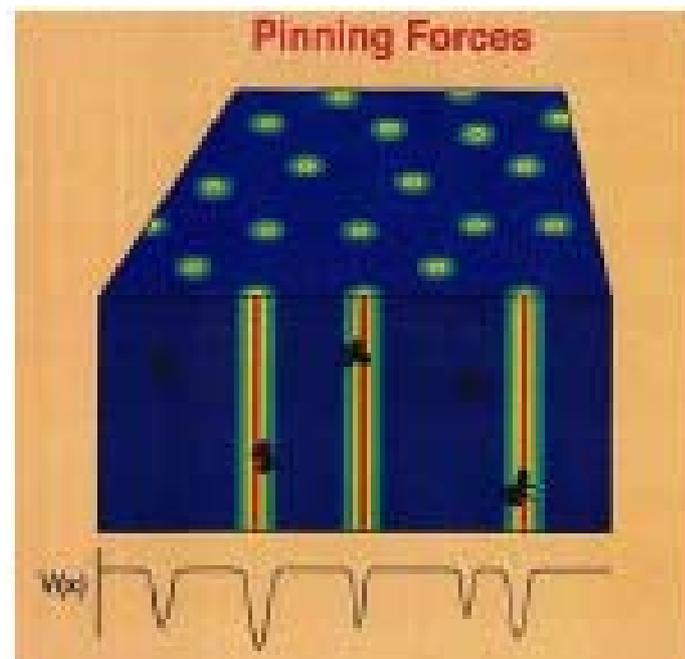


Fig.I.10 Ancrage des vortex.

I-8-Effet Josephson

L'effet Josephson [32] est l'un des effets remarquables de la supraconductivité. C'est un phénomène quantique macroscopique qui apparaît à très basse température dans certains **supraconducteurs**. Dans l'état supraconducteur, les électrons s'attirent deux à deux et forment des paires, appelées paires de Cooper. L'effet Josephson est associé au passage de ces paires, par effet tunnel, au travers d'une barrière isolante placée entre deux supraconducteurs, appelée jonction Josephson (Fig.I.11).

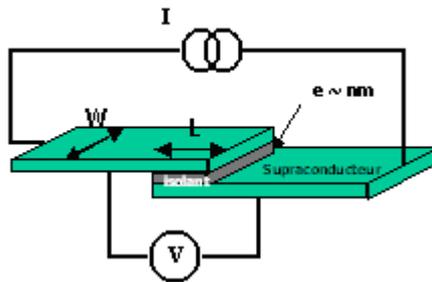


Fig.I.11 Schéma de la jonction Josephson.

I-9-La supraconductivité : est-elle applicable?

L'utilisation des supraconducteurs est limitée aux basses températures. Malgré cet obstacle, les matériaux supraconducteurs ont trouvé différentes applications dans beaucoup de domaines, allant de l'environnement jusqu'à l'imagerie médicale en passant par les transports ferroviaires, la microélectronique et bien d'autres domaines.

- Dans l'environnement, on utilise des particules magnétiques mélangées avec l'eau, à purifier, qui contient de la poussière. Ces particules vont s'attacher à la poussière et se séparent du milieu liquide grâce à des champs magnétiques générés par des supraconducteurs. De même, dans l'assainissement de l'air, cette opération va être opérée par précaution. Par exemple, on sait que le charbon contient des polluants, et comme tous ces constituants n'ont pas les mêmes propriétés magnétiques, on peut espérer les séparer par un aimant supraconducteur avant la combustion.
- Dans le transport, on trouve les trains à lévitation magnétique construits de sorte qu'il n'y ait aucun contact entre la partie mobile et la partie immobile du train. La ligne de transport est constituée de bobines supraconductrices qui repoussent les lignes de champ magnétiques des aimants présents sous le train. Malgré tous les avantages de ce dernier, les systèmes de refroidissement et d'alimentation causent encore des problèmes. Il existe présentement plusieurs lignes d'essai et de prototypes, cependant elles ne sont pas encore d'usage commercial.
- Les supraconducteurs sont également très utiles dans le domaine médical, où l'imagerie par résonance magnétique et le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) en sont de bons exemples. De très faibles champs magnétiques peuvent être détectés tels que ceux créés par l'activité cérébrale [24].
- La fabrication de composants microélectroniques à base de films minces de matériaux supraconducteurs connaît actuellement un très large succès.

II-1-Introduction

Les cuprates supraconducteurs se caractérisent par leur valeur de T_C très élevée, pouvant aller jusqu'à 150K. Dans le cas des supraconducteurs conventionnels BCS, la T_C dépasse difficilement quelques dizaines de K. Par contre, la supraconductivité est, ici aussi, régie par les paires de Cooper [33]. La longueur de cohérence ξ typique de l'extension d'une paire de Cooper est de l'ordre de quelques dizaines d'Å, c'est à dire 10 à 100 fois moins que dans les supraconducteurs classiques. Par contre, la longueur de London λ , caractéristique de la pénétration d'un champ magnétique dans le supraconducteur, est du même ordre de grandeur (0.1 à 1 μm) que dans le cas BCS.

Il existe dans les cuprates une forte anisotropie de ces propriétés, liée à la structure bidimensionnelle des plans. Enfin, ces supraconducteurs non conventionnels sont de type II, et leur champ critique H_{C2} (typiquement, jusqu'à 100 Tesla) est bien plus élevé que dans le cas BCS.

Dans un supraconducteur de type BCS, le paramètre d'ordre supraconducteur (le gap) possède une symétrie isotrope de type s, et il existe une relation universelle entre T_C et Δ :

$$2\Delta = 3.5k_B T_C. \text{ Dans les cuprates, la symétrie est anisotrope de type } d_{x^2-y^2} [34- 37].$$

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est jusqu'à présent le plus étudié des cuprates. C'est le premier dont la T_C ait dépassé la barrière symbolique de l'azote liquide ($T_c=92\text{K}$), et l'un des plus faciles à synthétiser. De plus, il est possible de contrôler son dopage par son oxydation.

II-2-Caractéristiques cristallographiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La structure des oxydes supraconducteurs fait partie de celles des pérovskites. Le nom "pérovskite" n'a pas de signification scientifique, il s'agit juste d'une étiquette pour une famille de structures dont la classe générique est représentée par SrTiO_3 . Ce nom vient d'ailleurs d'un village russe où les cristallographes ont découvert de nombreux oxydes avec une structure similaire [23].

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est parmi les oxydes supraconducteurs les plus intéressants. Il existe sous deux formes cristallines, une structure orthorhombique de groupe d'espace (Pmmm) avec $a=3.836 \text{ \AA}$, $b=3.879 \text{ \AA}$, $c=11.678 \text{ \AA}$; Et une structure quadratique (tétragonal) de groupe d'espace (P4/mmm) avec $a=3.857 \text{ \AA}$ et $c=11.819 \text{ \AA}$ (figure. II.2).

Le passage d'une structure à l'autre se produit lorsque la déficience en oxygène δ égale 0.6 [21]; donc l'existence de ces deux structures est régie par la concentration en oxygène qui détermine la quantité de lacunes dans le composé.

La comparaison entre la structure isolante $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et celle du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ montre que les ions de cuivre ont deux types d'environnement en oxygène :

- Soit ils sont au milieu de la base d'une pyramide tétragonale avec cinq oxygènes comme premiers voisins, la sixième place de l'octaèdre d'oxygène n'étant pas occupée. Les bases de ces pyramides forment les couches CuO_2 .
- Soit ils se trouvent sur un plan avec seulement quatre oxygènes comme premiers voisins. Il s'agit là des chaînes de Cu-O selon l'axe intitulé b. Suivant l'axe a, les emplacements des oxygènes entre les atomes de cuivre seront vacants. Les ions d'oxygène dans les chaînes Cu-O attirent des électrons fournis par les plans CuO_2 ,

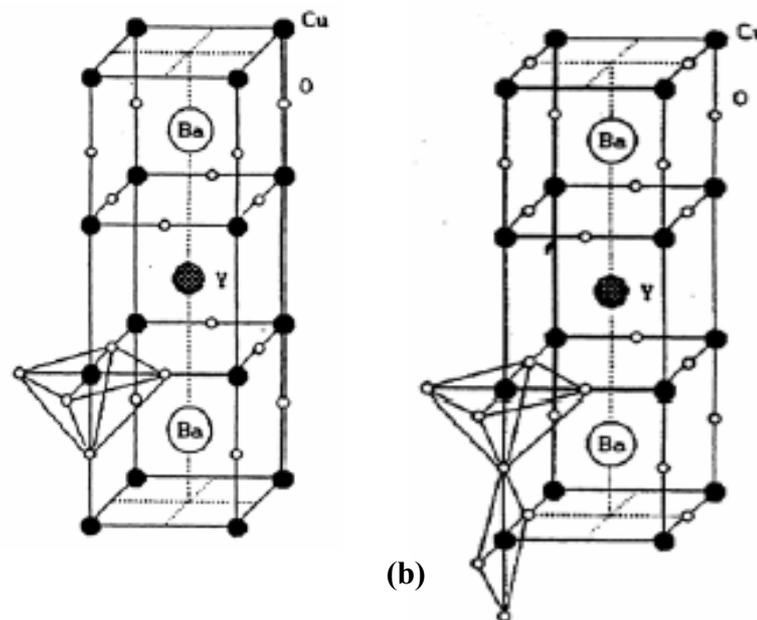


Fig.II.1 Schéma des structures des composés (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [38].

La maille du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ peut être schématiquement décrite par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe C (Figure.II.2) :

- Une couche CuO qui présente deux lacunes d'oxygène par rapport à la structure pérovskite normalement oxygénée.
- Une couche BaO .
- Une couche CuO_2 dans laquelle le cuivre $\text{Cu}(2)$ est entouré de cinq ions d'oxygène, c'est le plan supraconducteur.
- Une couche d'yttrium totalement lacunaire en oxygène.

Le reste de la structure est symétrique par rapport au plan d'yttrium [21].

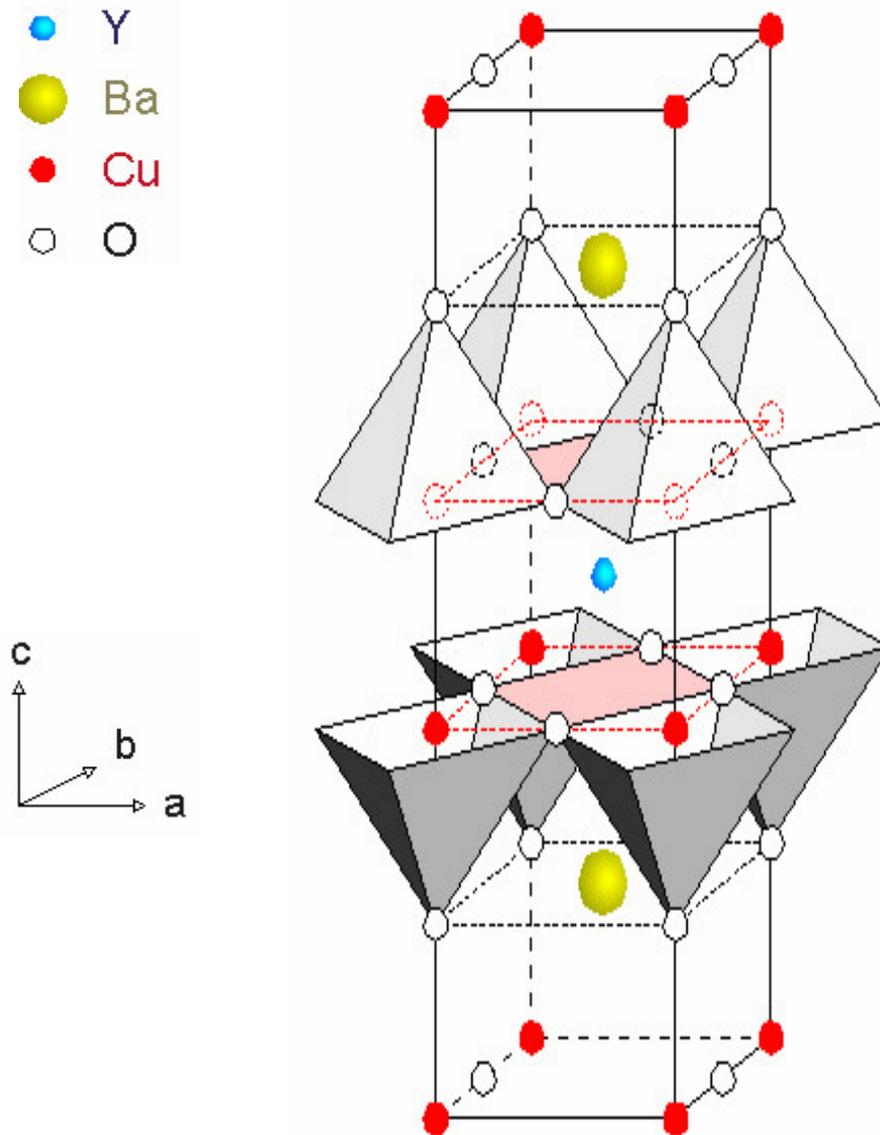


Fig.II.2 Représentation schématique de la maille de la phase supraconductrice YBa₂Cu₃O₇ [39].

II-3-les types de site cuivre

Une caractéristique commune à toutes les familles de cuprates est la présence de plans CuO_2 dans lesquels se déroulent la plupart des propriétés électroniques. La maille a une structure perovskite, en général tétragonale, avec dans certains composés une légère distorsion orthorhombique. La figure.II.3 montre les deux types de sites existant dans la famille de l'YBCO [40] :

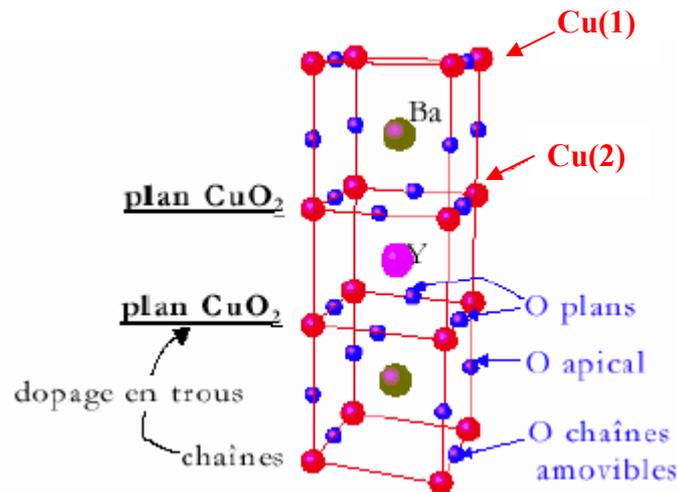


Fig.II.3 les différents sites de cuivre [40].

Les atomes de cuivre sont donc présents en deux sites cristallographiques de la maille:

- Le site des chaînes appelé Cu(1) entouré de quatre atomes d'oxygène(O) au maximum,
- Le site des plans CuO_2 appelé Cu(2) entouré de demi-octaèdre d'atomes O.

Parler de plans CuO_2 est justifié car les Cu des plans présentent une hybridation plus importante avec les O des plans (qui sont plus proches 1.9\AA) qu'avec les O de la couche BaO (à 2.4\AA). La grande diversité de structure des cuprates a permis d'étudier notamment le rôle du nombre de plans par maille. D'autres cuprates présentent deux plans par maille comme YBCO ou plus, c'est le cas de HBCO ($n=2$), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (de même pour Bi) alors que les cuprates LSCO ne sont constitués que d'un plan par maille. Bien que dans les familles Tl et Bi, la température critique augmente avec n , le nombre de plans CuO_2 par maille, l'essentiel des propriétés physiques des cuprates sont caractéristiques d'un seul plan. Cette structure bidimensionnelle entraîne des propriétés électroniques fortement anisotropes. Par exemple, la résistivité mesurée dans les plans CuO_2 est 10^2 à 10^5 fois plus faible (suivant les familles de

cuprates) que celle mesurée dans la direction perpendiculaire aux plans [40]. La figure.II.4 schématise le mécanisme du transfert de charges entre les ions d'oxygène O^{2-} des chaînes Cu-O et les plans CuO_2 qui représentent les réservoirs de charges.

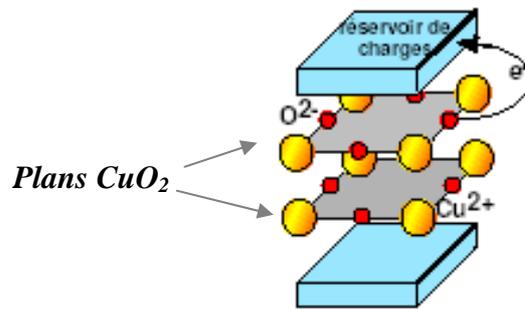


Fig.II.4 Transfert des charges entre les ions O^{2-} et les réservoirs de charge [41].

On peut citer quelques propriétés des plans Cu_2O comme suit [42] :

- Par leur valence $3d^9$ et leur environnement cristallographique dans un octaèdre d'oxygène, les ions de transition Cu^{2+} possèdent un trou unique sur un orbital d de type $x_2 - y_2$. La répulsion coulombienne U_d sur cette orbitale est très élevée. La faible valeur du spin $1/2$ de l'ion Cu^{2+} renforce les effets de fluctuations quantiques de spin.
- Il existe une très forte covalence entre les ions Cu^{2+} et les ions O^{2-} . Celle-ci est liée à la géométrie de ces plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.8\AA seulement) et au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène ϵ_p et du cuivre ϵ_d sont les plus proches parmi les ions de transition. Cette covalence correspond ici à l'hybridation entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du cuivre et l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu.
- La présence d'une structure bidimensionnelle renforce les effets quantiques également.

II-4-l'effet de la stœchiométrie d'oxygène

II-4-1-Sur la température critique

Les propriétés des cuprates dont fait partie YBCO sont très sensibles à leur teneur en oxygène. Lorsque la concentration en oxygène d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est inférieure à environ 6,4 ($\delta= 0$ à 0.64), il ne présente plus de supraconductivité quelque soit la température (Figure.II.5) [14].

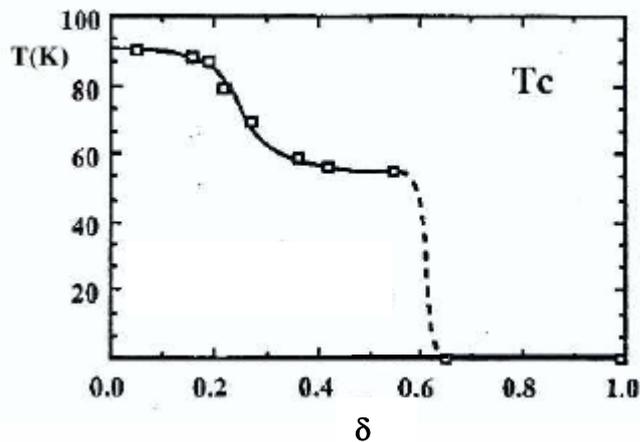


Fig.II.5 L'effet de la déficience en oxygène sur la T_c [43].

Sur la figure.II.6 est représentée la variation de la température critique en fonction de la teneur oxygène y des échantillons dopés au zinc $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x= 0, 0.01, 0.02$ et 0.05 . Cette figure montre l'existence d'un palier jusqu'à la valeur de $x= 0.02$, et les courbes de la température critique semble se décaler vers les basses températures avec l'augmentation du taux de substitution [44].

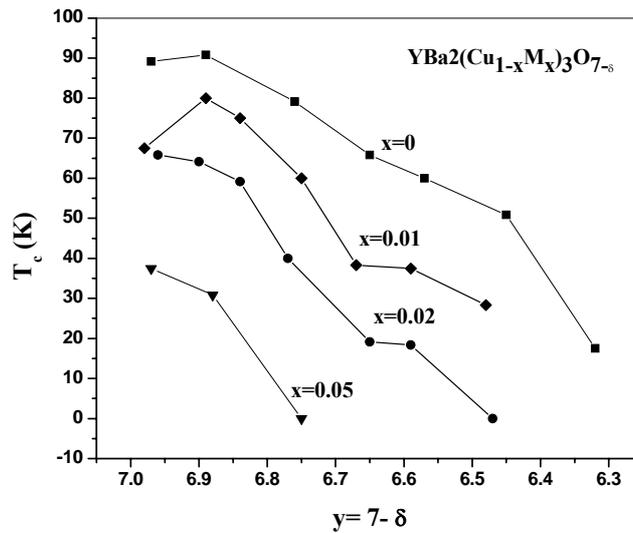


Fig.II.6 L'effet de la déficience en oxygène sur la température critique T_c des échantillons dopés au zinc $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ [44].

II-4-2-Sur les paramètres de maille

La déficience en oxygène modifie la structure cristalline de l'YBCO. Lorsque la concentration d'oxygène est égale à 6 ($x = 1$), la structure cristalline de l'YBCO est tétragonale et les axes a et b sont égaux [14]. Par contre, l'axe c est beaucoup plus grand (Figure II.7). En augmentant graduellement la concentration d'oxygène, une différence de longueur apparaît entre les axes a et b et s'accroît. La structure cristalline se transforme progressivement en une phase orthorhombique qui est la phase cristalline pour laquelle YBCO est supraconducteur. La figure.II.1 montre que les oxygènes supplémentaires dans la phase orthorhombique se fixent sur les chaînes de cuivre-oxygène Cu-O. La phase tétragonale et la phase orthorhombique font partie de la phase 123 de YBCO (1, 2 et 3 représentent les concentrations respectivement de Y, Ba et Cu).

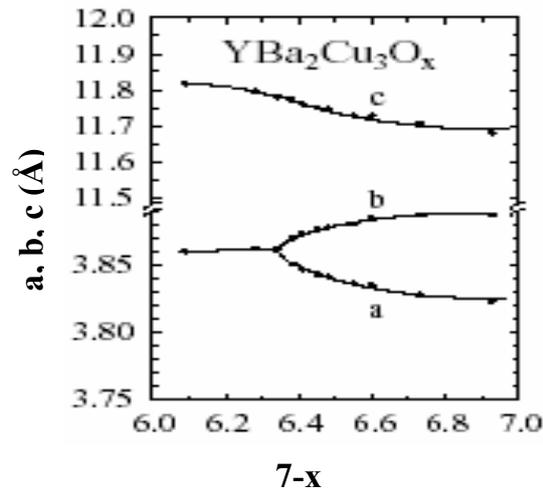


Fig.II.7 L'effet de la déficience en oxygène sur la T_c [45].

II-5-La substitution

La substitution peut se réaliser sur les différents sites des cations de l' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, mais, seule la substitution en site cuivre affecte d'une façon significative les propriétés supraconductrices de ce composé. Donc, les rayons des éléments utilisés doivent être de la même taille que ceux de cuivre, de la sorte ils auront la possibilité de former des coordinations de type: octaédrique, pyramidal ou en plan carré [46].

II-5-1-Le diagramme de phase

L'effet expérimental du dopage en trous sur les propriétés des cuprates est reporté sur le diagramme de phase en fonction du nombre de trous dopés (Figure.II.8). Ce diagramme est un générique de l'ensemble des cuprates supraconducteurs. En l'absence de dopage, le composé est un isolant de Mott, donc il est antiferromagnétique en dessous de la température T_N , dite température de Néel [42].

L'introduction de trous provoque :

- La disparition progressive de l'antiferromagnétisme.
- Puis l'apparition d'une phase intermédiaire désordonnée de type verre de spin en dessous de la température critique T_C , et au dessus de T_C , il est métallique.

Enfin, pour un taux de porteurs de l'ordre de 0.05 par plan, le composé devient supraconducteur, en ce sens que sa résistivité dans les plans décroît quand la température décroît, et a une valeur relativement faible comparé aux semi-conducteurs et aux isolants.

La température critique T_C augmente jusqu'à une valeur optimale, pour un dopage de l'ordre de 0.2, dans la phase dite sous-dopée, puis décroît au-delà dans la phase surdopée. Au-delà d'un dopage de l'ordre de 0.3, le composé n'est plus supraconducteur.

Enfin, une autre ligne, dite de pseudogap, définit une échelle de température T^* dans la zone sous-dopée qui signale l'apparition d'un gel progressif dans les propriétés de basse énergie du système. Cette ligne est distincte des autres car elle ne représente pas une vraie transition de phase, et en particulier aucun pic dans la chaleur spécifique. Il est remarquable qu'une modification aussi faible que 0.05 à 0.15 porteurs de charges supplémentaires par plan transforme un isolant antiferromagnétique en un supraconducteur qui présente la T_C la plus élevée connue à ce jour. De plus, il est également très significatif que ce diagramme de phase soit générique de toutes les familles de cuprates, à part quelques spécificités.

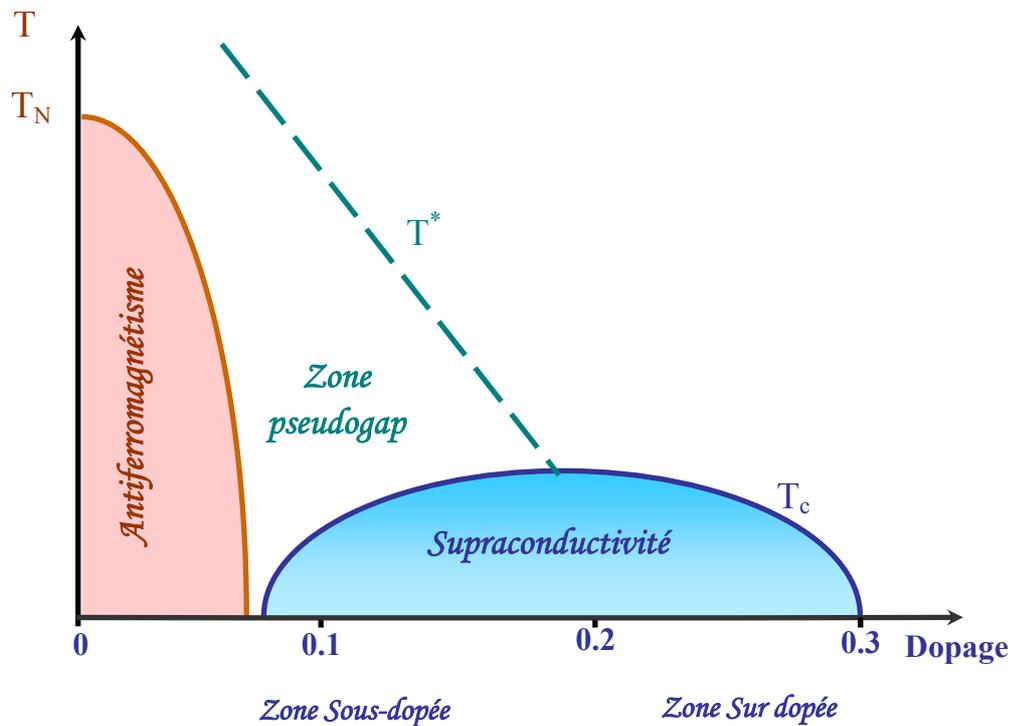


Fig.II.8 Diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2 .

II-5-1-1-Région antiferromagnétique

Les états parents sont les états isolants antiferromagnétiques, au-dessous de la température de Néel T_N . Les propriétés magnétiques proviennent des électrons "d" situés sur les atomes de cuivre des plans CuO_2 . La bande "d" des atomes de cuivre est séparée en plusieurs niveaux d'énergie sous l'influence du champ cristallin (Figure.II.9 (a)). Le cuivre se trouve dans l'état Cu^{2+} ($3d^9$) avec un électron célibataire de spin 1/2 (un trou par site) pour lequel la structure de bande prédit une bande à moitié remplie et des propriétés métalliques. Dû à la forte répulsion coulombienne $U(=U_d)$, la bande $d_{x^2-y^2}$ est séparée en deux niveaux de Hubbard, le niveau bas occupé par l'électron célibataire et le niveau haut occupé par le trou (Figure.II.9(b)). La bande p de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard, avec un gap d'énergie Δ . Les trous restent localisés sur les sites du cuivre et les cuprates montrent un comportement isolant. Les moments magnétiques s'alignent antiferromagnétiquement via un mécanisme de super échange d'Anderson [47].

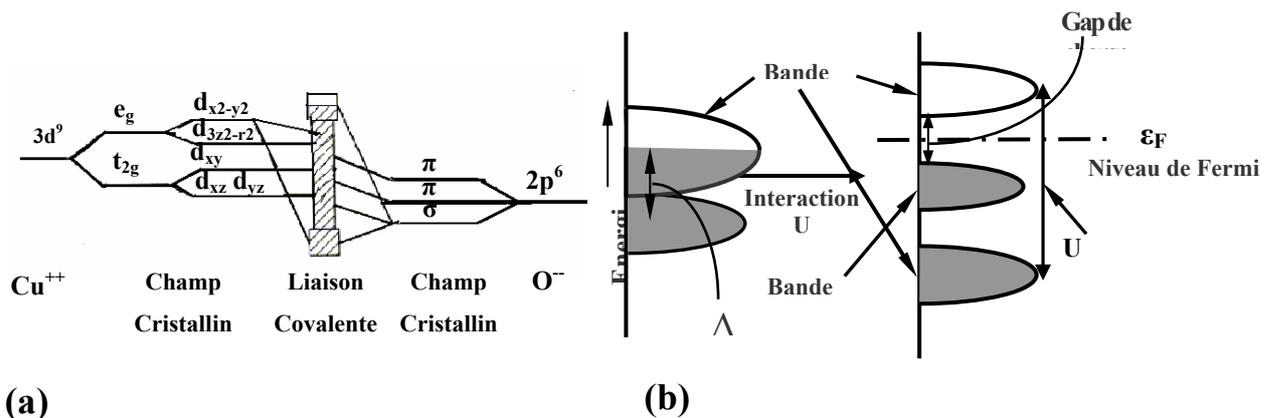


Fig.II.9 (a) Les niveaux d'énergie électronique d'un plan CuO_2 , (b) Diagramme schématique d'énergie d'une bande à transfert de charges [47].

II-5-1-2-Région supraconductrice

Elle est divisée en deux parties.

- Dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, toutes les propriétés physiques des plans CuO_2 sont anormales: la température critique T_c augmente avec le dopage jusqu'à une valeur maximale dite dopage optimal, la linéarité de la résistivité et la dépendance en $1/T$ de l'effet Hall montrent que le transport est non usuel. Le

magnétisme est marqué par la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les densités des spins sur les sites cuivre avec une réminiscence de la phase antiferromagnétique.

- Dans la partie sur-dopée, les études expérimentales sont très incomplètes dans l'état actuel des connaissances par rapport aux régimes sous dopés, et les observations qui peuvent être relevés sont: la résistivité des plans CuO_2 semble tendre vers un comportement en carré de la température, comme dans un métal [9]. T_c décroît quand le dopage augmente jusqu'à disparition de la supraconductivité. Les mesures de photoémission montrent l'existence d'une surface de Fermi; L'anisotropie est réduite; La susceptibilité statique retrouve un comportement plutôt constant comme dans un métal.

II-5-2-L'effet des substitutions dans les cuprates

Substituer des atomes d'un cristal par des atomes étrangers est un outil très utilisé en physique des solides pour sonder les propriétés électroniques du composé pur. Ce que nous appelons ici impureté est un atome étranger de charge et/ou de spin différent de ceux des atomes de la matrice ou bien une lacune dans le cristal.

Les impuretés auxquelles nous nous intéressons dans les cuprates sont des atomes substitués en site Cu des plans CuO_2 . Leur présence modifie les propriétés électroniques locales des plans CuO_2 , de manière tout à fait différente de ce qui est observé dans les métaux conventionnels. Mais, c'est dans le régime sous-dopé que les anomalies sont le plus prononcées.

II-5-2-1- L'effet des substitutions sur la température critique T_c

Dés les premières expériences sur l'YBCO, les substitutions en site Cu semblent pouvoir être classées en deux catégories [9].

- Une première famille regroupe les substitutions au Fe, Co, Ga et Al qui se substituent en site des chaînes Cu-O et réduisent faiblement la T_c ;
- Une seconde famille regroupe Zn et Ni qui se substituent en site des plans CuO_2 et réduisent fortement la T_c .

Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaîne LSCO et BSCCO, où tous les substituants se placent sur les plans et réduisent fortement la T_c . Ces expériences confirment le rôle essentiel des plans CuO_2 dans la supraconduction.

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. De plus, les anomalies observées par l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques constituent un autre outil pour révéler la spécificité des cuprates.

En particulier, le Zn non magnétique (bande $3d^{10}$ pleine) détruit 2 à 3 fois plus la T_c que le Ni magnétique. Dans les supraconducteurs classiques, on s'attendrait à l'inverse: une impureté non magnétique a peu d'effet sur la T_c alors qu'une impureté magnétique détruit fortement la T_c par brisure des paires de Cooper [48-50]. Cette observation montre là une autre spécificité des cuprates par rapport aux supraconducteurs de type BCS, à laquelle on se rattache pour expliquer la valeur anormalement élevée de la T_c .

II-5-2-2- L'effet des substitutions sur la résistivité électrique

Dans les cuprates, la présence d'impuretés non magnétiques substituées en site Cu des plans CuO_2 donne lieu à un terme de résistivité résiduelle $\rho_{\text{rés}}$ proportionnel au nombre de défauts, et indépendant de la température [51]. Cette valeur de $\rho_{\text{rés}}$ ne peut être évaluée dans la limite des températures nulles à cause de la supraconductivité, elle est déterminée juste au-dessus de T_c [40].

II-5-2-3-L'effet des substitutions sur la longueur de pénétration

Les impuretés ont aussi pour effet d'augmenter la longueur de pénétration supraconductrice. Sa dépendance en température évolue vers un comportement en T^2 , ce qui a longtemps masqué la dépendance linéaire en température caractéristique du paramètre d'ordre de symétrie \mathbf{d} [52]. En présence d'un réseau de vortex, cette longueur décrit comment le champ magnétique diminue entre les vortex. Sa valeur est donc déterminante pour la distribution des champs dans le réseau de vortex [53].

Par ailleurs, cette longueur de pénétration augmente quand la concentration d'impuretés augmente. Plusieurs interprétations de cette observation ont été proposées. A première vue, cette augmentation de la longueur de pénétration traduit une diminution du libre parcours moyen des électrons, comme c'est le cas dans les supraconducteurs conventionnels. Mais la longueur de cohérence supraconductrice ξ_{supra} dans les cuprates, qui est d'environ 15\AA , est de deux ordres de grandeur inférieure à celle des supraconducteurs conventionnels. Par conséquent, le libre parcours moyen des électrons dans l'état normal reste grand devant ξ_{supra} , et ce même en présence d'impuretés: les cuprates sont donc des supraconducteurs "purs". Ainsi, l'augmentation de λ ne peut s'expliquer uniquement par le caractère, de plus en plus, diffusif des électrons en présence d'impuretés, et on a $\lambda^2 = m^*c^2 / (4\pi n_s e^2)$ où m^* est la masse effective et n_s la densité des paires de Cooper.

II-5-3-L'effet des substitutions sur la phase Y123

II-5-3-1-Substitution dans les sites d'Yttrium et Baryum

L'addition des autres éléments à l'YBCO a été effectuée pour deux raisons :

- Faire varier les propriétés de ce type d'échantillon et réunir le plus d'information sur les mécanismes régissant la supraconductivité.
- Améliorer les caractéristiques physiques de ces composés, telles que la densité, la texturation et la ductilité.

Sur le site Yttrium, la substitution par les éléments du type terres rares [54-59], n'affecte pas vraiment la température critique; leur structure cristalline demeurant invariante [60], il a été relevé que les sites Yttrium sont isolés de la région supraconductrice dans ce matériau.

Par contre la substitution du Lanthane, dans le site Ba conduit à une diminution très rapide de la T_C . Par exemple, la supraconductivité disparaît dans le composé $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ pour une teneur $x \geq 0.04$ de La [61,62]. Cet effet est attribué, soit à la compensation de charge par l'électron donné au Lanthane (par la réduction de la valence de Cu), soit par l'augmentation de la teneur en oxygène [63].

Des études plus poussées sur la substitution dans les sites Y et Ba, par les terres rares Nd, Sm, Eu, Gd et Dy, indiquent qu'il y a une grande diminution de la T_C dans le composé de type $\text{RBa}_{2-x}\text{R}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$, avec une disparition totale de la supraconductivité pour $x = 0.05$ [63]

II-5-3-2-Substitution dans le cuivre

Les métaux de transition ont été fréquemment utilisés pour améliorer les caractéristiques de l'YBCO, et bien que leur substitution dans les sites Cu, a des effets négatifs sur la supraconductivité, beaucoup de chercheurs [64] ont étudiés l'effet du dopage par un grand nombre des métaux de transition. Pour les éléments (Zr, Ta, Ti, Pr, Rh et RE), les propriétés supraconductrices d'YBCO ne sont pas beaucoup affectés, puisque il n'y a pas d'incorporation du dopant dans la maille, mais pour les éléments tels que Nb, Ni, Fe, Co, Pd et Ru, La T_c est fortement réduite en raison de l'incorporation du dopant dans la maille.

En ce qui concerne le zinc, objet de notre étude, Il a été relevé que la valeur maximale de la limite de solubilité de cet élément dans $YBa_2(Cu_{3-x}Zn_x)O_7$ est de l'ordre de 0.1 [65-71]. Mais bien que cette valeur est plus basse chez certains auteurs [72] et plus grande pour d'autres [73], presque tous s'accordent à croire en fin de compte que, quelque soit la concentration de zinc, la structure est orthorhombique, et même que la teneur en oxygène reste constante [74,75] ou diminue légèrement [67,72]. Globalement, la T_c diminue à cause de la substitution par le zinc de 10 à 13K/at%Zn [72,73].

De nombreuses références bibliographiques font état de la préférence du zinc à occuper le site Cu(2) [71,73,75,76], ou les deux sites [68,72], alors que Jayaram et al [77] ont trouvé que le zinc occupe le site Cu(1) pour les petites concentration en Zn et le site Cu(2) pour des quantités relativement plus importantes de cet élément.

III-1-Elaboration des céramiques

La méthode la plus communément utilisée pour préparer les céramiques supraconductrices à haute température critique (SHTC) est le procédé conventionnel de la réaction à l'état solide, même si dernièrement d'autres techniques ont été largement développées.

La première étape consiste à rassembler les produits de départ nécessaires à l'élaboration de la céramique. Généralement, ils se présentent sous la forme de poudres et sont soit constitués d'oxydes ou de carbonates. Ces poudres sont mélangées afin de disperser les agglomérats de grains qui s'y trouvent. Ensuite nous procédons à la calcination, opération qui consiste à faire subir au mélange, un cycle thermique au cours duquel les différents produits vont réagir pour former la phase recherchée. Après une nouvelle opération de mélange et de broyage, nous terminons par la mise en forme des pastilles au moyen d'un moule et d'une presse. Le disque obtenu a quelques millimètres d'épaisseur et un diamètre variant selon le moule utilisé. Enfin, la dernière étape consiste à fritter les échantillons obtenus. Dans le cas présent, il s'agit de céramiques du type supraconductrice YBaCuO, non dopée et dopé au zinc. La figure III.1 [78], ci-dessous représentée, résume le procédé d'élaboration de la céramique.

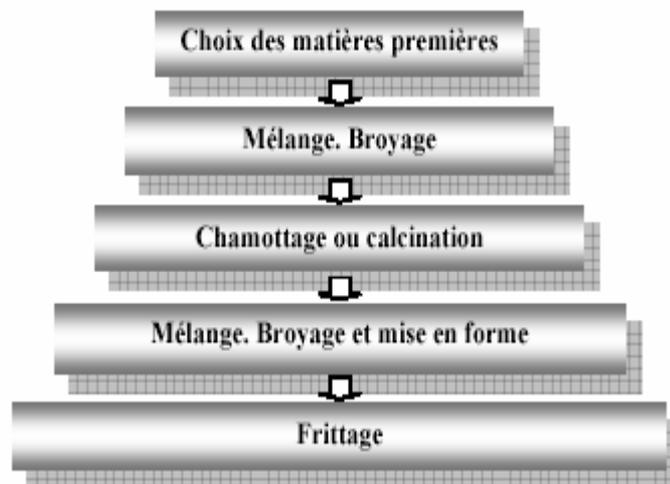


Fig.III.1 Principales étapes de la fabrication d'une céramique [79]

III-1-1-Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs.

Les poudres sont ensuite pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation régissant la réaction à l'état solide [79].

III-1-2-Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie ; le matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Dans le cas des mélanges d'oxydes et de carbonates, l'atmosphère utilisée est enrichie en O₂ pour obtenir des matériaux isolants électriques exempts de lacunes d'oxygène. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement un peu de vapeur d'eau [80].

La calcination se fait dans des fours à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement et qui sont : la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique de maintien, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [81].

III-1-3-Mise en forme et frittage

La poudre ainsi obtenue est mise sous forme de pastilles par pressage uniaxial. Les pastilles sont pressées sous 1 tonne/cm² durant une minute dans un moule en acier. Un liant peut être ajouté, au besoin, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme; il est en général incorporé dans le broyeur en fin d'opération, en petite quantité et sa combustion entraîne une certaine porosité. Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelé frittage afin d'obtenir des céramiques denses pour nombre d'applications.

Le frittage consiste en la consolidation et la densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques en sont profondément modifiées au cours du frittage tendant à répondre finalement aux besoins finals attendus.

Toutes les variables reliées à la microstructure telles que la présence des pores, la nature des phases secondaires, leur répartition et la taille des grains ont une influence plus ou moins

grande sur les propriétés du composé. L'effet de la porosité est généralement plus prononcé que l'effet d'une seconde phase ou de celui de la taille de grain, car appliquée à un pore, la propriété en question est nulle ou très faible (par exemple conductivité thermique ou élasticité) [82].

III-2 Diagramme de phase

Le diagramme de phase ternaire du système Y_2O_3 -BaO(BaCO₃)-CuO est représenté sur la figure.III.2. Ce diagramme permet de connaître les conditions de stabilisation de la phase cherchée et montre la localisation des autres phases possibles [83].

Roth et al [84] ont été parmi les premiers à déterminer le diagramme de phase du système BaO(BaCO₃)-1/2Y₂O₃-CuO à 950°C, comme indiqué dans la référence citée en dessus. Pour le système binaire 1/2Y₂O₃-BaO, quatre phases ont été observées. Dans le système 1/2Y₂O₃-CuO, seule existe la phase Y₂Cu₃O₅. En ce qui concerne le système ternaire Y₂O₃-BaO(BaCO₃)-CuO nous relevons la présence d'au moins deux oxydes : YBa₂Cu₃O_{6+δ} (1 : 2 :3) et la phase impureté Y₂BaCuO₅ (2:1 :1) appelée "phase verte". On sait par ailleurs que la phase YBa₂Cu₃O_{6+δ} révèle une transition de phase dépendant de la teneur en oxygène [85,86].

La réaction à haute température critique de CO₂ avec YBa₂Cu₃O_{6+δ} conduit à BaCO₃ et les oxydes de cuivres et d'Yttrium [87].

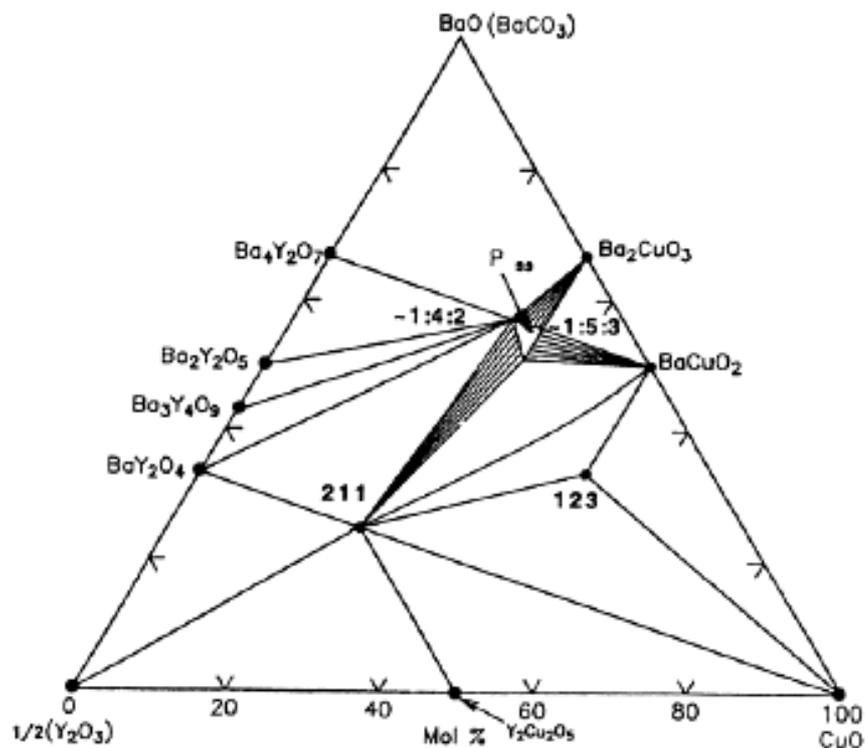
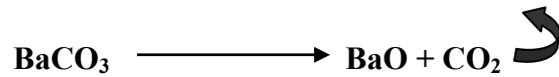


Fig.III.2 Diagramme de phase du système Y₂O₃-BaO-CuO[83].

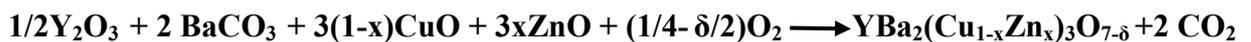
L'obtention de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à partir des composés Y_2O_3 , BaCO_3 et CuO , peut être expliquée de la manière suivante :



L'oxyde BaO obtenu permet de former avec Y_2O_3 et CuO les phases intermédiaires BaCuO_2 et $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$; la combinaison de ces phases conduit à la formation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

III-3-Notre procédure

Tout d'abord, les oxydes (Y_2O_3 , CuO et ZnO) et le carbonate (BaCO_3), sous forme de poudre, sont pesées selon la stœchiométrie du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, grâce à quoi les échantillons sont préparés suivant la réaction à l'état solide ci-dessous indiquée (Les concentrations atomiques de zinc ont été fixées comme suit: $x = 0.0, 0.01, 0.02, 0.03$ et 0.04) :



Donc, au final, nous aurons cinq mélanges. Chaque mélange subit un broyage dans un mortier en agate jusqu'à ce qu'il devient homogène, ce après quoi, il sera placé dans un creuset en alumine. Introduit dans un four, notre mélange va subir un traitement thermique à 940°C à l'air pendant **24** heures, avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et une vitesse de refroidissement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, comme indiqué sur le diagramme (figure.III.3) :

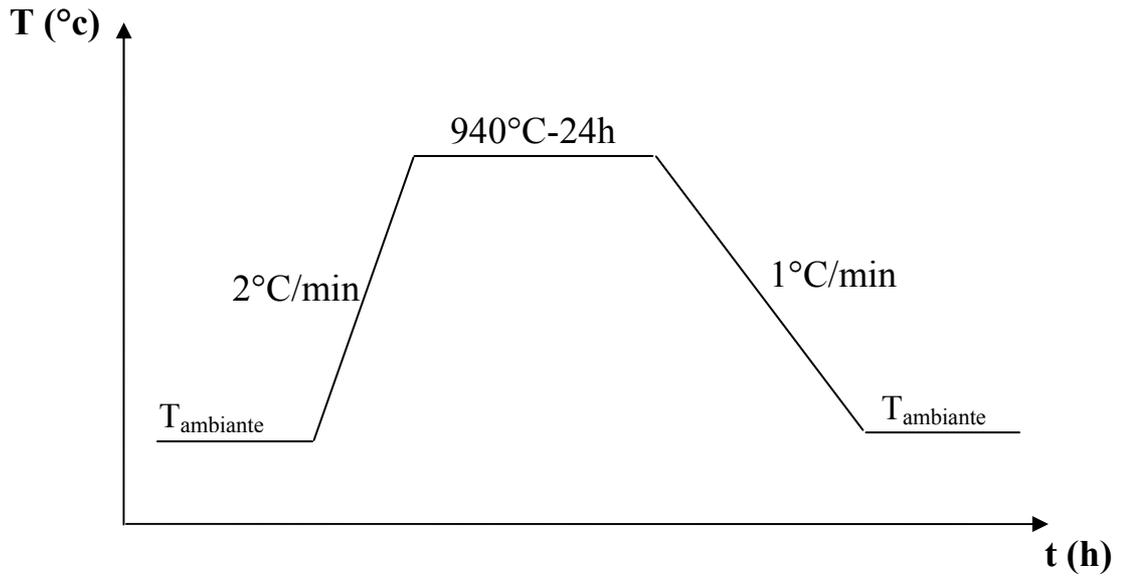


Fig.III.3 Cycle thermique de la calcination à l'air.

Après la calcination, nous obtenons des poudres noires très brillantes, qui vont être broyées à nouveau et mises en pastille sous une pression de $1 \text{ tonnes}/\text{cm}^2$ avant le deuxième traitement, appelé frittage. Ce dernier est effectué à une température de 940°C pendant 24h avec des vitesses de chauffage et de refroidissement égales à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

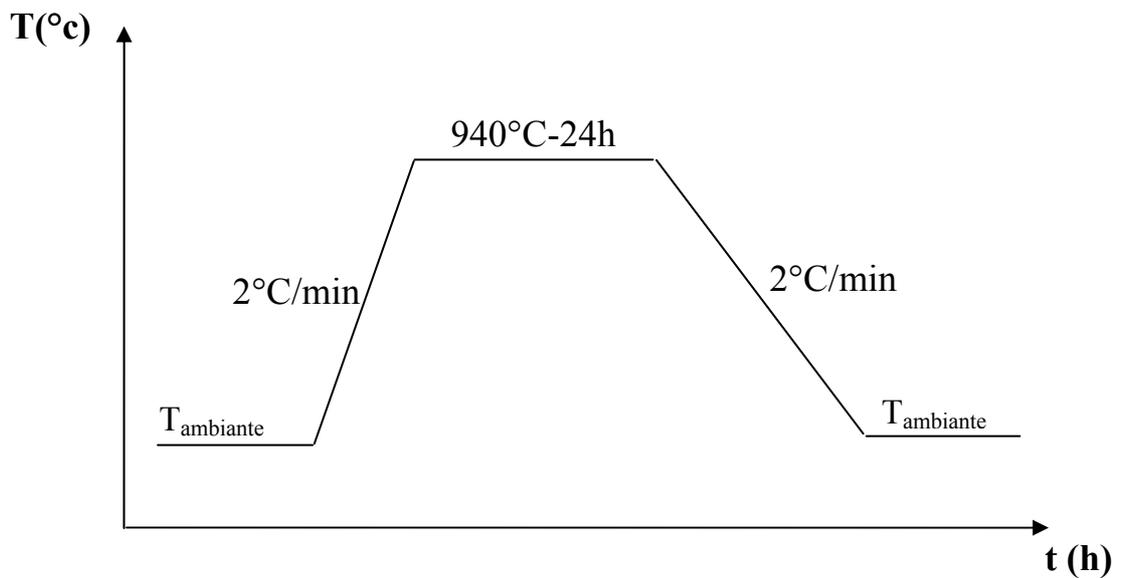


Fig.III.4 Cycle thermique du frittage à l'air.

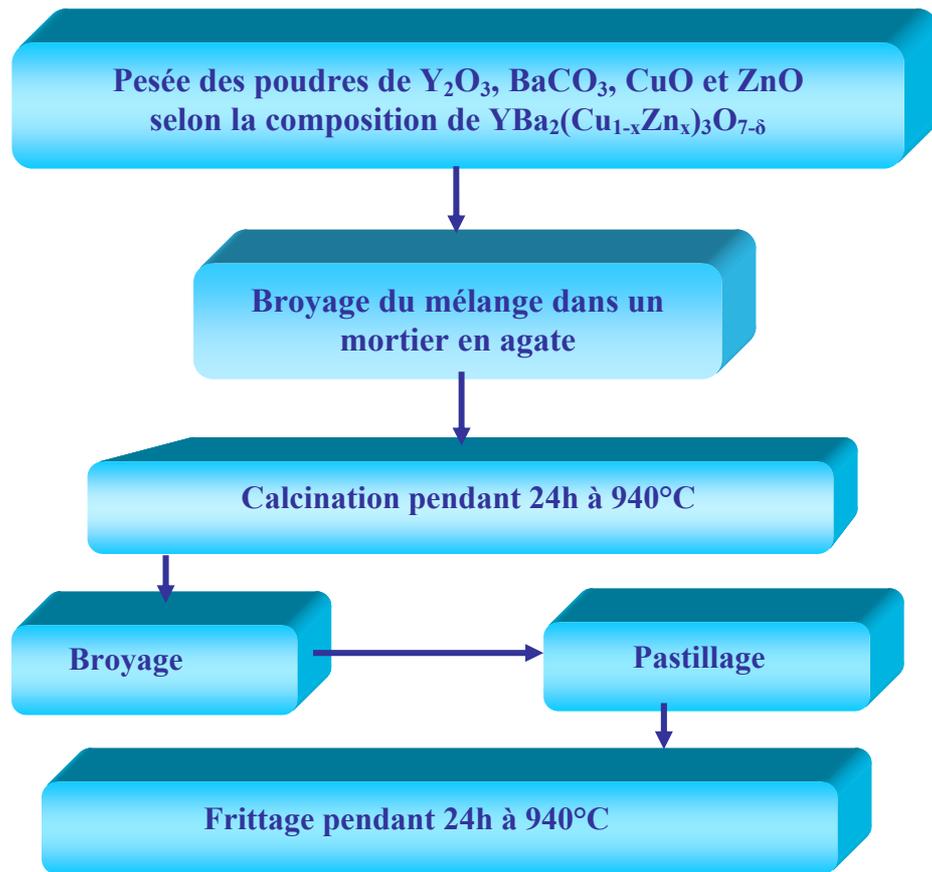


Fig.III.5 Etapes de synthèse de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{7-\delta}$

III-4-Techniques expérimentales

Les échantillons sont caractérisés essentiellement par les techniques de diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, le microscope électronique à balayage (MEB) pour examiner la microstructure, l'analyse thermique différentielle (ATD) pour déterminer les températures de formation des phases et la méthode des quatre points pour mesurer la résistivité électrique. Chacune de ces techniques est décrite en détaille dans les paragraphes qui vont suivre.

III-4-1-La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est largement utilisée pour analyser la croissance de films minces, les phases présentes dans des poudres ou les matériaux massifs. Les plans cristallins du matériau irradié par le rayonnement X sous un angle d'incidence θ vont diffracter suivant la loi de Bragg [88]:

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

Où d est la distance inter réticulaire et λ représente la longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractomètre utilisé est du type Siemens D8-Advance automatisé et dont le rayonnement X est la raie caractéristique K_{α} du cuivre. Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident, la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ où est placé un détecteur de rayons X qui permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de bragg. Le résultat se présente sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée est enregistrée en fonction de la position angulaire. Le schéma de principe du montage est donné ci-dessous:

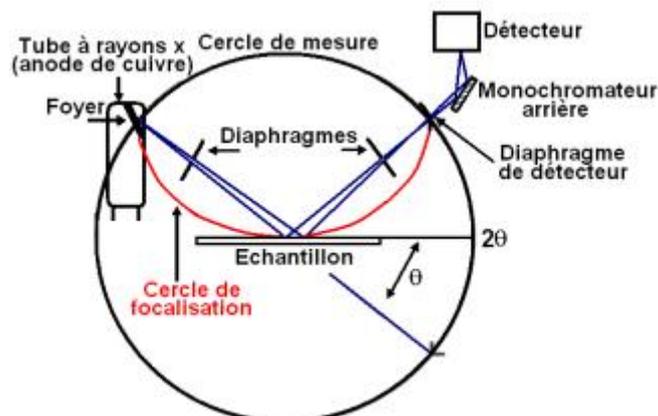


Fig.III.6 Schéma du principe du montage

En comparant le diagramme de diffraction X, obtenu expérimentalement, au fichier ASTM, il est tout à fait possible d'indexer chaque famille de plans cristallins qui diffractent.

Afin d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre de poudre, nous avons utilisé le logiciel **CELREF** dont le programme permet de choisir automatiquement les raies et les indices de Miller correspondant. Il est capable, entre autre, de traiter un certain nombre de formats d'entrée: Philips, Brücker, Rietveld, PCI, etc. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et, éventuellement, le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës, puis après affinement et simulation du diagramme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté a été levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation [89].

III-4-2-La microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran.

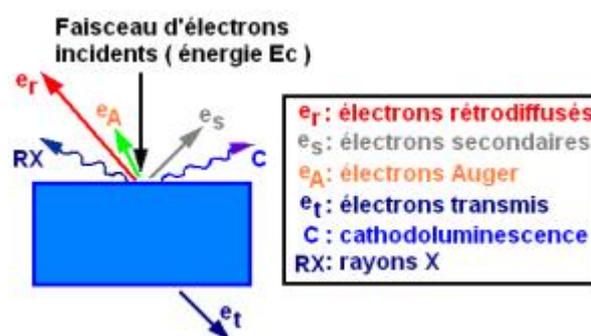


Fig.III.7 Interaction électron-matière.

L'information reçue des électrons secondaires rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'étude des émissions X permet l'analyse chimique de l'échantillon. La figure.III.7 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière.

Cette technique, très utilisée, est rapide et non destructive surtout si la surface de l'échantillon à analyser est conductrice. Si cette surface ne l'est pas suffisamment, il devient nécessaire de la métalliser en la recouvrant d'un film conducteur très mince, par exemple, en or de l'ordre de 30nm environ. Cette métallisation permet ainsi l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique [90].

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de marque Philips XL30 avec un voltage d'accélération variant de 25 à 30KV et possédant un agrandissement de l'ordre de 1400 à 4000 fois plus. Afin d'obtenir la meilleure résolution possible, nous avons utilisé un tilt de 0°

III-4-3-la résistivité électrique

Les mesures de résistivité en fonction de la température permettent de déduire un paramètre important des matériaux supraconducteurs : la température critique qui caractérise la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. La technique la plus utilisée est celle des quatre points ou quatre fils : deux fils pour le courant qui traverse l'échantillon et deux fils pour la mesure de la tension entre deux points sur le parcours du courant [90].

-Préparation des contacts

La préparation des échantillons pour la mesure de la résistivité nécessite d'effectuer les étapes suivantes :

- Découper l'échantillon sous forme de parallélépipède.
- Préparer les quatre pistes fines, deux sur la surface supérieure et deux sur les côtes.
- Déposer de la laque d'argent sur les quatre pistes.
- Recuire thermiquement l'échantillons (chauffage à 900°C pendant une demi heure) afin de permettre à la laque d'argent de diffuser en surface.
- Coller (avec la laque d'argent) les quatre fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

La résistivité électrique est calculée par la relation suivante :

$$\rho = R * \frac{S}{l} \quad \text{avec} \quad R = \frac{V}{I}$$

où I est l'intensité du courant électrique qui traverse l'échantillon de section S, V est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de l (Figure.III.8).

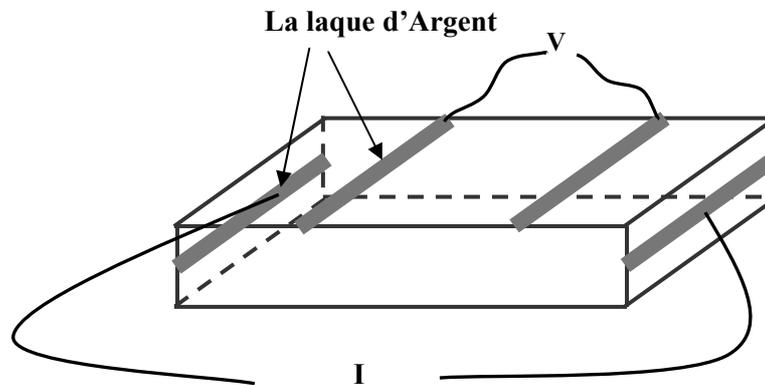


Fig.III.8 Représentation schématique de la mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

III-4-4-Analyse thermique différentielle

Le dispositif de l'analyse thermique différentielle comporte essentiellement (fig.III.9):

- Un four programmable avec deux creusets : le premier R pour y mettre l'échantillon et le second S pour y mettre l'étalon.
- Un thermocouple différentiel pour mesurer la différence de température correspondant à l'échantillon et au témoin respectivement.
- Un thermocouple pour mesurer la température du four.
- Un amplificateur du signal ATD.
- Un enregistreur.

Le thermocouple différentiel qui permet de mesurer $\Delta T = T_e - T_s$ est formé par deux thermocouples simples montés en opposition. La liaison entre S et R est réalisée par un fil de platine et les deux autres branches du couple par un fil de platine rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température, aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du thermocouple, le signal ATD correspondant sera donc nul. Par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température sera différente de celle de l'étalon. Ce gradient de température fait apparaître une force électromotrice dont on peut mesurer la valeur aux bornes

du couple différentiel.

Les extrémités du couple différentiel sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement, après amplification des tensions, la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon et l'étalon en fonction de la température. Dans le cas de plusieurs types de transformation ; la température de l'échantillon demeure constante au cours de la transformation (transformation de phase, transformation allotropique...). L'écart $T_e - T_s$ sera donc négatif ce qui se traduit par un pic orienté vers le bas du thermogramme. Si, à l'inverse, l'échantillon est le siège d'une réaction chimique (par exemple) exothermique sa température va augmenter plus vite que celle de l'étalon. L'écart $\Delta T = T_e - T_s$ sera alors positif, ce qui donne lieu à un pic orienté vers le haut du thermogramme [91].

III-4-5-Mesure de densité relative

Pour déterminer la densité des échantillons, nous avons mesurés leur épaisseur et leur diamètre à l'aide d'un palmer micrométrique. Une fois le calcul du volume réalisé, on pèse la masse dans une balance de précision 10^{-4} g. La densité relative selon la relation :

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 \quad \text{tel que : } \rho_{th} = 6.38 \text{ g / cm}^3$$

Ce chapitre renferme les résultats de l'analyse expérimentale obtenus par différentes techniques de caractérisation, en l'occurrence, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique différentielle (ATD), et les mesures de résistivité électrique en fonction de la température.

IV-1-Analyse par diffraction des Rayons X (DRX)

Le but de cette technique d'analyse est :

- D'identifier les différentes phases et déterminer leur structure cristalline après chaque étape d'élaboration;
- De mettre en évidence l'effet d'ajout de dopant (zinc) sur la présence des phases parasites ;
- De suivre l'évolution des paramètres de maille.

IV-1-1-Calcination

Toutes les poudres (BaCO_3 , CuO et Y_2O_3) ont été calcinées dans les mêmes conditions, c'est à dire à 940°C pendant 24h. Cette température assure la décomposition totale de BaCO_3 . La figure.IV.1 montre le spectre de DRX de la poudre de référence (sans Zn) de la phase supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123), Ce spectre confirme l'apparition de la phase Y123 identifiée grâce à ces pics caractéristiques à $2\theta=32.20, 32.52, 40.08, 46.3$ et 46.4° , conformément à la fiche ASTM [92]. Le composé obtenu est polycristallin et de structure orthorhombique. On remarque aussi la présence de la phase parasite BaCuO_2 (Y011) à travers son pic de faible intensité à $2\theta=31.119^\circ$. L'absence de pic associés au composé BaCO_3 confirme la décomposition totale de ce dernier, ce qui explique donc le dégagement de CO_2 durant la calcination du mélange des poudres de départ.

Le spectre relatif au mélange des poudres calcinés (pour $x= 0.02$ fig.IV.2) révèle une légère diminution de l'intensité des pics de la phase Y123 et leur décalage vers le côté des grands angles, par rapport à la poudre sans zinc. Cependant, on note l'apparition du pic situé à $2\theta=33.56^\circ$, qui appartient en fait à la phase Y123, et la disparition de la phase parasite Y011.

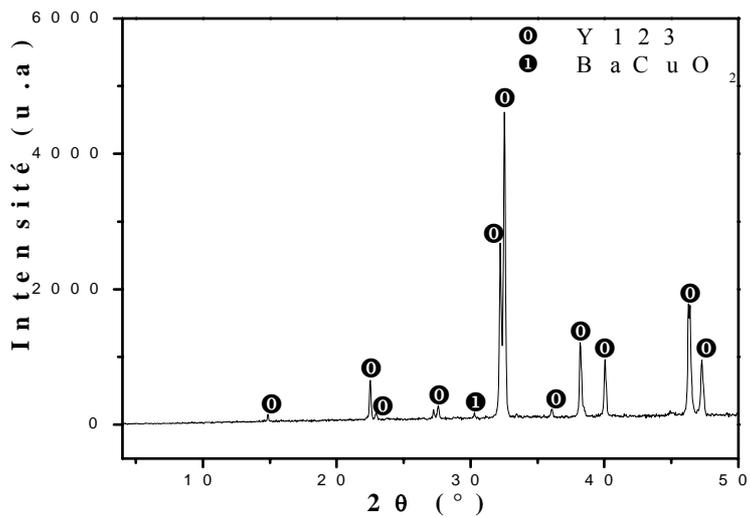


Fig.IV.1 Spectre DRX de l'échantillon Y123 de référence (sans Zn).

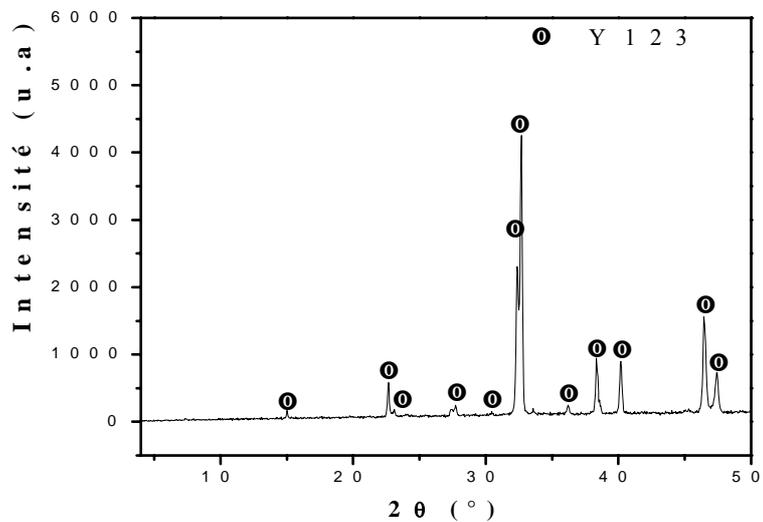


Fig.IV.2 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au zinc avec $x = 0.02$.

Le spectre DRX de la poudre dopée au zinc avec une teneur $x=0.04$ est représentée sur la figure.IV.3. Cette dernière montre une diminution de l'intensité des pics et une augmentation de l'intensité du pic situé à $2\theta = 15.04^\circ$.

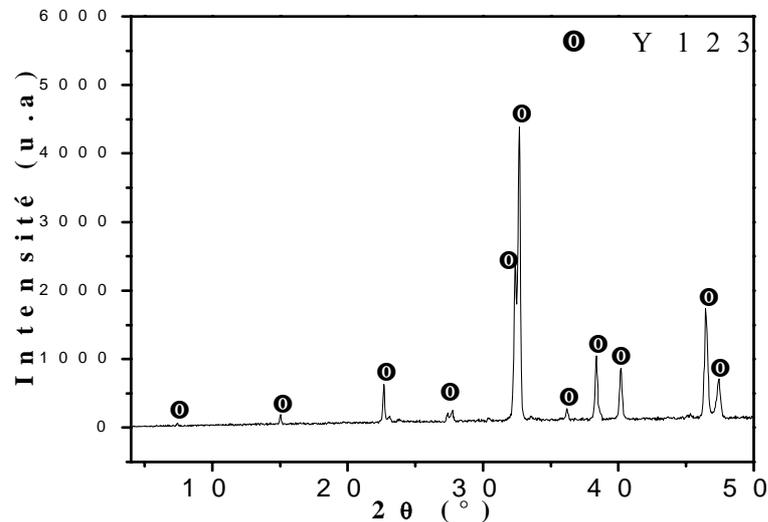


Fig.IV.3 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au zinc avec $x = 0.04$

La figure.IV.4 représente la superposition des trois spectres correspondant à $x = 0.00, 0.02$ et 0.04 . En comparant ces spectres, on remarque que l'introduction du zinc fait diminuer les intensités des pics principaux de la phase Y123 par rapport à ceux de la phase sans zinc et conduit à un décalage angulaire vers les grands angles. Les spectres des échantillons dopés révèle l'absence des pics de ZnO et des composés associés au zinc. Par conséquent, on peut conclure que ZnO a entièrement incorporé dans la phase $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

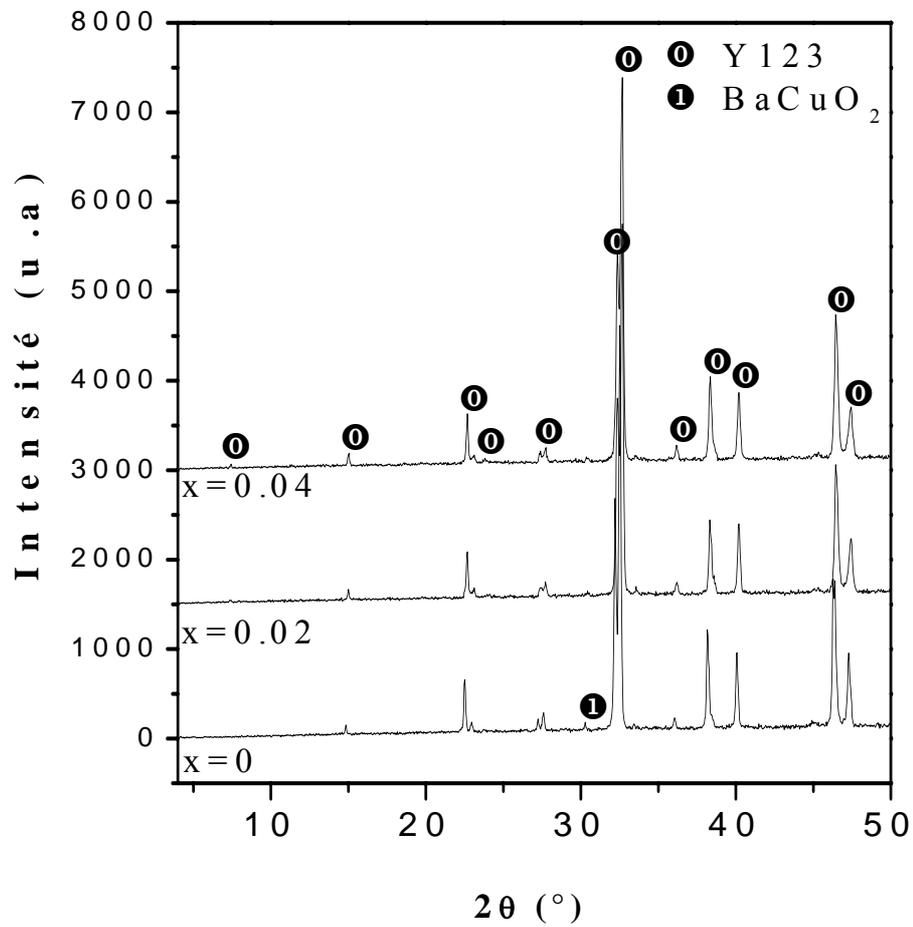


Fig.IV.4 Superposition des spectres DRX d'échantillons dopés au zinc, $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0.00, 0.02$ et 0.04 .

IV-1-2-Frittage

Nous avons effectué des analyses sur différents échantillons sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur, compactés sous une pression de 75 MPa et frittés dans les mêmes conditions de calcination, à 940°C pendant 24h à l'air.

La figure.IV.5 montre le spectre DRX de l'échantillon de référence (sans zinc). On remarque l'apparition de la plupart des principaux pics de la phase YBCO (Y123), et la présence de la phase parasite BaCuO₂ (Y011) identifiée par son pic principal localisé à 31.80°. La phase Y123, préparée par réaction à l'état solide, présente toujours une structure polycristalline après frittage, ce qui signifie que les grains n'ont pas d'orientation préférentielle.

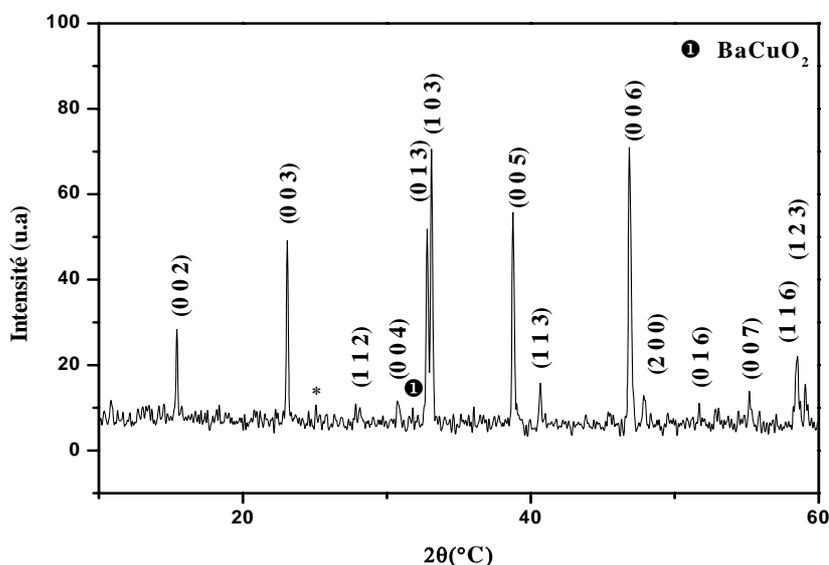


Fig.IV.5 Spectre DRX de l'échantillon Y123 sans zinc ($x = 0$), après frittage.

Le spectre DRX de l'échantillon qui contient une teneur en zinc égal à $x = 0.01$ (voir figure.IV.6), montre que la phase Y123 est toujours majoritaire et l'intensité de la plupart des raies relatives à cette phase croît. Par contre, l'intensité de la raie qui correspond à la phase parasite Y011 diminue et sa position angulaire est légèrement décalée par rapport à celle de l'échantillon non dopé.

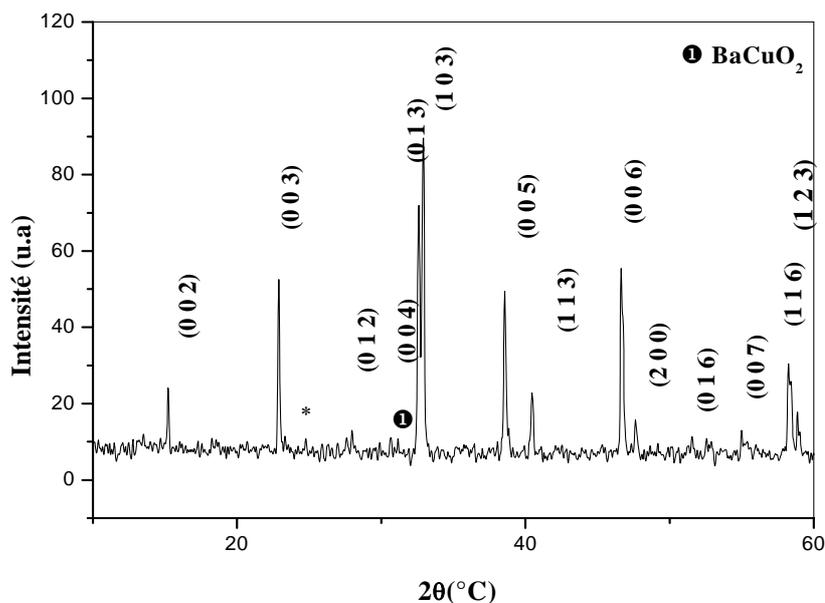


Fig.IV.6 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au zinc avec $x = 0.01$.

La figure.IV.7 représente le spectre DRX de l'échantillon qui contient une concentration en zinc égal à $x = 0.02$. On remarque que la phase Y123 est toujours majoritaire et l'intensité des pics augmente d'une façon significative à l'exception de celle de quelques raies [(012), (113) et (123)] qui reste toujours relativement faible et comparable à l'intensité des mêmes raies observées pour $x = 0.01$. La phase parasite Y011 est présente, mais en très faible quantité et l'intensité du pic qui lui est associée diminue encore.

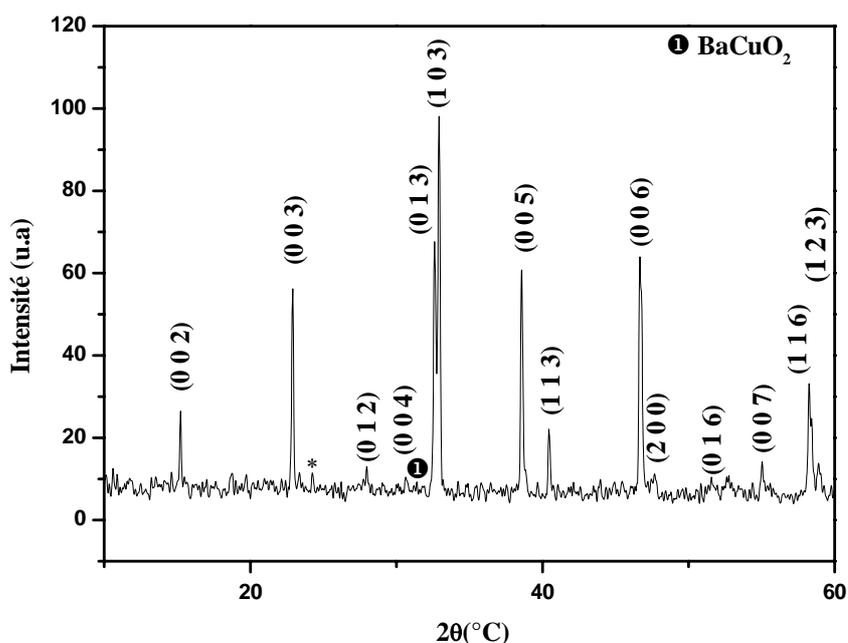


Fig.IV.7 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au zinc avec $x = 0.02$.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon dopé avec une teneur en zinc tel que $x = 0.03$ (figure.IV.8) montre que la phase Y123 est largement majoritaire, et qu'il n'existe aucune raie correspondant à la phase Y011. On remarque aussi une nette diminution de l'intensité de quelques raies et la disparition des raies de faible intensité.

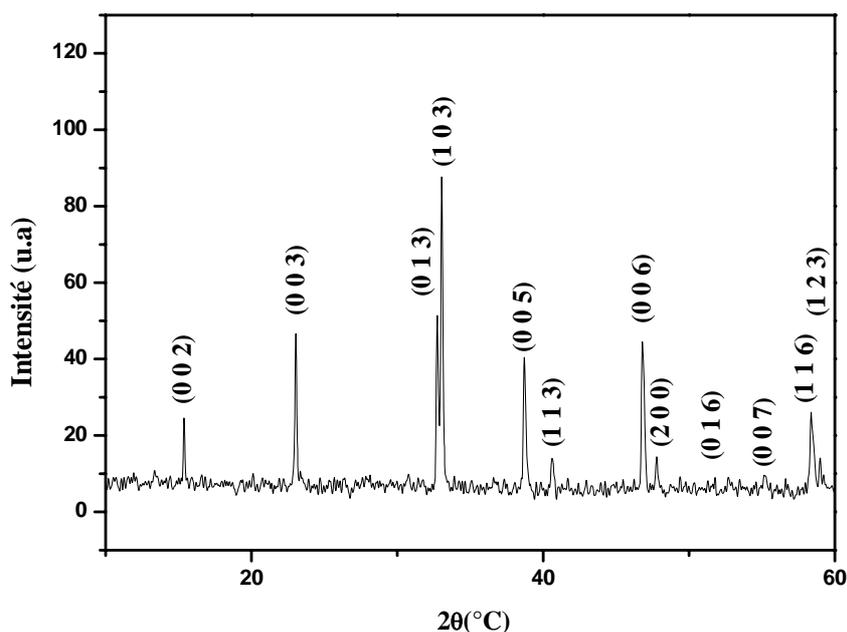


Fig.IV.8 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au zinc avec $x = 0.03$.

La figure.IV.9 représente le spectre DRX de l'échantillon contenant une concentration atomique $x = 0.04$ de zinc. Le spectre montre que la phase est majoritaire. On remarque, à nouveau, une augmentation de l'intensité des raies et l'apparition de la raie (112) de la phase Y123 localisée à $2\theta = 36.47^\circ$.

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration du dopant Zn sur la phase recherchée et les phases parasites qui l'accompagnent, on a analysé les spectres DRX superposés des échantillons dopés au zinc avec $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03$ et 0.04 , et frittés à la température 940°C pendant 24h (figure.IV.10). On remarque que, d'une manière générale l'intensité des

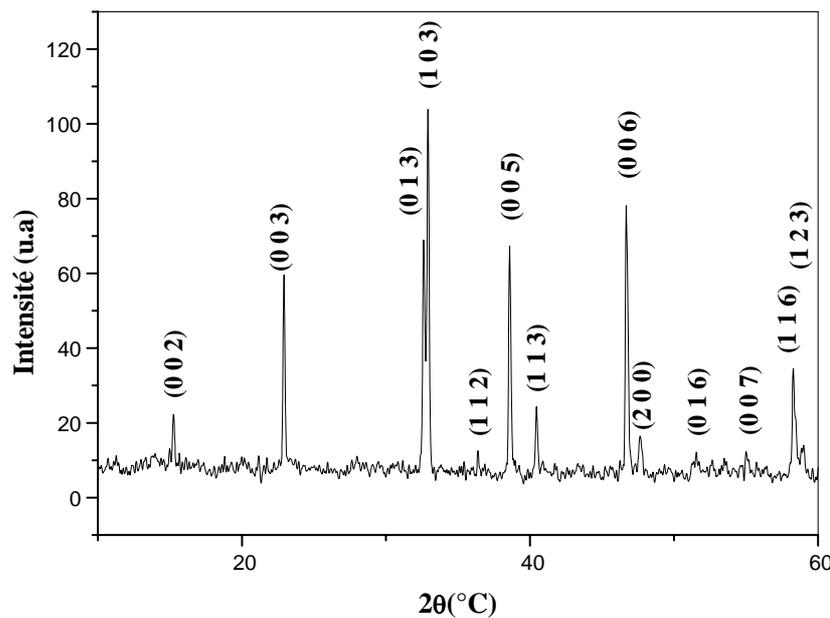


Fig.IV.9 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au zinc avec $x = 0.04$.

raies principales de la phase supraconductrice Y123, synthétisée, varie en fonction de la concentration du dopage en zinc. Cependant, l'intensité des raies (103), (123) et (007), est comparable à celle de l'échantillon non dopé. Globalement, on constate que la présence du zinc en substitution dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ conduit à un certain accroissement de l'intensité des raies principales de ce composé par rapport à celle de l'échantillon de référence $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123).

L'effet de Zn sur la raie correspondant à la phase parasite Y011 est évident. En effet, son intensité diminue puis disparaît complètement pour un taux de Zn égal à 0.02. Par rapport à l'échantillon non dopé, le pic de cette phase Y011 subit un léger décalage du côté des angles faibles.

La comparaison entre les cinq spectres, montre que l'intensité de la majorité des raies des échantillons dopés est toujours supérieure à celle de l'échantillon non dopé, ceci est dû probablement à l'introduction de Zn.

Les résultats obtenus, à partir des analyses de diffraction des rayons X, qui sont en bon accord avec ceux de la littérature [93,94], montrent aussi l'existence des phases parasites déjà observées; la seule différence réside dans le fait que la phase ZnO n'apparaît pas sur nos spectres. Cette concordance est valable jusqu'à la valeur $x=0.02$, puisque, au-delà de cette concentration, et dans la cas présent, les 51 phases parasites vont disparaître. Cependant,

selon d'autres travaux, aucune phase parasite n'a été détectée pour un taux de zinc inférieur à $x=0.10$ [95-98]. L'absence de ZnO est due probablement à la limite de solubilité du zinc qui est estimée à 10% pour G.Xiao et al [99] et de 7 à 12% chez C.D.Boeck [93]. Il est important de noter que tous les spectres DRX des échantillons dopés et non dopés par le zinc, montrent que la structure est toujours orthorhombique et qu'aucune transition de phase n'a eu lieu [100-105].

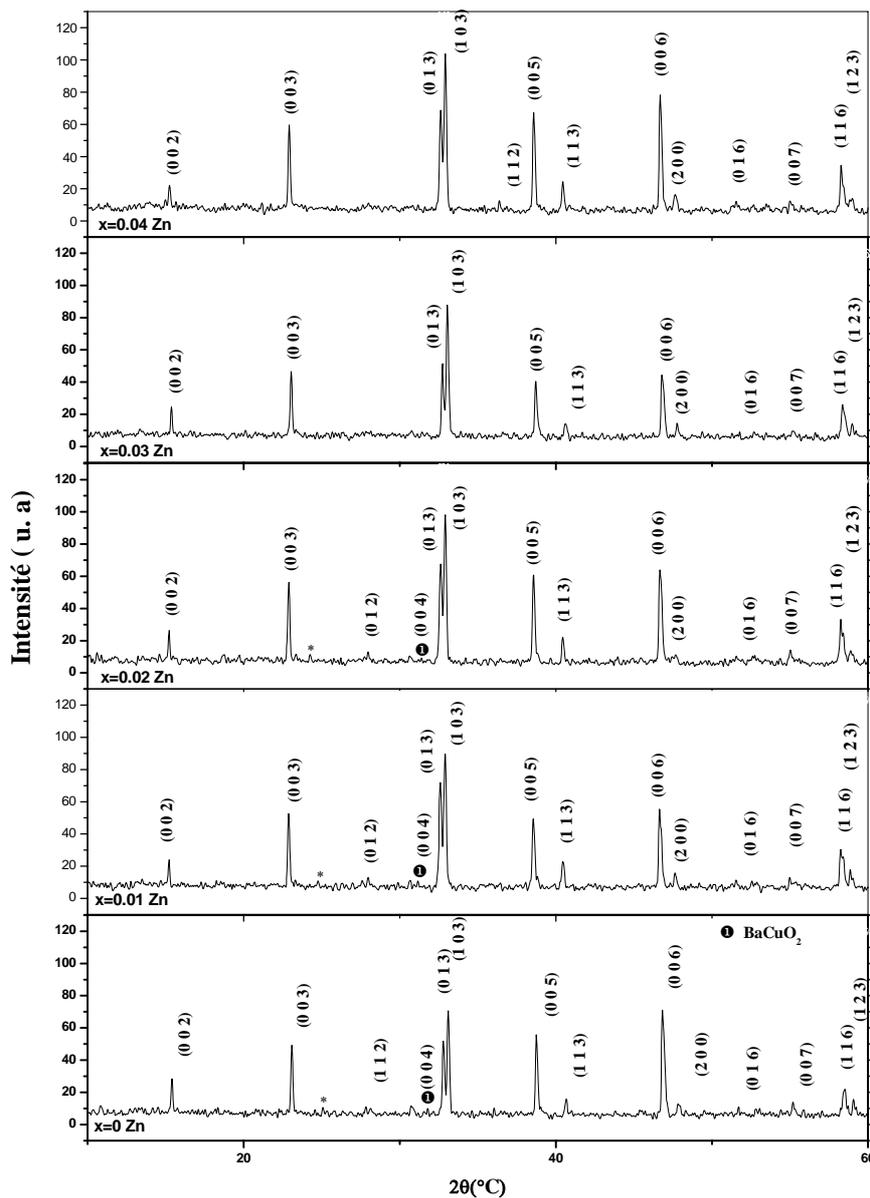


Fig.IV.10 Superposition des spectres DRX des échantillons dopés au zinc avec $x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$.

IV-1-3-Déplacement des raies

Afin d'estimer, avec exactitude, la position angulaire des raies relatives aux échantillons dopés et leur déplacement par rapport à la position des raies de l'échantillon non dopé, nous avons utilisé le logiciel WINPLOTR en complément des résultats obtenus par le dépouillement des données ASC des spectres X décrits précédemment. Ce logiciel a l'avantage de séparer les raies confondues et de donner la position des raies avec précision. Nous avons choisi d'introduire différentes couleurs pour établir la distinction entre les compositions imposées à nos échantillons. De même, sera permis, grâce à ce programme la détermination de l'intensité des raies.

La figure.IV.11 montre le déplacement angulaire des raies (003), (013), (103), (005) et (006) en fonction de la teneur en zinc. On peut ainsi observer les changements de position angulaire, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chacun des pics en fonction du taux de dopage.

D'une manière générale, les pics sont du côté des faibles angles, c'est à dire à gauche des pics de la phase non dopé. Donc, il y a un déplacement angulaire systématique de toutes les raies, exception faite aux raies de l'échantillon avec $x=0.03$, qui demeurent proches de la position des raies de la teneur $x=0$; le déplacement des raies des échantillons avec $x=0.01$, 0.02 et 0.04 étant notable, est pratiquement le même.

En ce qui concerne l'intensité des pics, nous avons noté que la raie (003) a l'intensité la plus basse pour $x=0.03$. L'effet le plus important sur l'intensité est particulièrement notable pour les raies (013) et (103), où l'augmentation de la teneur en zinc s'accompagne de l'augmentation de l'intensité. De même, on remarque une allure pratiquement similaire pour les deux raies (005) et (006).

Globalement, l'analyse des spectres DRX permet de constater que la largeur à mi-hauteur des raies (103), (005) et (006) augmente avec la concentration de zinc, alors que pour la raie (013) cette variation n'a pas une allure régulière.

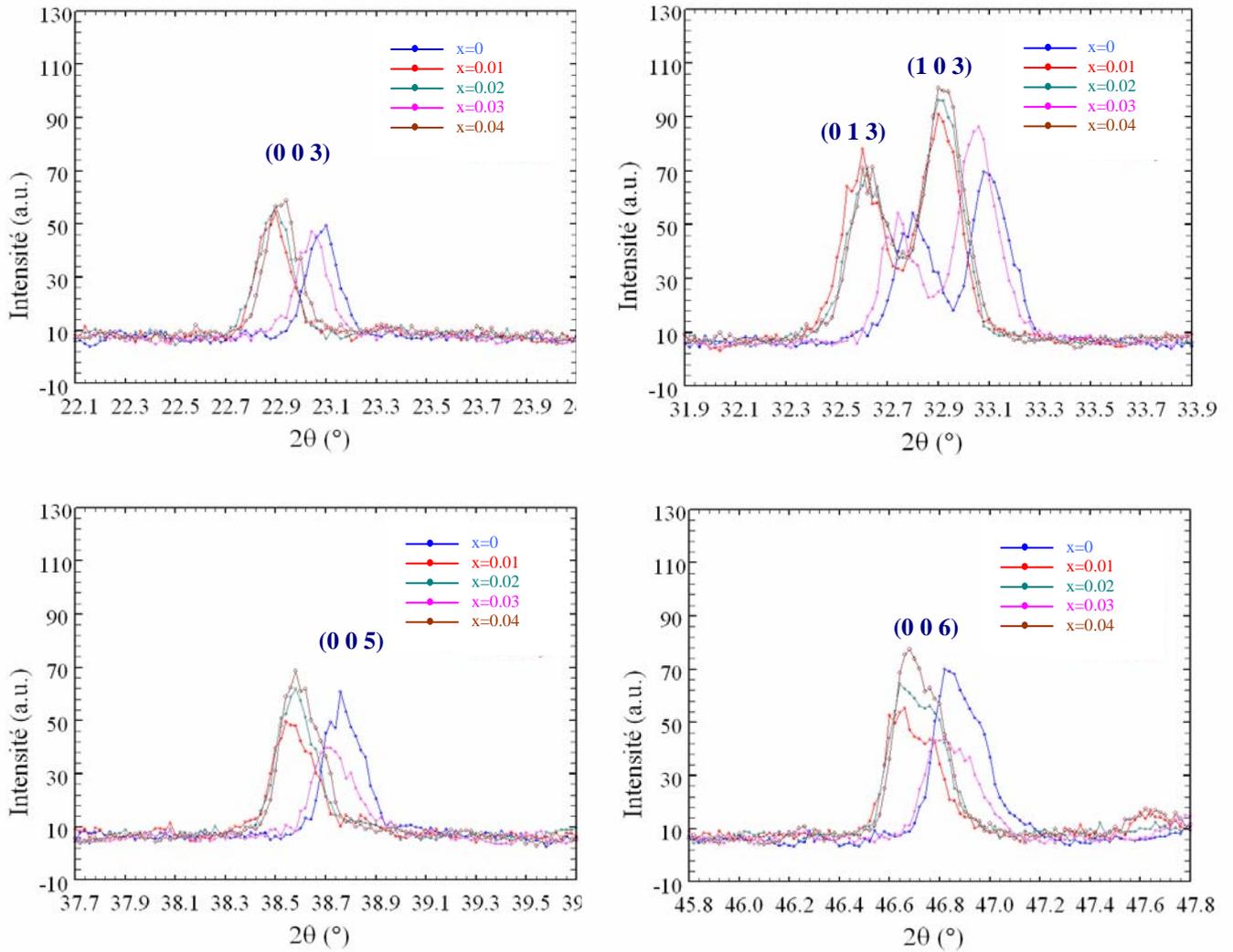


Fig. IV.11 Déplacement angulaire et intensité des raies (003), (013), (103), (005) et (006) en fonction de la teneur x en zinc.

IV-1-4-Indexation des spectres DRX

L'indexation des raies hkl a été réalisée à l'aide du logiciel CELREF. Après avoir introduit les angles 2θ correspondant à chaque raie (obtenus à partir de dépouillement du spectre de diffraction X), les paramètres de maille, la structure et le groupe d'espace, le programme va nous donner automatiquement les valeurs hkl correspondant aux pics introduits, leur position angulaire respective (calculé par le programme). Le tableau.IV.1 donne les résultats obtenus, à l'aide de ce logiciel, pour l'échantillon non dopé au zinc (x=0), utilisé comme modèle de calcul pour le reste des échantillons dopés, où **a**, **b** et **c** sont les valeurs des paramètres calculés et **diff** (à droite du tableau) représente la différence entre les angles observés et les angles calculés.

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	3.8069	3.8826	11.6805	90.00	90.00	90.00	172.645
0.000	0.00000	0.0066	0.0072	0.0184	0.000	0.000	0.000	0.000

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	2	14.7906	14.7906	15.1696	-0.3790
0	0	3	22.7919	22.7919	22.8389	-0.0470
0	1	2	27.8351	27.8351	27.5734	0.2617
0	1	3	32.1333	32.1333	32.5563	-0.4230
1	0	3	32.8060	32.8060	32.8451	-0.0391
1	1	2	36.4703	36.4703	36.3937	0.0766
0	0	5	38.7798	38.7798	38.5355	0.2443
1	1	3	40.6707	40.6707	40.4119	0.2588
0	0	6	46.8788	46.8788	46.6542	0.2246
2	0	0	47.8930	47.8930	47.6111	0.2819
0	1	6	52.8247	52.8247	52.5793	0.2454
0	0	7	55.1934	55.1934	55.0294	0.1640
1	1	6	58.4976	58.4976	58.2507	0.2469
1	2	3	59.0706	59.0706	58.3187	0.7519

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.3707
 Sqrt (Sum (2Th O-C)**2)/Nref : 0.3592

Tableau.IV.1 Résultats obtenus à l'aide du logiciel CELREF pour le spectre DRX de l'échantillon non dopé (x=0).

La variation des paramètres de maille des échantillons, ainsi que le volume de leur maille ont été regroupés dans le tableau.IV.2. On remarque que les paramètres **a** et **c** diminuent progressivement avec l'augmentation en zinc, alors que **b** augmente, et ceci en comparaison avec les paramètre de la phase sans zinc. Les résultats obtenus pour **b** et **c** sont en bon accord avec les travaux publiés par un certain nombre d'auteur [93, 106, 107]. Cependant, ces même auteurs ont trouvé que le paramètre **a** augmente. Globalement, on peut

dire que la diminution de ces paramètres entraîne la diminution du volume de la maille des échantillons dopés au zinc, à l'exception du cas $x=0.02$, où la diminution est monotone avec l'augmentation de la teneur en zinc. Ce résultat semble être à l'opposé de celui proposé dans les références [93, 106, 108], qui indiquent que le volume augmente avec le taux du dopage. L'augmentation de b est probablement due à la substitution des atomes de zinc dans le site des chaînes Cu-O [109], puisque le rayon ionique de Zn (0.75Å) est supérieur au rayon de Cu (0.72Å) [110]. La figure.IV.11 illustre la variation des paramètres de maille en fonction du taux x de zinc.

Taux de zinc (x)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å)
0	3.8069	3.8826	11.6805	172.645
0.01	3.8044	3.8830	11.6792	172.530
0.02	3.8042	3.8836	11.6804	172.566
0.03	3.8038	3.8838	11.6749	172.475
0.04	3.8034	3.8846	11.6698	172.417

Tableau. IV.2 Paramètres de maille a , b et c , et volume de maille des échantillons dopés Zn pour $x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03$ et 0.04 .

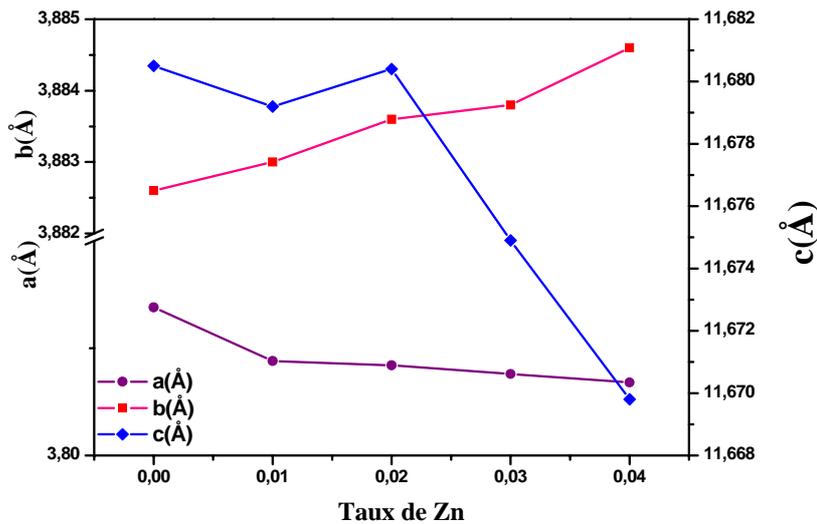


Fig. IV.11 Variations des paramètres de maille a , b et c en fonction du taux x de zinc.

Afin de confirmer qu'il n'y a aucune transition de phase lors de l'adjonction du zinc, nous avons calculé le degré d'orthorhombicité en fonction du taux de zinc (x), selon la relation $(b-a)/(b+a)$ [111] (Tableau.IV.3). La variation de $(b-a)/(b+a)$ en fonction du taux de dopage est représentée sur la figure.IV.12.

Taux de Zn	0	0.01	0.02	0.03	0.04
$(b-a)/(b+a)$	0.0098	0.0102	0.0103	0.0104	0.0106

Tableau.IV.3 Degré d'orthorhombicité $(b-a)/(b+a)$ du composé Y123 en fonction du taux de dopage en zinc.

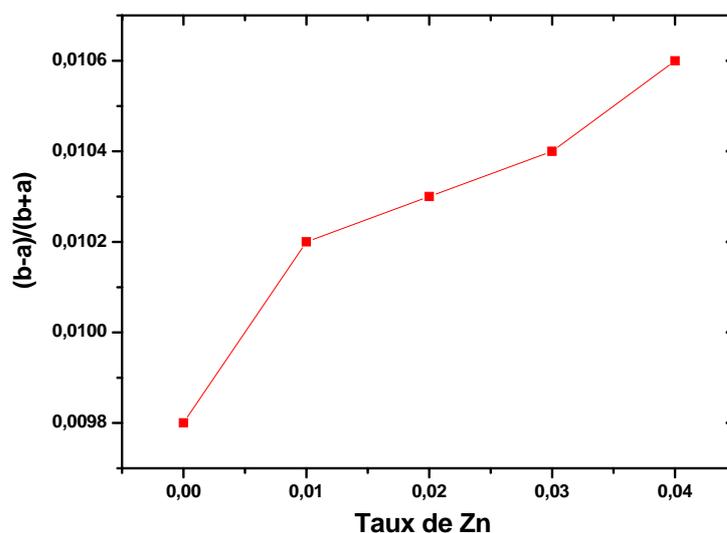


Fig.IV.12 Variation du degré d'orthorhombicité en fonction du taux x de zinc.

D'après cette figure, il y a lieu de remarquer que la transition structurale orthorhombique-tétraгонаle n'a pas été observée et que le degré d'orthorhombicité est légèrement dépendant de la teneur x du zinc. Cette faible variation, de l'ordre de 10^{-4} , est dans un accord tout à fait raisonnable avec la littérature [99,107,108,111]. On peut donc conclure que l'introduction du zinc, pour le cas présent, n'affecte en rien l'orthorhombicité de la phase supraconductrice Y123.

IV-2-Densification

L'introduction du zinc dans la phase supraconductrice Y123 permet d'améliorer légèrement la densité de ce matériau, car on sait que, d'une manière générale, les céramiques ont une mauvaise aptitude à la densification. Si une amélioration dans la connexion des joints de grain doit résulter de l'ajout de zinc, nous devons nous attendre à ce que le courant critique macroscopique T_c augmente. A cet effet, nous avons synthétisé nos échantillons dans des conditions pratiquement similaires à celles décrites précédemment. La densité expérimentale de ces échantillons a été ensuite calculée à l'aide des résultats donnés par le dépouillement des spectres de diffraction X et comparée à la densité théorique $d_{th} = 6.38 \text{ g/cm}^3$ [112]. Le tableau.IV.4 montre la variation de la densité en fonction du taux de dopage en zinc de nos échantillons.

Taux de dopage Zn (x)	$d_{exp}(\text{g/cm}^3)$	$d_{exp} / d_{thé}$
0	4.5419	0.71
0.01	5.0086	0.78
0.02	5.6329	0.88
0.03	4.5381	0.71
0.04	5.0482	0.79
0.05	4.9322	0.77
0.06	4.7034	0.73

Tableau.IV.3 Variation de la densité en fonction du taux de dopage de zinc.

Au vu des résultats obtenus, on peut dire qu'il y a d'abord une augmentation de la densité avec l'accroissement du taux de zinc jusqu'à la valeur $x=0.02$ et qu'ensuite, pour des taux supérieurs, il y a une diminution de cette densité. Autrement dit, la densité des échantillons Y123 dopés atteint sa valeur maximale pour $x=0.02$, ceci représente 88% de sa valeurs théorique; pour des valeurs supérieurs à 0.02, la phase parasite va disparaître en laissant des pores inoccupés ce qui a entraîné la diminution de la densité comme relevé du tableau.IV.3.

Enfin, il ressort que, indépendamment de la teneur du dopage en zinc, la valeur de la densité expérimentalement obtenue reste, malgré tout, inférieure à sa valeur théorique. L'effet immédiat de l'addition de zinc sur la microstructure du composé Y123 est donc expliqué par la variation de la densité volumique en fonction de la teneur en zinc.

IV-3-Résultats du M.E.B

La figure IV.13 représente la micrographie de l'échantillon de référence, réalisée par microscopie électronique à balayage (M.E.B), relative à l'YBCO pur, formé sous une pression de 75 MPa et frittée à 940°C pendant 24h. L'examen de cette micrographie révèle une matrice granulaire d'aspect relativement poreux. Les grains observés sont de formes variées, mais majoritairement aplatis. Leur taille moyenne est d'environ 8 à 12 μm . Nous remarquons aussi la présence de petits grains brillants, répartis d'une manière aléatoire qui doit probablement correspondre à la phase parasite BaCuO_2 . Il semblerait que F.Y.Chuang et al [113] aient abouti au même résultats.

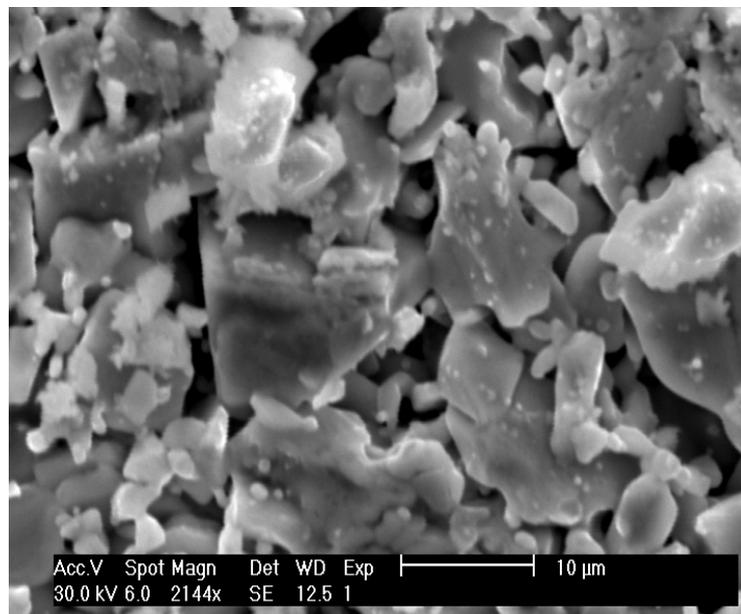


Fig.IV.13 Micrographie MEB de la pastille de référence YBCO

La figure IV.14 montre la micrographie MEB de l'échantillon YBCO dopé au zinc, avec une concentration atomique $x = 0.01$ et préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon non dopé. Cette photo permet de remarquer que, l'incorporation du zinc conduit à un changement de la taille et de la forme des grains qui semblent être mieux inter-connectés. Elle révèle aussi une diminution remarquable de la porosité. La taille des grains est de l'ordre de 8 à 25 μm . On note la présence des grains brillants, attribués sans doute à la même phase parasite BaCuO_2 .

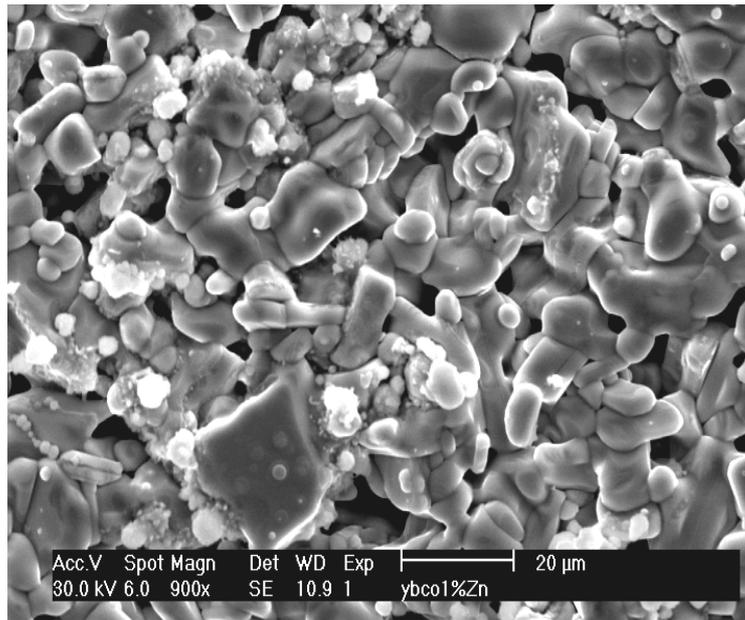


Fig.IV.14 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.01$.

La figure IV.15 représente la micrographie MEB de l'échantillon YBCO dopé au zinc avec une concentration atomique $x = 0.02$. L'observation de la microstructure permet de constater une diminution des pores et un changement de la forme des grains qui prennent l'allure de bâtonnets dont la taille moyenne est comprise entre 15 et 25 μm ; La densité des grains brillants attribués à la phase BaCuO_2 , diminue sensiblement.

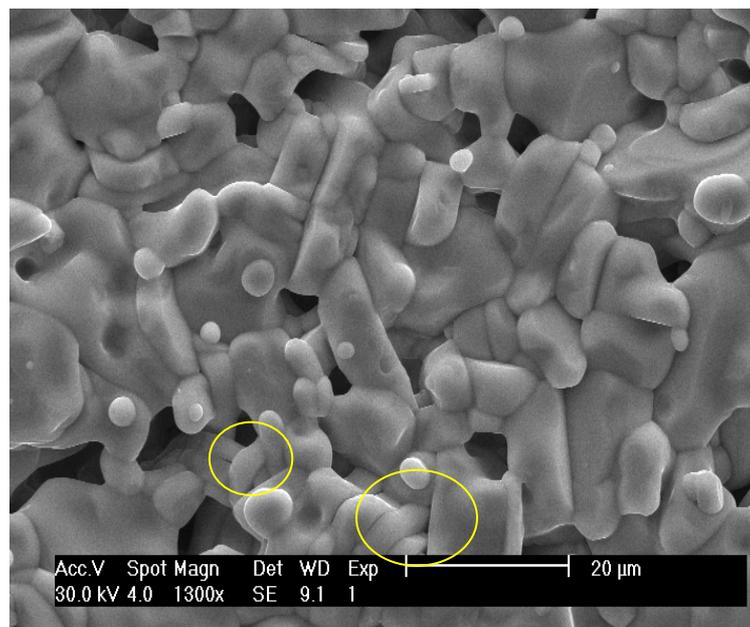


Fig.IV.15 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.02$.

La figure.IV.16($x=0.03$), d'une part, semble indiquée (pour un grossissement de l'ordre de 900) une tendance vers le réarrangement des grains dans une direction donnée et d'autre part, dénote une apparence plus nette des joints de grain.

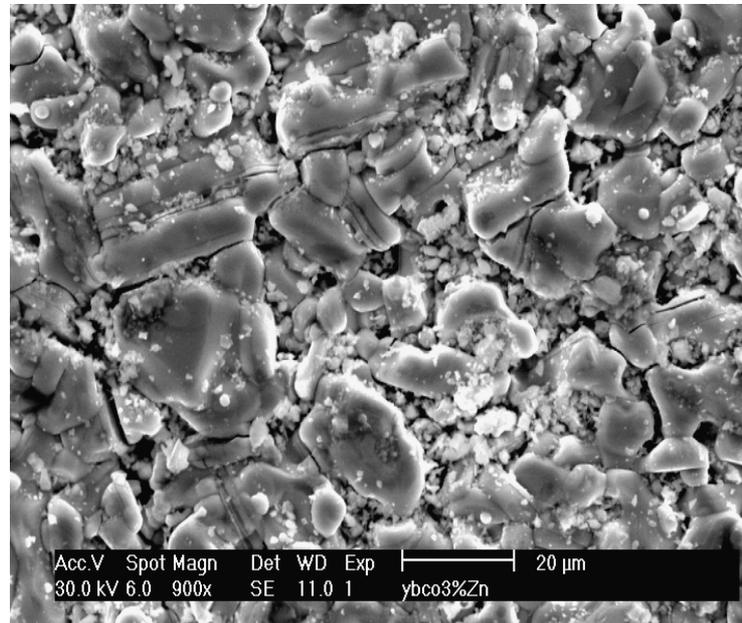


Fig.IV.16 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.03$.

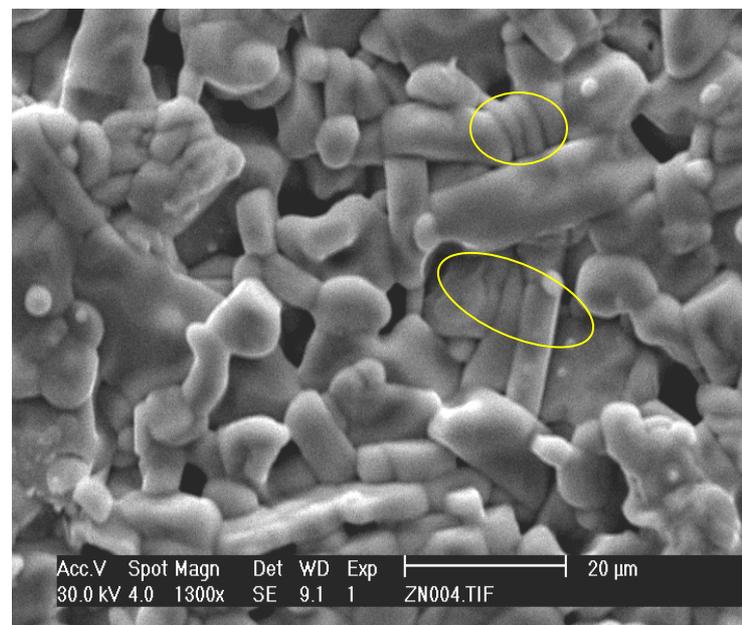


Fig.IV.17 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.04$.

Comme on peut le voir sur la figure IV.17, l'échantillon dopé au zinc, avec $x = 0.04$, présente une microstructure presque identique à celle de l'échantillon dopé avec une concentration inférieure à $x = 0.02$. Néanmoins, il y a lieu de noter, dans ce cas, la disparition des grains supposés correspondre à la phase parasite, $BaCuO_2$.

La microstructure qui apparaît sur la figure IV.18, ci-dessous, d'un échantillon dont la teneur $x = 0.05$, indique la présence d'une porosité relativement importante et le passage de la forme en bâtonnet des grains à celle aplatie. Pour un tel dopage, il y a moins de connexion intergranulaire, alors que la taille des grains varie de 5 à 15 μm .

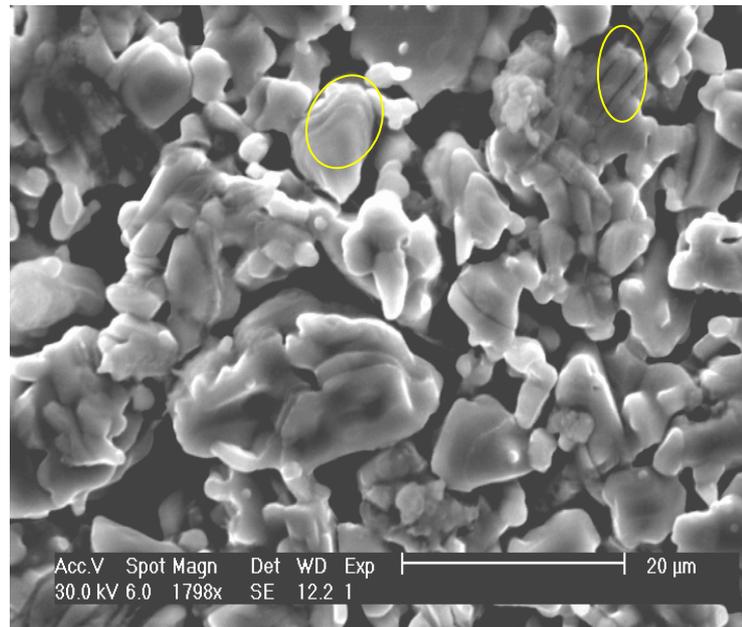


Fig.IV.18 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.05$.

Finalement, il ressort des observations MEB précédentes que, l'incorporation du zinc dans la phase supraconductrice YBCO modifie considérablement la microstructure. En effet, pour des concentrations inférieures à 0.05, on note, en plus de l'augmentation de la taille des grains, le passage de la forme aplatie des grains à une forme en bâtonnet plus connecté. Un tel effet a déjà été observé dans le cas du dopage de la phase YBCO par Ag ou par Mn [103,114-116]. De plus, ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la porosité, ce qui suppose une tendance à la densification des échantillons pour de telles concentrations en Zn.

Pour la concentration $x = 0.05$, on remarque la disparition de la forme en bâtonnet des grains au profil de celle aplatie, et faiblement connectés et une légère augmentation de la porosité qui est supposée être liée à la disparition de la phase $BaCuO_2$.

IV-4-Résultats de l'A.T.D

La technique A.T.D permet de suivre les variations de température associées aux transformations endothermiques ou exothermiques d'un échantillon. Les essais ont été réalisés à l'air avec une vitesse du chauffage égale à 5°C/min. Ils comportent essentiellement un chauffage de la température ambiante jusqu'à 980°C.

Dans le cas présent, les mesures par analyse thermique différentielle ont été effectuées sur les mélanges de poudre suivants : Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO et ZnO . Une fois terminées, ces mesures sont comparées aux résultats obtenus avec la poudre correspondant à l'échantillon non dopé. La figure IV.19 présente une courbe A.T.D relative à l'échantillon non dopé. On remarque la présence d'un petit pic endothermique localisé à 350°C qui est dû à l'expulsion des gaz absorbés, tel qu'il a été confirmé par M.M.Carnasciali et al [117]. K.H.Yoon et al [118], à l'appui d'une courbe d'analyse thermo-gravimétrique (ATG), relèvent eux aussi une perte en poids autour de 270°C. Toujours selon les mêmes auteurs [118], au-delà de 800°C, la perte en poids devient très rapide, cet effet se traduit sur notre courbe par l'apparition d'un pic endothermique aigu à 823°C, et qui est dû,semble-t-il, à l'action catalytique de CuO [118,119]. Enfin, le dernier pic endothermique est observé à 975°C. Il est probablement attribué à la fusion partielle des produits de départ et le dégagement d'oxygène [116,120].

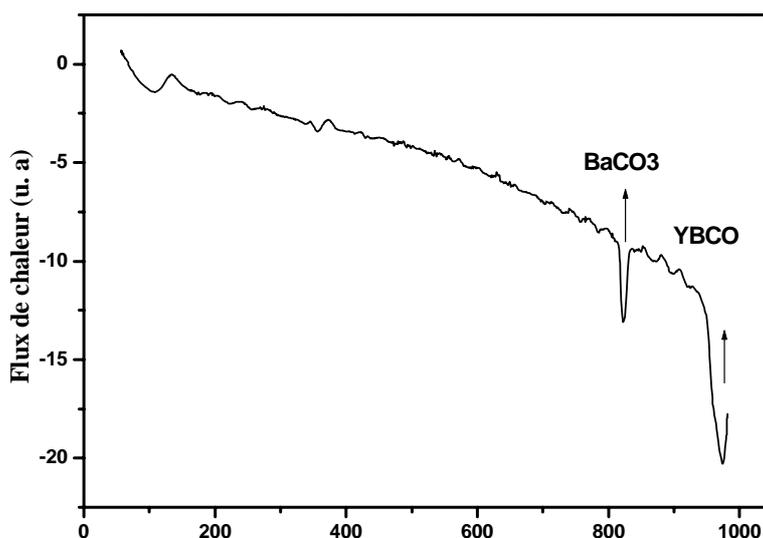


Fig.IV.19 Courbe ATD obtenue à partir de l'échantillon non dopé.

La courbe ATD de la figure.IV.20 correspond à l'échantillon Y123 dopé avec $x=0.04$ de zinc $x=0.04$. Pour la décomposition de BaCO_3 , l'amplitude du pic attribués à cet effet est plus importante et plus large que celle de l'échantillon non dopé, et ce pic se voit décalé de 3°C vers la droite de la courbe (826°C). Pour le deuxième pic endothermique, l'amplitude est plus faible que celle de l'échantillon non dopé, mais il est plus large avec un décalage estimé égale à 10°C à gauche de la courbe ATD (965°C).

La figure.IV.21 représente la courbe ATD de l'échantillon dopé avec une teneur $x=0.08$ en zinc. L'amplitude du pic de décomposition est plus importante et son décalage intervient à une température légèrement plus élevée (828°C), alors que le pic associé à la formation de la phase Y123, dans ce cas, est enregistré à une température encore plus faible (956°C).

La figure.IV.22 représente la superposition des courbes ATD des mélanges de poudre correspondant à la phase $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.00, 0.04$ et 0.08). On remarque à l'évidence que l'introduction du zinc a des effets remarquables sur la décomposition de BaCO_3 , qui va retarder en fonction de l'augmentation de zinc, et sur la formation de la phase YBCO qui intervient d'une manière précoce avec l'ajout de zinc. Ce phénomène montre que la supraconductrice YBCO, à laquelle on ajoute du zinc, admet une fusion partielle à des températures se situant au-dessous du point de fusion de l'YBCO pur. Cet effet est observé également dans le système YBCO(Ag) [121,122].

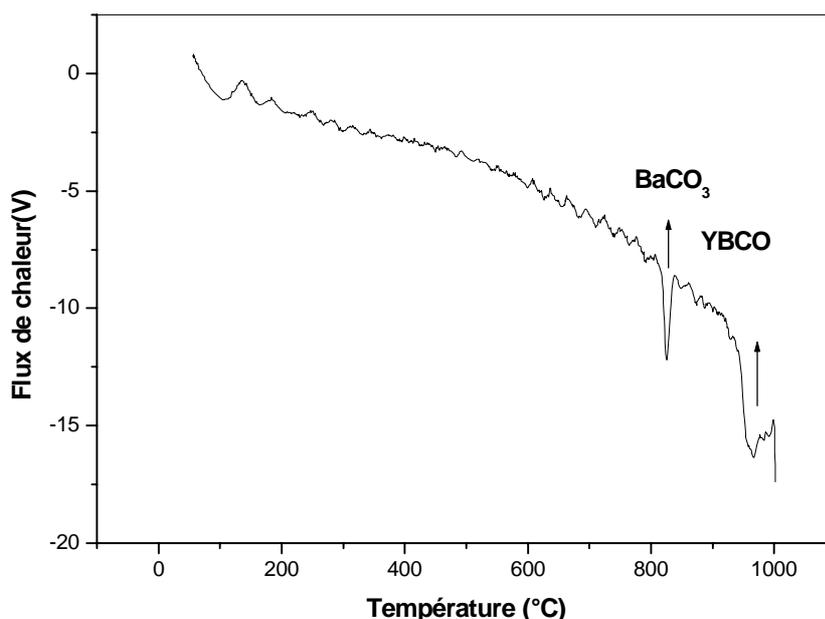


Fig.IV.20 Courbe ATD obtenue à partir de l'échantillon dopé au zinc avec $x=0.04\text{Zn}$.

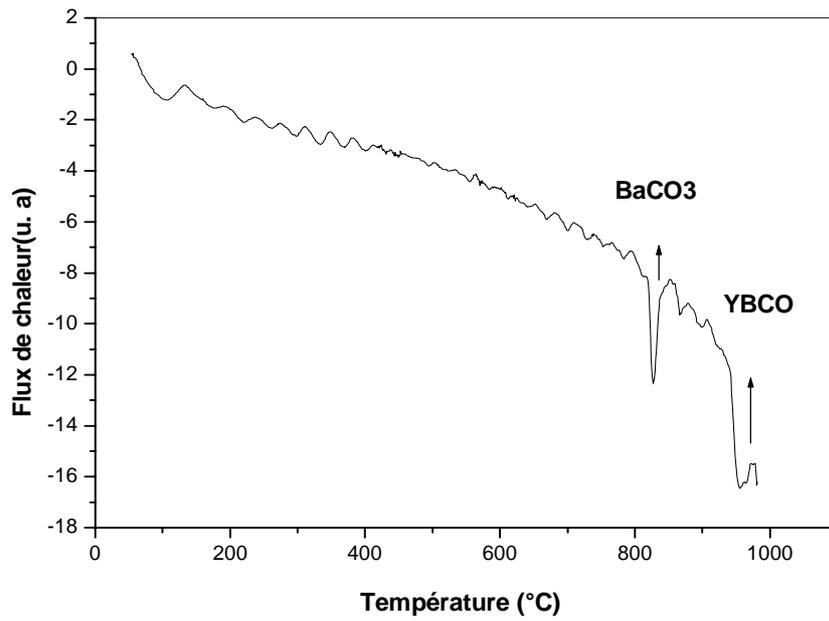


Fig.IV.21 Courbe ATD obtenue à partir d'échantillon dopé au zinc avec $x=0.08$.

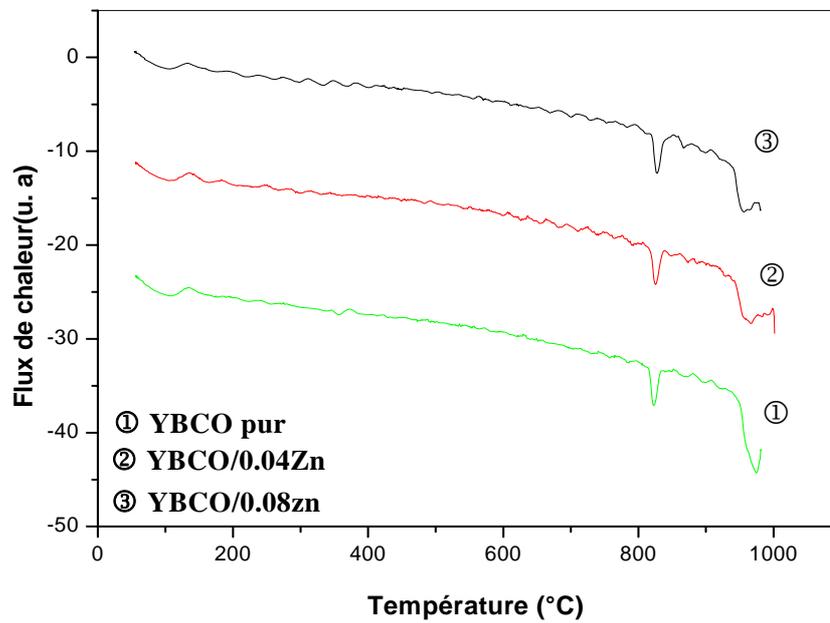


Fig.IV.22 Superposition des courbes ATD des mélanges $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x=0.00, 0.04$ et 0.08 .

IV-5-Résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été réalisées pour l'échantillon de référence YBCO non dopé et pour deux échantillons dopés au zinc avec des concentrations atomiques $x = 0.01$ et $x = 0.03$. Sur sa figure IV.23, où nous avons superposé ces courbes de résistivité électrique, nous pouvons constater d'emblé le caractère supraconducteur des échantillons élaborés, puisque, pour chaque courbe, il existe deux domaines de variation distincts. Le premier domaine, qui s'étend de 300K jusqu'à la température de début de transition T_c^{on} , est caractérisé par une dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température. Ce type de comportement révèle le caractère métallique de la conduction. Le deuxième domaine qui est celui où se produit la transition de l'état normal à l'état supraconducteur, d'une manière plus ou moins brutale, en fonction de la teneur en zinc. Cependant, la résistivité semble ne pas atteindre le zéro à 77K pour des teneurs conséquentes du zinc. Ceci doit certainement se produire à une température inférieure et qu'on ne peut voir à cause de la limite du dispositif utilisé pour le refroidissement. Cette limite ne permet donc pas de mesurer la largeur de transition qui est, en fait, la différence entre la T_c^{on} et la T_c^{off} (la T_c^{off} est la température où la résistivité devient pratiquement nulle).

Ainsi une résistivité nulle correspondant à un échantillon dopé par exemple avec $x = 0.03$ en zinc, ne pourra être atteinte que pour les basses températures. Les T_c de l'échantillon pur et de l'échantillon à 1% en zinc sont estimés à 92 à 81K respectivement. Ces résultats ont déjà été avancés par D.Walker et al [90] pour des échantillons dopés à un taux supérieur ou égal à $x = 0.02$, où la température critique serait inférieure à 77K [123,124]. Ils ont confirmés aussi que l'introduction de 0.01 de zinc réduit la T_c de 10K environ.

On résume, les courbes de résistivité en fonction de température, montrent clairement que la T_c va progressivement se déplacer vers la gauche, au fur et à mesure qu'on rajoute du zinc. En pratique, ceci se traduit par l'élargissement de l'intervalle ($T_c^{on} - T_c^{off}$). D'ailleurs, à partir des teneurs supérieures à 0.01, il devient impossible de voir la T_c puisque nos mesures ont été enregistrées seulement juste à la température de l'azote liquide (77K).

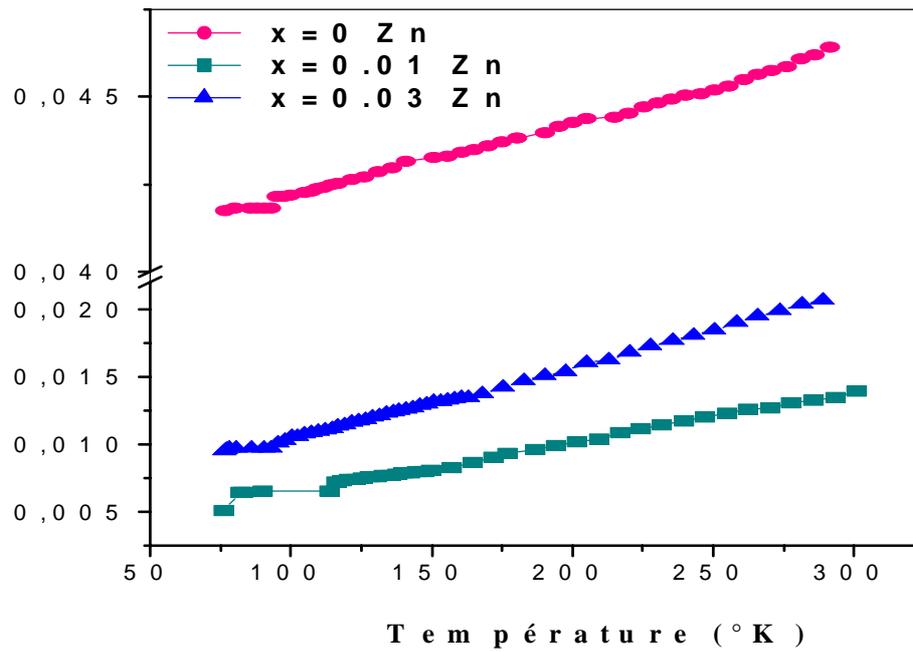


Fig.IV.23 Courbes de résistivité électrique en fonction de la température des échantillons non dopé et dopés Zn, $x=0$; 0.01; 0.03.

Conclusion générale

Pour étudier les effets du dopage par Zn sur les propriétés de la céramique supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123), nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique différentielle et les mesures de résistivité électrique en fonction de la température. Les échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn})_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0-0.04$) ont été élaborés à partir des poudres d'oxydes (Y_2O_3 , CuO , ZnO) et du carbonate BaCO_3 , par la méthode de la réaction à l'état solide. Les traitements de calcination et de frittage ont été effectués dans les mêmes conditions, et ce à 940°C pendant 24h.

Les résultats de DRX, après calcination, montrent la présence de la phase Y123, fraction majoritaire, accompagnée de la phase parasite BaCuO_2 (Y011). Cette dernière va diminuer en quantité avec le taux croissant de Zn pour disparaître totalement à partir de $x=0.03$. Après frittage, les spectres montrent que l'intensité de la majorité des raies des échantillons dopés est toujours supérieure à celle des échantillons non dopés. On remarque aussi que l'intensité des raies principales (013), (103), (005) et (006) n'a pas une allure régulière puisque l'intensité diminue et augmente d'une concentration à une autre. On peut dire enfin qu'une teneur en zinc égale à $x=0.04$ favorise:

- L'apparition de la phase Y123 avec des intensités aussi importantes que celle de l'échantillon non dopé.
- l'absence de la phase parasite Y011.

L'utilisation du logiciel CELREF nous a paru indispensable pour indexer les indices de miller et déterminer les paramètres de maille. Ceci va nous permettre de suivre l'évolution de ces paramètres en fonction du taux de zinc. Aussi, nous remarquons, globalement, une diminution de **a** et **c**, pendant que **b** augmente. Quant au décalage des raies, il a été mis en relief grâce à l'utilisation du logiciel WINPLOTR.

Les micrographies au MEB montrent que la forme des grains n'est pas tout à fait la même, et la taille des grains des échantillons dopés est plus grande que celle de l'échantillon non dopé. Fait remarquable, l'omniprésence des grains blancs (brillants) correspondant à la phase parasite BaCuO_2 qui disparaissent sitôt la teneur 3% en zinc atteinte. Une des conséquences de cette disparition, c'est l'augmentation des pores.

Conclusion générale

Les courbes ATD montrent que le zinc n'a pas d'influence prépondérante sur la décomposition de BaCO_3 , mais la formation de la phase Y123 en est notablement affectée, puisqu'il y a décalage des pics de Y123 vers les basses températures. Donc, le zinc favorise la formation de la phase $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn})_3\text{O}_{7-\delta}$ à des températures plus basses que celle de l'échantillon non dopé.

Enfin, les mesures de résistivité électrique en fonction de la température confirment le caractère supraconducteur des échantillons préparés. Cependant que le zinc fait diminuer considérablement la température critique T_c . En fait, il détruit la supraconductivité.

REFERENCES

- [1] K.Onnes, Leiden Comm, (1911) 120b,124C.
- [2] J.G. Bednorz, K. A. Müller, Zeitschrift für Physik. B **64**, (1986)189.
- [3] S.H.Naqib, J.R.Cooper, J.L.Tallom, R.S.Islam, R.A.Chakalav, Phys.Rev.B **71**, 054502 (2005) 1-8.
- [4] K.Semba, A.Matsuda, T. Ishii, Phys.Rev.B **49**, (1994) 10043-10046.
- [5] Y.Fukuzumi, K.Mizuhashi, K.Takenaka, S.Uchida, Phys. Rev. Lett **76**, (1996) 684-687.
- [6] S.Adachi, C.Kasai, S.Tajima, K.Tanabe, S.Fujihara, T. Kimura, PhysicaC **351**(2001)323-328.
- [7] U.Kölemen, S.C.Elebi, Y.Yoshino, A.Öztürk, PhysicaC **406** (2004) 20-26.
- [8] D.Buzon, « Thèse pour obtenir le grade de INGP », Institut National polytechnique de Grenoble, (2002).
- [9] J.Bobroff, « Thèse de doctorat », Université de Paris Sud, U.F.R.Scientifique d'Orsay, (1997).
- [10] J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu, J.Nagamatsu, Nature **410**, (2001) 63-64.
- [11] G.Grasso, A.Malagoni, C.Ferdeghini, S.Roncallo, V.Braccini, M.R.Cimberle, A.S.Siri, Appl.Phys.Lett **79**, (2001) 230.
- [12] H.L.Suo, C.Beneduce, X.D.Su, R.Flukiger, Supercond. Sci. Technol **15**, (2002) 1058-1062.
- [13] B.A.Glowacki, M.Majoros, M.Vickers, J.E.Evetts, Y.Shi, I.McDougall, Supercond.Sci. Technol **14**, (2001) 193.
- [14] T.Junquera, «Supraconductivité et Cryogénie», Ecole Vide et Cryogénie Aussois, Orsay, (2003).
- [15] S.Stavrev, «Thèse de doctorat», École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2002).
- [16] C.Kittel, « physique de l'état solide », pp. 357-360, Ed.Dunod, Paris, (1983).
- [17] E.Guilmeau, « Thèse de doctorat », Université de CAEN,Basse Normandie, (2003).
- [18] R.C.Duckworth, « Contact Resistance And Normal Zone Formation In Coated Yittrium Barium Copper Oxide Superconductors », University Of Wisconsin-Madison, (2001).
- [19] J.E.Hoffman, « Thèse de doctorat », University Of California, Berkley, (2003).
- [20] P.Christophe, « Thèse de doctorat », Université Joseph Fourier, Grenoble, (2003).
- [21] S.Savard, « mémoire présenté de l'obtention du grade de maître ès sciences », Université de Sherbrooke, Canada (2004).
- [22] J.Bardeen, L.N,Cooper, J.R.Schrieffer, Phys. Rev **108**, (1957) 1175-1204 .
- [23] E.C.Morelli, « Supraconductivité HTc et Flux magnétiques », pp.9-1, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1999).

REFERENCES

- [24] M.C.Gosselin, «L'ABC de la supraconductivité», L'Attracteur N°11, ISSN1207-0203 (2001).
- [25] Ph.Mangin, « Supraconductivité : Supraconductivité : un condensât de physique», Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).
- [26] A.A.Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz **32**, (1957) 1442.
- [27] C. Caroli, P. G. de Gennes, J. Matricon, Phys.Rev.lett **9**, (1964) 307-309.
- [28] J.Bardeen, R.Kümmel, A.E.Jacobs, L.Tewordt, Phys.Rev **187**, (1969) 556-569.
- [29] H.A.Blackstead et al, Solid. Stat. Comm, (2000) 115137.
- [30] T.Reuss, «Thèse de doctorat», l'Université Joseph Fourier, Grenoble, (2000).
- [31] P. Mathieu et al, Europhys. Lett **5**, (1988) 67.
- [32] B.D.Josephson, Phys.Rev.Lett **1**, (1962) 251-253.
- [33] D.Esteve, J.M.Martinis, C.Urbina, M.Devoret, G.Collin, P.Monod, M.Ribault, A. Revcolevschi, Europhys. Lett **3**, (1987) 1237-1242.
- [34] D.A.Bonn, R.Liang, T.M.Riseman, D.J.Baar, D.C.Morgan, K.Zhang, P.Dosanjh, T.L.Duty, A.MacFarlane, G.D.Morris, J.H.Brewer, W.N.Hardy, C.Kallin, A.J.Berlinsky, Phys.Rev.B **47**, (1993) 11314-11328.
- [35] C.C.Tsuei, J.R.Kirtley, C.C.Chi, L.S.Y.Jahnes, A.Gupta, T.Shaw, J.Z.Sun, M.B.Ketchen, Phys.Rev.Lett **73**, (1994) 593-596.
- [36] C.C.Tsuei, J.R. Kirtley, Rev. Mod. Phys **72**, (2000) 969-1016.
- [37] A.Damascelli, Z.Hussain, Z.X.Shen, Rev.Mod.Phys **75**, (2003) 473-541.
- [38] J. Albering , "Hochtemperatur-Supraleiter-Technologie", Anorganisch chemische Technologie, (2003).
- [39] M.Opel et al, Ecole polytechnique fédérale, 1015 Lausanne, Switzerland, (2001).
- [40] S.Ouazi, «Thèse de doctorat », Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2004).
- [41] P.Bourges, «Thèse de doctorat», Université de Paris Sud Centre d'Orsay (2003).
- [42] J.Bobroff, «Habilitation à Diriger des Recherches, Spécialité Sciences Physiques», Université Paris Sud, Centre d'Orsay, (2004).
- [43] P.Larsson, « Thèse de doctorat », Göteborg Sweden, (1999).
- [44] R.Liang, T.Nakamura, H.Kawaji, M.Itoh, T.Nakamura, PhysicaC **170**, (1990) 307-314.
- [45] J.D.Jorgensen, B.W. Vial, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H.Claus, W.K.Kwork, phys. Rev.B **41**, (1990) 1861.
- [46] B.Raveau et al, « Crystal chemistry of High-T_c Superconducting Copper oxides », Spring Series in Materials Science 15, p 94-95 (1991).

REFERENCES

- [47] Z.Konstantinovié « Thèse de doctorat en science », Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2000).
- [48] A.A.Abrikosov et al, Zh. Eksp. Teor. Fiz **39** (1960) 1781.
- [49] L.P.Gorkov, Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz **40** (1984) 351.
- [50] K.Maki, Superconductivity, édité par R.D. Parks , New York, **2**, (1969).
- [51] T.R.Chien, Z.Z.Wang, N.P.Ong, Phy.Rev.Lett **67**, 15 (1991) 2088–2091.
- [52] I.W.Chen and Y. Wang, Ferroelectrics, **206**, (1998) 245.
- [53] A.E.Glazounov, A.K.Taganstev, A.J.Bell.Ferroelectrics.**184**, (1996) 217.
- [54] J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, Physica C **281**, (1997) 69-75.
- [55] I.Chong et al, Science **276** (1997) 770-773.
- [56] D.T.Verebelyi, C.W.Schneider, Y.K.Kuo, M.J.Skove, G.X.Tessema J.E.Payne, Physica C **328**, (1999) 53-59.
- [57] F.Herman et al, Phys.Rev.B **38**, (1988) 204.
- [58] M.K. Yu et al, Phys.Rev.B **48**, (1993) 939- 944.
- [59] A.B.Richert, R.E.Allen, Phys. Rev. B **37**, 13 (1988) 7496-7501.
- [60] R.Kuentzler et al, Physica C **153-155**, (1988)1032-1033.
- [61] J.Toulouse and R.Pattnaik, Ferroelectrics **199**, (1997) 287.
- [62] D.Vielhand, M.Wuttig and L. E. Cross, Ferroelectrics **120**, (1991) 71.
- [63] J.C.L.Chow et al, Supercond. Sci.Technol.**011** (1988) 369-374.
- [64] G.W.Kammlot, T.H.Tiefel, S.Jin, Appl.Phys.Lett **56**, (1990) 2459.
- [65] J.M.Tarascon, L.H. Greene, P.Barboux, W.R. Mckinon, G.W. Hull, T.P. Orlando, K.A. Delin, S. Foner, E.J. McNiff Jr, Phys.Rev.B **36**, (1987) 8393.
- [66] E.T. Muromachi, Y.Yuchida, K. Kato, J.J.Appl.Phys **26**, (1987) L 2087.
- [67] P.H.Anderson, H.Fjellvåg, P.Karen, A.Kjekshuse, Acta.Chem.Scan **45**, (1991) 698.
- [68] T.Kajitani, K.Kusaba, M.Kikuchi, Y.Syono, M.Hirabayashi, Jpn..J.Appl.Phys.**27**, (1988) L354.
- [69] Y.Shimikawa, Y.Kubo, K.Utsumi, Y.Takeda, M.Takano, Jpn.J.Appl.Phys.**27** (1988) L1071.
- [70] H.Zhenhui, Z.Zhan, S.Shifang, C.Zuyao, Z.Kirui, Z.Jiansheng, Solid State Commun **66**, (1988) 1215.
- [71] S.S.AtaAllah, Y.Xu, Ch.Heiden, Physica C **221**, (1994) 39.
- [72] G.Roth, P.Adelmann, R.Ahrens, B.Blank, H.Bürkle, F.Gompf, G.Heger, M.herview, M.Nidel, B.Obst, J.Pannetier, B.Raveau, B.Renker, H.Rietschel, B.Rudolf, H.Wühi, PhysicaC **162-164**, (1989) 518.

REFERENCES

- [73] G.Xiao, F.H.Streiz, A.Gavrin, Y.W.Du, C.L.Chien, Phys. Rev.B **35**, (1987) 8782.
- [74] H.Zhang, X.Y.Zhou, Y.Zhao, S.H.Liu, Q.R.Zhang, Solid State Commun **72**, (1989) 75.
- [75] C.Lin, Z.X.Liu, J.Lan, Phys. Rev.B **42**,(1990) 2554.
- [76] R.Dupree, A.Gencten, D.McK.Paul, Physica C **193**, (1992) 81.
- [77] B.Jayaram, S.K.Agawal, C.V.Narisimha Rao, A.V.Narlikar, Phys.Rev.B **38**, (1988) 2903.
- [78] S.Leibus, «Thèse de doctorat», Université de Limoges, (2003).
- [79] A.Ayadi, « Thèse de doctorat »,Université Bordeaux, France (2005).
- [80] B.Domenichini, T.Caillot, Acta.Materialia **51**, 16 (2003) 4815-4821.
- [81] H.Mostaghaci, R.J.Brook et al, Br.Ceram.Trans.J **84**, (1985) 203.
- [82] R.W.Rice, "Porosity of Ceramics", Dekker Inc. New York, (1998).
- [83] P.Charle, J.R.Poole, «Hand book of Superconductivity», Université de Sud de Caroline, (2000).
- [84] R.S.Roth et al, In Ceramic superconductors II, Publ.American Ceramic Society.**13** (1988).
- [85] W.Wong-Ng et al, J.Amer.Ceram.Soc **81**, (1998) 1829.
- [86] J.D.Jorgenson, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K/J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Sculler, C.U.Segre, K. Zhang, M.S.Kleefisch, Phys.Rev. B **36**, (1987) 3608.
- [87] Y.Gao et al, J.Mater.Res **5**, (1990) 1363.
- [88] T.Delage, « Thèse de doctorat », Université de Limoges, (2003).
- [89] N.Boussouf, « Thèse de Magister », Université de Mentouri Constantine, (2004).
- [90] D.J.C.Walker, A.P.Mackenzie, J.R.Cooper, Phys.Rev.B **51**, (1995) 15 653-15 656.
- [91] B.Fayçal, « Thèse de Magister », Université de Mentouri Constantine, (2002).
- [92] ICDD.JCPDS-International.Centre for diffraction Data, (1997).
- [93] C.D.Boeck, « thèse de doctorat », Université libre de Bruxelles, (1997).
- [94] M.Affronte, D.Pavuna, M.François, F.Licci, T.Besagni, S.Cattani, Physica C **162-164**, (1989) 1007-1008.
- [95] E.Kandyel, Physica C **122**, (2005) 102-111.
- [96] S.H.Naqib, R.A.Shakalov, J.R.Cooper, Physica C **407**, (2001) 73-81.
- [97] P.Foursnier et al, Physica C **177**,(1991) 159-161.
- [98] L.Zhang, L.P.Yu, W.Zhang, Y.Z.Wang, H.Zhang, Y.Zhao, Physica C **357-360**,(2001)194-196.
- [99] G.Xiao, M.Z.Cieplak, A.Gavrin, F.H.Streiz, A.Bakhshai, C. L.Cien, Phys. Rev. lett **60**,14 (1988) 1446-1449.
- [100] K.Westerhol, M.Arndt, H.Bach, P.Stauche, Physica C **153-155**, (1988) 862-863.
- [101] M.Mehbod, P.Wyder, R.Deltour, P.H.Duvingneaud, Physica C **153-155**, (1988) 856-857.

REFERENCES

- [102] M.Kurisu, K.Kumagai, Y.Maeno, T.Fujita, *Physica C* **152** (1988)339-344.
- [103] I.Dhingra, S.C.Kashyap, B.K.Das, *J.Mater.Res*, **9**, 11(1994) 2271-2277.
- [104] L.Zhang, X.F.Sun, X.Chen, H.Zhang, *Physica C* **386**, (2003) 271-274.
- [105] J.M.Tarascon, P.Barboux, P.F.Miceli, L.H.Greene, G.W.Hull, M.Eibschutz, S.A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37**, 13 (1988) 7458-7469.
- [106] H.Shimizu, T.Kiyama, J.Arai, *Physica C* **196**, (1992) 329-334.
- [107] M.F.Yan, W.W.Rhodes, P.K.Galiagher, *J.Appl.Phys* **63**, 3 (1988) 821-828.
- [108] C.T.Lin, S.X.Li, A.Mackenzie, W.Zhou, P.D.Hunneyball, W.Y.Liang, *Physica C* **193**, (1992) 129-136.
- [109] V.N.Vieira, P.Pureur, J.Schaf, *Phys. Rev. B* **66**, 224506 (2002) 1-11.
- [110] E.F.Makarov et al, *Physica C* **415** (2001) 29-39.
- [111] S.B.Ogale, K.M.Gapchup, P.Lele, D.D.Choughule, R.C.Chikate, G.Marest, *Physica C* **257**, (1996) 375-381.
- [112] T.Guerfi, « thèse de Magister», Université de Mentouri Constantine, (1998).
- [113] F.Y.Chuang, D.J.Sue, C.Y.Sun, *Mater Res Bull* **34**, 10(1995)1309-1317.
- [114] J.Yun, M.P.Harma, Y.T.Chou, *J. Mater. Res*, **9**, 6(1994)1342-13492.
- [115] J.Joo, J.P.Singh, R.B.Peopel, *J. Appl. Phys.***71**,5 (1992)2351-2354.
- [116] A.K.Tiagi, S.Tyagi, T.P.Sharma, *mater sci and eng*, **B45**, (1997) 88-97.
- [117] M.M.Carnasciali, G.A.Cosin, M.Ferretti, B.A.Franceschi, *J.Therm.Anal* **137**,(1991) 1709.
- [118] K.H.Yoon, S.S.Chang, *J.Appl.Phys* **67**, (1990) 2516.
- [119] T.Itoh, M.Uzawa, H.Uchikawa, *Mater.Sci.Lett.* **77**, (1988)130.
- [120] M.kikuchi, Y.Syono, A.Tokiwa, K.O.Ishi, H.Arai, K.Hiraga, N.Kobayashi, T.Sasaoka, Y.Muto, *J.J.Appl.Phys* **26**, (1987) L1066-L1069.
- [121] T.H.Tiefel, S.Jin, R.C.Sherwood, M.E.Davis, G.W.Kammlott, P.K.Gallagher, D.W.Johnson. Jr, R.A.Fastnacht, W.W.Rhodes, G.T.Goudy, *Matter.Lett* **7**, (1989) 363.
- [122] D.Shi, H.J.Len, R.B.Peopel, G.T.Goudey, *J.Appl.Phys* **68**, 1 (1990) 228.
- [123] A.li, X.N.Ying, Y.B.Qi, X.S.Xu, Z.H.Bao, Q.M.Zhang, Y.P.Zhu, Y.N.Wang, *PhysicaC* **341-348** (2000)669-670.
- [124] S. He, Y.Zhao, *Supercond.Sci.Technol*,**17**(2004)833-837.

ملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير المركب الفائق الناقلية $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ حيث $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ انطلاقاً من الأكاسيد (Y_2O_3, CuO, ZnO) و الكربونات الأولية $BaCO_3$ ، باستعمال طريقة التفاعل في الحالة الصلبة. قد تم تحليل هذه العينات باستعمال تقنية الأشعة السينية DRX، المجهر الإلكتروني الماسح MEB، التحليل الحراري وقياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة.

و من منحنيات الأشعة السينية المتحصل عليها بعد عملية الكلسنة لهذه العينات يتبين لنا جلياً وجود الطور Y123 بنسبة كبيرة مرفوقاً بالطور الوسطي ($Y011$) $BaCuO_2$ و لكن بنسب ضئيلة جداً. ثم بعد عملية التليد التي تمت عند درجة حرارة $940^\circ C$ خلال مدة زمنية قدرها 24h، نلاحظ وجود الطور Y123 مر فوقاً بنسب قليلة من الشوائب التي تتناقص بزيادة تركيز Zn حتى تختفي تماماً. نلاحظ أيضاً غياب الأطوار التي تحتوي على العنصر Zn.

استعمل برنامج CELREF لإيجاد قرائن ميلر و ثوابت الشبكة، و لمعرفة بنية الطور Y123. فيتبين في النهاية أن الطور هو من النوع المعيني المستقيم و أن ثوابت الشبكة a و c تنقص على عكس b الذي يزيد بزيادة نسبة الزنك.

أما التحليل الحراري التفاضلي فبين بأن وجود Zn ليس له تأثير كبير على درجة حرارة تفكك $BaCO_3$ ، ولكن التأثير الواضح كان على درجة حرارة تشكل المركب، حيث نلاحظ ظهوره عند درجات حرارة أقل من تلك التي لم تطعم. فمن هذا نستنتج أن إضافة Zn يحفز تشكل المركب في درجات حرارة منخفضة.

توضح المشاهدات بالمجهر الإلكتروني الماسح بأن الحبيبات لها أشكال مختلفة، أما بالنسبة لحجمها فهو أكبر في العينات المحتوية على الزنك بالمقارنة مع تلك التي هي خالية منه، نلاحظ أيضاً تناقص الفراغات. أما القياسات الكهربائية فقد أثبتت السلوك المميز للمعادن الفائقة الناقلية و بينت مفعول Zn على انخفاض درجة الحرارة الحرجة.

Abstract

In this work, we have elaborated superconductor compound $YBa(Cu_{1-x}Zn)_3O_{7-\delta}$ with $x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03$ and 0.04 from the oxides (Y_2O_3, CuO, ZnO) and the carbonate $BaCO_3$. The specimens were prepared by the conventional solid state reaction, using the stoichiometric composition corresponding to proportions $1/2/3(1-x)/3x$. In order to characterize these specimens, the following experimental techniques were used: X ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM) and measurements of resistivity $\rho(T)$.

The spectras of XRD show, after calcination, the presence of Y123 phase with a majority fraction, accompanied by the parasite phase $BaCuO_2$ (Y011). After the sintering treatment, the spectras of pellets witch elaborated under pressure of 1 tonn/cm^2 at 940°C during 24h, give also Y123 with Y011 phase. The fraction of Y011 phase decrease with the increasing of Zn concentration until its disappearance at $x= 0.03$.

The indexing of spectra, using CELREF software, show that the structure of samples is orthorhombic, and the cell parameters **a** and **c** decrease with the increasing of the Zn concentration, when the **b** parameter increase.

The DTA curves show that the zinc haven't a very remarkable influence on the decomposition temperature of $BaCO_3$, but the peak formation of $YBa(Cu_{1-x}Zn)_3O_{7-\delta}$ have affected by the zinc addition, because this peak shift to the low temperatures, then the zinc favor the formation of this phase at temperatures lower than that one no doped.

The SEM micrographics show the zinc influence on the structure of the phase, decreasing of the pores with the increasing of the concentration of Zn, and also the change of size and form of grains.

Finally, the measurements of resistivity confirm the superconductive character of the prepared samples.and show the effect of Zn on T_c .

Résumé

Dans le but d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés des céramiques supraconductrices, nous avons élaboré le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn})_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03$ et $0,04$, à partir du carbonate BaCO_3 et d'oxydes primaires (Y_2O_3 , CuO , ZnO), par la méthode de la réaction à l'état solide, en utilisant une composition stoechiométrique dans les proportions $1/2/3(1-x)/3x$. Les échantillons ont été ensuite caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle (ATD), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures de la résistivité en fonction de la température.

L'analyse des résultats de DRX de la poudre calcinée, montre l'apparition de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123), fraction majoritaire, accompagnée de la phase intermédiaire BaCuO_2 (Y011). Après traitement de frittage à 940°C pendant 24h des pastilles formées sous une pression de 75MPa, les spectres DRX montrent la présence de la phase Y123 et la disparition de la phase parasite avec les concentrations plus élevés de zinc. Enfin, on remarque l'absence des phases qui peuvent contenir le zinc.

Le logiciel CELREF a permis d'indexer les indices de Miller et de déterminer les paramètres de maille **a**, **b** et **c** en fonction du taux de zinc. Les résultats obtenus montrent une diminution de **a** et **c**, au moment que **b** augmente.

Les courbes de l'ATD montrent que le zinc n'a pas d'influence remarquable sur la température de décomposition de BaCO_3 , mais il affecte la température de formation de la phase puisqu'il y a un décalage de cette dernière vers les basses températures quand on rajoute le zinc. Donc, le zinc favorise la formation de la phase à des températures plus basses que celle de l'échantillon non dopé.

Les micrographies MEB montrent en revanche un changement de forme et de la taille des grains avec l'adjonction du zinc qui s'accompagne de la présence de la phase parasite BaCuO_2 ; cette dernière disparaissant pour des teneurs supérieures à 2% de zinc.

Enfin, les mesures de résistivité électrique en fonction de la température confirment le caractère supraconducteur des échantillons préparés et montrent bien l'influence du zinc sur la température critique T_c , ce qui se traduit par une diminution de la T_c quand le zinc augmente.