

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

Mémoire

Présenté Pour Obtenir Le Diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Cristallographie

THEME

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

Par: *Ben Milat Ahmed*

devant le Jury :

Président :	Z .OUILI	Prof.	Univ. Constantine
Rapporteur :	A.BOUABELLOU	Prof.	Univ. Constantine
Examineurs :	N. Attaf	Prof.	Univ. Constantine

Soutenu le : 18 /12 /2014

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes parent. Aucun mot ne serait témoigner
de l'entendu
des sentiments que j'éprouve à leur égard.*

A mes frères;

A ma femme

A ma sœur Radia;

A tous mes ami(e)s et collègues.

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

Ahmed

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces de l'Université de Constantine 1 sous la direction de Monsieur **A. Bouabellou**, Professeur au Département de Physique de l'Université Constantine 1

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 **Z. Ouili**, professeur au Département de Physique de l'Université Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs **N. Attaf**, Professeur au Département de Physique de l'Université de Constantine 1, 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.

Je tiens également à remercier messieurs **M.Mahtali** professeur au Département de physique de l'université constantine 1 et *M^{lle}* **S.CHAMEKH** pour leurs conseils scientifiques et leurs aides

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : GENERALITES

I-1- Introduction 3

I-2- Histoire de la Supraconductivité..... 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..... 8

I-5-1-Théorie des frères LONDON 8

I-5-2-Théorie de Ginzburg-Landau 9

I-5-3-Théorie BCS 9

I-5-4- Abrikosov 10

I-6-Les types de supraconducteurs 10

I-6-1 Les différents types de supraconducteurs 10

I-6-1-1- Supraconducteurs de type I..... 10

I-6-1-2- Supraconducteur de type II 11

I-7-Les vortex 12

I-7-1-Les effets du piégeage 12

I-7-2- Densité de courant critique..... 13

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

I-9-Quelques applications..... 17

CHAPITRE II : structure et substitutions dans l' YBaCuO

II-1- Généralités sur les propriétés structurales des SHTC	18
II-2- Structure cristalline du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	19
II-2-1 Structure orthorhombique	19
II-2-2 Structure tétragonale	19
II-3- Rôle des plans CuO_2	20
II-4- Influence de la densité des porteurs	21
II-5- Effet de la stœchiométrie en oxygène	21
II-5-1- sur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	22
II-5-2- sur les paramètres du réseau cristallin	23
II-6- La substitution.....	23
II-6-1 Le diagramme de phase	23
II-6-2 L'effet des substitutions dans les cuprates	23
II-6-2-1 Phase antiferromagnétique.....	24
II-6-2-2 Phase supraconductrice.....	24
II-6-3 l'effet des substitutions sur la phase Y123.....	24
II-6-3-1 Substitution dans les sites d'Yttrium et Baryum.....	26
II-6-3-2 Substitution dans le cuivre	26
II-6-4 Dopage par le zinc et le calcium	27

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1 Introduction	28
III-2 Elaboration des céramiques.....	28
III-2-1 Méthodes d'élaborations.....	28
III-2-2 Procédure expérimentale.....	29
III-3 Diagramme de phase	30
III-4 Notre procédure.....	32
III-5 Techniques expérimentales	36
III-5-1 La diffraction des rayons X.....	36
III-5-2 La microscopie électronique à balayage	38
III-5-3-L'analyse thermique différentielle	39
III-5-4-L'analyse thermo-gramétrique.....	40

CHAPITRE IV : RESULTAS ET DISCUSSION

IV-1-Introduction.....	41
IV-1-2 Analyse par diffraction des Rayons X (DRX).....	41
IV-2-1 Indexation des spectres de DRX.....	44
IV-3-Résultats du M.E.B.....	45
IV-4 -Résultats des mesures de résistivité électrique	48
CONCLUSION GENERALE.....	50
REFERENCES	51

Introduction Générale

Introduction Générale

Un grand pas en avant dans le développement des supraconducteurs a été réalisé en 1986, quand Johannes Bednorz et Karl Müller du laboratoire de recherche IBM de Zurich ont découvert le premier matériau supraconducteur à une température de 35 K. Il s'agit d'une céramique supraconductrice composée d'un oxyde de cuivre, additionné de lanthane et de baryum. Sa température critique de 35 K mit fin à l'idée d'une limite théorique établie à 23 K à l'époque et l'ère des Supraconducteurs à Haute Température (SHT) commença [1].

Peu après, les atomes de lanthane de la céramique supraconductrice furent remplacés par de gros atomes d'yttrium pour former un nouveau composé qu'on appelle maintenant YBaCuO et qui possède une température critique de 93 K. En 1988, c'est la supraconductivité du composé BiSrCaCuO, en dessous de 105 K, qui est découverte par Hiroshi Maeda et al. Ces découvertes offraient de nouvelles possibilités aux applications de la supraconductivité à une plus grande échelle, puisque l'azote liquide, beaucoup moins onéreux à produire que l'hélium liquide, pouvait être utilisé pour refroidir les matériaux [2].

Malgré les 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 [4-6], 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.

Dans *le premier chapitre* de la thèse, nous donnerons un aperçu bibliographique relatif aux propriétés fondamentales des supraconducteurs, d'une manière générale, et des supraconducteurs à haute température critique d'une manière plus particulière. Ainsi, seront évoquées les grandes théories phénoménologiques et microscopiques qui fondent la supraconductivité et ses caractéristiques physiques.

Le deuxième chapitre sera consacré à une revue bibliographique exhaustive des propriétés structurales, cristallographiques et physiques du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ainsi qu'à celle concernant les effets des différents dopages sur ce matériau, et plus particulièrement la substitution par calcium.

Le troisième chapitre sera consacré à la méthode d'élaboration des échantillons et également aux techniques expérimentales d'analyses utilisées pour leurs caractérisations.

Le quatrième et dernier chapitre nous exposerons les principaux résultats expérimentaux auxquels on est parvenu ainsi que leur discussion.

Finalement, une conclusion générale résumant l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Généralités

I-1- Introduction

Plusieurs études ont été réalisées dans le domaine 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- Histoire de la Supraconductivité

La découverte, en 1911, de la supraconductivité est due au hollandais **Kammerling Onnes**. Il étudiait à cette époque le comportement électrique de métaux très purs à basse température. Ayant réussi, peu auparavant, à liquéfier l'hélium (le gaz inerte dont le point d'ébullition est le plus bas, soit 4,21K à pression ambiante), il avait accès à des températures encore jamais atteintes. [5]

On savait déjà que, de façon générale, la résistivité des métaux diminue linéairement avec la température jusqu'à un certain point. Au dessous de ce point, elle reste généralement constante malgré un abaissement supplémentaire de la température. C'est la résistivité résiduelle due aux impuretés présentes dans le métal (le cuivre, par exemple, même très pur, garde toujours quelques défauts dans sa structure cristalline). **Onnes** choisit donc d'étudier le mercure, ce métal pouvant atteindre un niveau de pureté très poussé. Le résultat de la mesure était complètement inattendu: au dessous de 4,15K, la résistivité tombait abruptement à zéro [7].

La supraconductivité a été mise, ensuite, en évidence sur un certain nombre de métaux, comme l'aluminium, puis sur des alliages à des températures toujours basses (T_c égale à 17,9K pour Nb_3Sn et 23,2K pour Nb_3Ge) [8].

Une autre classe importante de matériaux, beaucoup plus récente, est celle des supraconducteurs dits à haute température critique (SHTC). Découverts en 1986, ces matériaux ont pour point commun une structure cristalline comprenant un ou plusieurs plans d'oxyde de cuivre d'où leur nom de cuprates. Ces plans sont séparés par des couches d'éléments lourds tels que l'yttrium et le baryum ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), le bismuth, le strontium et le calcium ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$), etc. La température critique de ces composés peut dépasser 130K. Le plus étudié d'entre eux, l' $YBaCuO$, a une température critique d'environ 90K (cette valeur est valable pour un dopage optimum en oxygène, elle se dégrade lorsque le dopage diminue). Ces supraconducteurs, bien qu'encore peu utilisés industriellement, sont très prometteurs et sont l'objet de la grande majorité des efforts de recherche en supraconductivité.

On peut encore mentionner l'existence de matériaux organiques soit à base de molécules complexes, comme le bis (éthylendithia) tetrathiafulvalene, abrégé BEDT-TTF, soit à base de fullerènes, comme le K_3C_{60} , et des oxydes ne contenant pas de cuivre comme le $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. Ces différents matériaux n'ont jusqu'à le jour pas permis de dépasser des températures critiques de l'ordre d'une trentaine de Kelvin [7].

La **figure I.1** . [9] montre l'évolution de la température critique des supraconducteurs découverts depuis 1911.

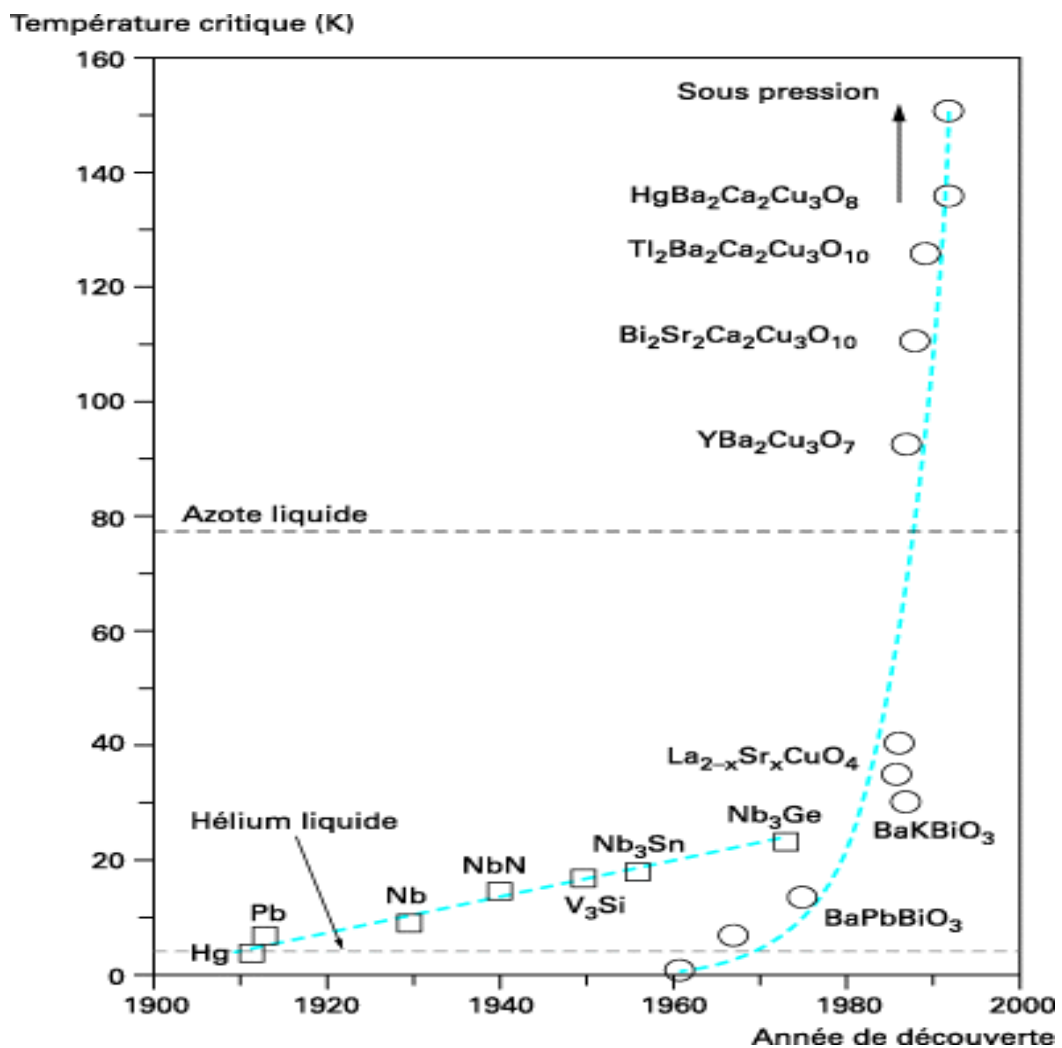


Fig. I. 1. Evolution de la température critique des supraconducteurs depuis 1911.

I-3- Propriétés élémentaires des matériaux supraconducteurs

I-3-1- Résistivité électrique

La supraconductivité est un phénomène électromagnétique survenant dans certains matériaux à très basse température, caractérisé par l'absence de toute résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau. **Figure I. 2**

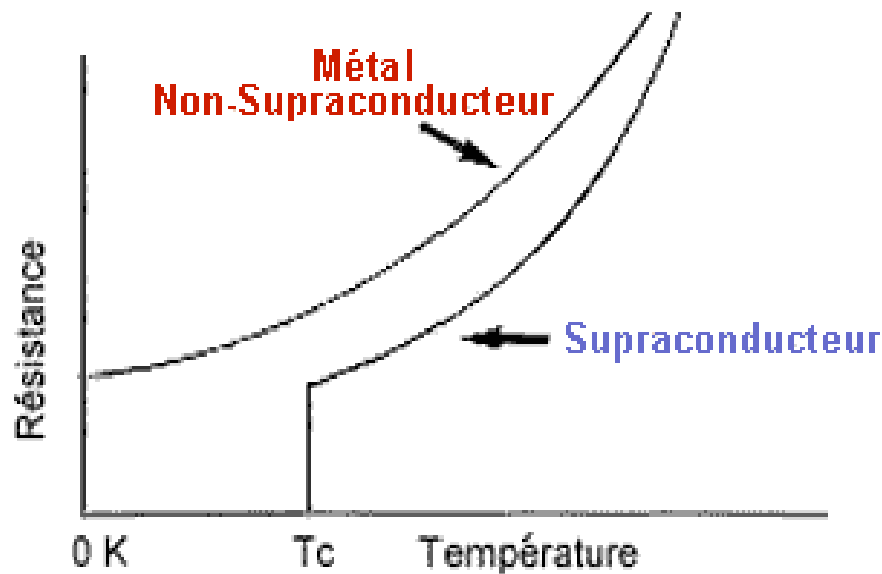


Fig. I. 2. Résistivité électrique des supraconducteurs [10].

I-3-2- Effet Meissner :

Lorsqu'un supraconducteur est refroidi en dessous de sa T_c en présence d'un champ magnétique extérieur H_a (inférieur au champ critique H_c), celui-ci est expulsé du matériau de la même façon, si l'on refroidit le supraconducteur puis que l'on applique un champ magnétique, les lignes de flux ne pénètrent pas dans le matériau [11]. Le champ magnétique B à l'intérieur du matériau est donc nul. Cette caractéristique appelée « effet Meissner » n'est pas une propriété d'un conducteur parfait qui est seulement caractérisé par sa résistance nulle **Figure I.3**

Meissner et Ochsenfeld ont expliqué cette propriété des supraconducteurs par l'apparition de super courants à la surface du matériau créant un flux magnétique B_s qui s'oppose exactement au champ magnétique extérieur.

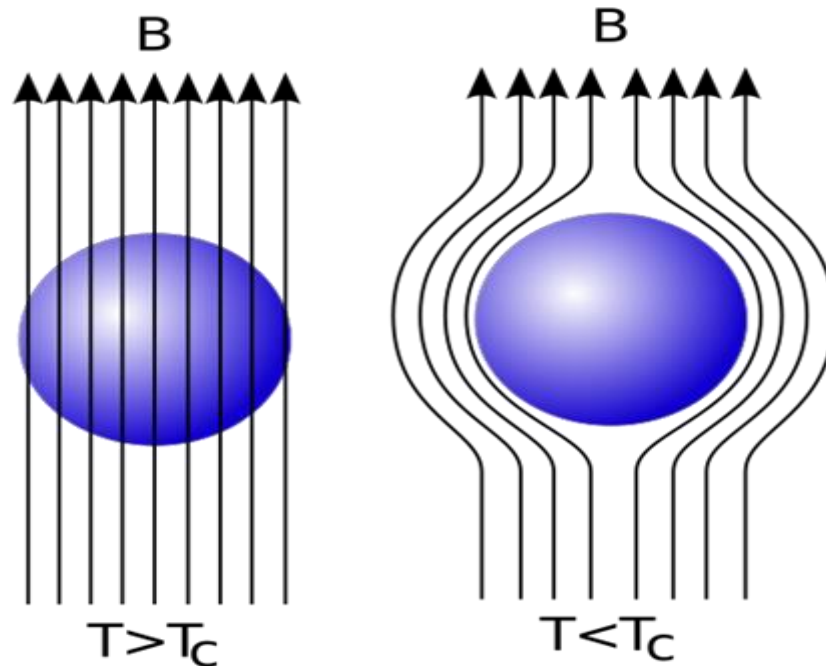


Fig. I. 3. Effet Meissner dans une sphère supraconductrice

I-3-3- Surface critique :

Les supraconducteurs sont également diamagnétiques, ils repoussent tout champ magnétique auquel ils sont soumis. Pour qu'un matériau passe à l'état supraconducteur, il doit se trouver en dessous d'une certaine température, appelé température critique (T_c), mais il existe aussi une limite à l'intensité du courant qui le parcourt (intensité critique I_c), et à l'intensité du champ magnétique auquel il est soumis (champ critique H_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.** [12]

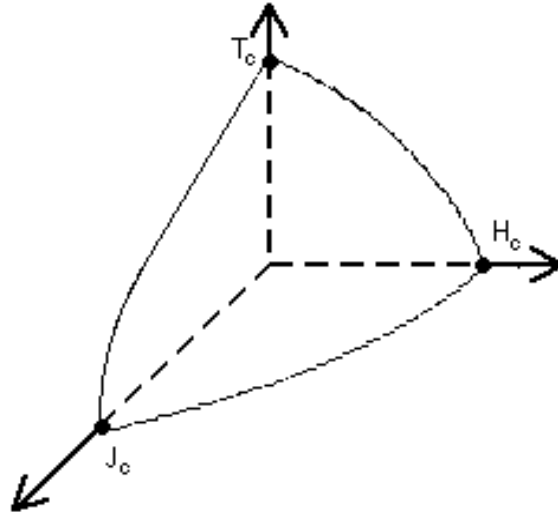


Fig. I. 4. Illustration de la dépendance fonctionnelle de l'état supraconducteur en ce qui concerne le champ magnétique, la température et la densité de courant.

I-4- longueurs caractéristique des supraconducteurs :

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) [13].

I-4-2- longueur 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 [14].

I-5- théories des supraconducteurs**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 [14]:

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

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 [15].

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) [16]. 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 [17].

I-5-4- Théorie d'Abrikosov

En 1957 Abrikosov proposa une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II. Partant du fait que l'énergie de surface est négative dans cette phase, cette théorie propose que le supraconducteur se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices. La théorie (comme les expériences) montre que des régions normales ont la forme d'un tube parallèle au champ magnétique. Chacun de ces tubes, appelés vortex, porte un quantum de flux magnétique Φ_0 [18] :

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = \frac{\pi\hbar}{|e|} = 2.10^{-7} \text{ Tesla.cm}^2 = 2.10^{-15} \text{ wb}$$

Les vortex n'étant pas indépendants et se repoussent, ils forment un réseau : réseau d'Abrikosov. Le pas séparant deux vortex est :

$$a = \left(-\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2}$$

1-6- Propriétés physiques des supraconducteurs

1-6-1- Les différents types de supraconducteurs

Le diamagnétisme parfait n'existe qu'en au dessous de certaines conditions de température et de champ magnétique. Considérons un échantillon supraconducteur porté à une température T inférieur à T_c . Soumis à un champ H , son comportement dépendra de la compétition entre :

- Le gain d'énergie apporté par la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal.
- Le cout d'énergie que nécessite d'expulsion du champ continu hors du matériau.

Un fort champ magnétique stabilisera la phase dans l'état normal. La manière dont le champ pénètre alors l'échantillon conduit à différencier deux classes de matériaux:

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

Les supraconducteurs de type I expulsent le flux magnétique de l'intérieur de l'échantillon lorsqu'ils passent de l'état normal à l'état supraconducteur. L'échantillon devient

donc parfaitement diamagnétique c'est-à-dire qu'il acquiert une susceptibilité magnétique négative (effet Meissner). La plupart des supraconducteurs conventionnels se comportent de cette façon [19].

La courbe d'aimantation en fonction de l'amplitude du champ H est présentée pour ces matériaux dans la figure I.8. En dessous d'une valeur seuil du champ critique, le champ critique H_c (T), l'échantillon est dans l'état supraconducteur. Au dessus de H_c (T), il revient dans l'état normal.

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

La courbe d'aimantation de ces matériaux est présentée dans la **figure I.5.** en même temps que celle des supraconducteurs de type I. On y distingue deux valeurs de seuil pour le champ magnétique, appelées champs critiques $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$. En dessous de $H_{c1}(T)$, l'échantillon est totalement supraconducteur : le flux magnétique n'y pénètre pas. Pour un champ intermédiaire ($H_{c1} < H < H_{c2}$), il présente une structure magnétique microscopique constituée de régions supraconductrices et de régions cylindriques normales, appelées vortex, dans lesquelles un quantum de flux pénètre. C'est l'état mixte, quand le champ est plus grand que $H_{c2}(T)$, l'échantillon revient dans l'état normal, dans lequel il est traversé dans sa totalité par le flux magnétique.

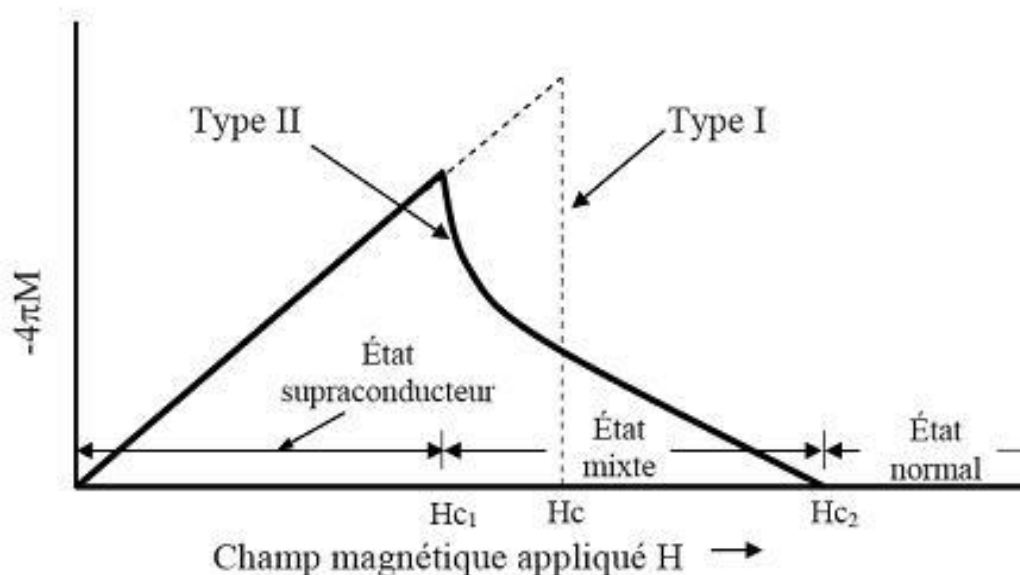


Fig. I. 5. Courbes d'aimantation en fonction du champ pour les supraconducteurs de type I (pointillé) et de type II (continu).

I-7- Les vortex

Un **vortex** est un tube de flux magnétique constitué d'un cœur de rayon ξ contenant des électrons "normaux", autour duquel circulent, sur un rayon λ , des courants supraconducteurs qui écrantent le champ magnétique appliqué. Dans le cas d'un film épais et d'une excitation magnétique appliquée selon l'axe Oz, le champ magnétique et la densité de courant d'écrantage engendrée par une ligne de flux varient radialement.

Les vortex se repoussent entre eux sous l'action répulsive des forces de Lorentz et c'est la pression magnétique qui les fait rentrer. Abrikosov a montré qu'ils formaient un réseau triangulaire [20]. Les vortex peuvent se déplacer sous l'effet des forces de Lorentz en dissipant de l'énergie. Cependant, les défauts et impuretés présents dans le matériau peuvent bloquer ce mouvement, provoquant l'ancrage des vortex. Le déplacement des vortex est un phénomène thermiquement activé [21]. **figure I.6**

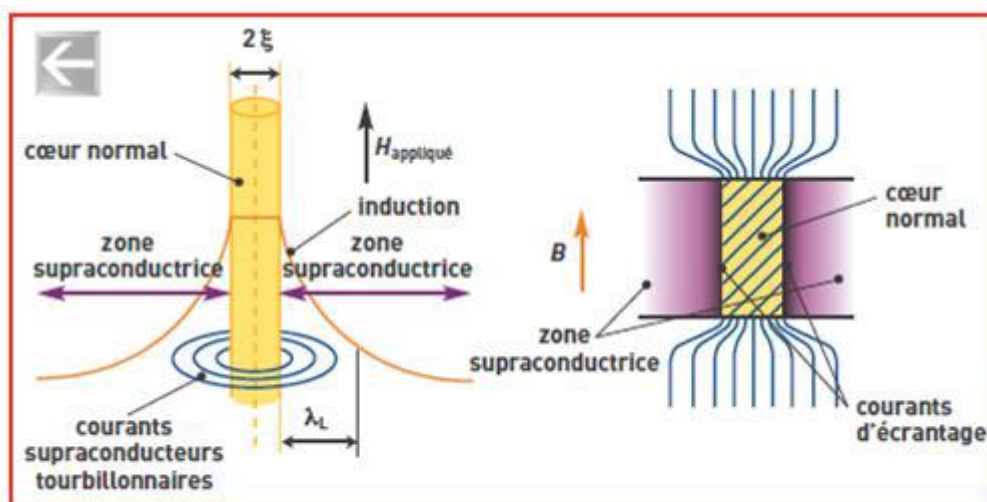


Fig. I. 6. Schéma d'un vortex mettant en évidence la longueur de cohérence et la profondeur de pénétration.

I-7-1- les effets du piégeage

Par définition, le courant critique I_c est le courant qui 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

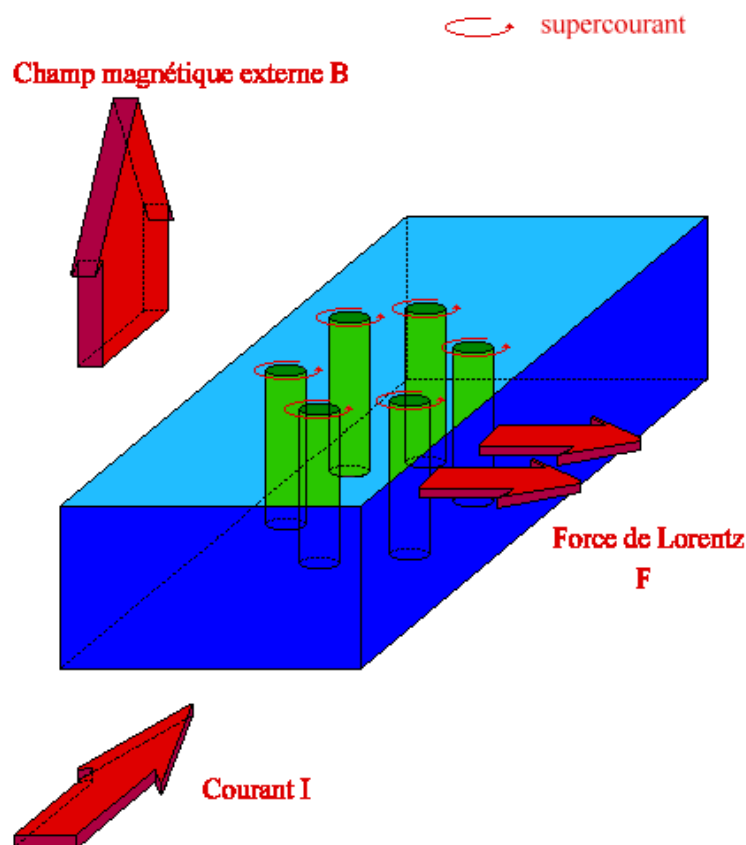


Fig. I. 7. Mouvement des vortex dans un supraconducteur.

persers, 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.7.** [13].

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 H_{c2} (T) à cause de l'anisotropie. [35].

I-7-2- Densité de courant critique

Nous avons vu que l'une des caractéristiques essentielles des supraconducteurs de type II est l'existence de vortex dans l'état mixte, lorsque le champ appliqué est compris entre H_{C1} et H_{C2} . C'est du comportement de ces vortex que vont dépendre les propriétés électromagnétiques des matériaux utilisés dans les applications pratiques de la supraconductivité [22]. En effet, si on considère un supraconducteur plongé dans un champ magnétique H ($H > H_{C1}$), dans lequel circule un courant électrique J_{ext} , les vortex présents subissent alors une force de Lorentz :

$$\vec{F} = \mu_0 \vec{J}_{ext} \wedge \vec{H}$$

Dans le cas où cette force est beaucoup plus faible que les forces de piégeage dues aux défauts dans le supraconducteur, les vortex seront immobiles dans l'échantillon. Dans le cas contraire, compte tenu de la taille de ses inhomogénéités (dislocations, impuretés, etc.), qui est du même ordre de grandeur ou plus grande que ξ , elles génèrent des barrières de potentiel qui empêchent le déplacement des vortex et contribuent collectivement à l'encreage des vortex. Cet effet d'ancrage des vortex est appelé «flux pinning».

En conséquence, quand la densité de courant imposée dépasse la densité de courant critique, les forces de piégeages ne sont plus suffisantes et les vortex commencent à se déplacer. Le déplacement de ces vortex induit un champ E_r donné par la relation :

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{V}$$

La présence de ce champ électrique non nul perpendiculaire à la direction du courant implique une dissipation d'énergie et le passage du matériau à l'état normal. La densité de courant critique serait alors nulle. Ainsi, la propriété supraconductrice de courant non-dissipatif est perdue ($R \neq 0$). La caractéristique du champ électrique E en fonction de la densité de courant J , est représentée sur la **figure I.8**. [23,24].

Pour les faibles valeurs de E avec J proche de $C J$ la courbe $E(J)$ est de forme exponentielle, c'est la région de « flux-creep ». Cela correspond à des déplacements des vortex dus à l'activation thermique. Pour les fortes valeurs de E avec $C J > J$, c'est la région de « flux flow ». Dans cette région, les vortex se déplacent ensemble et les pertes sont équivalentes à celles dues à des frottements visqueux. La densité de courant critique est donc celle qui va arracher les vortex des défauts provoquant un passage à l'état de « flux flow ». La densité de courant critique varie avec le champ magnétique, et plusieurs relations $J(B)$ C ont été proposées par divers auteurs [25,26].

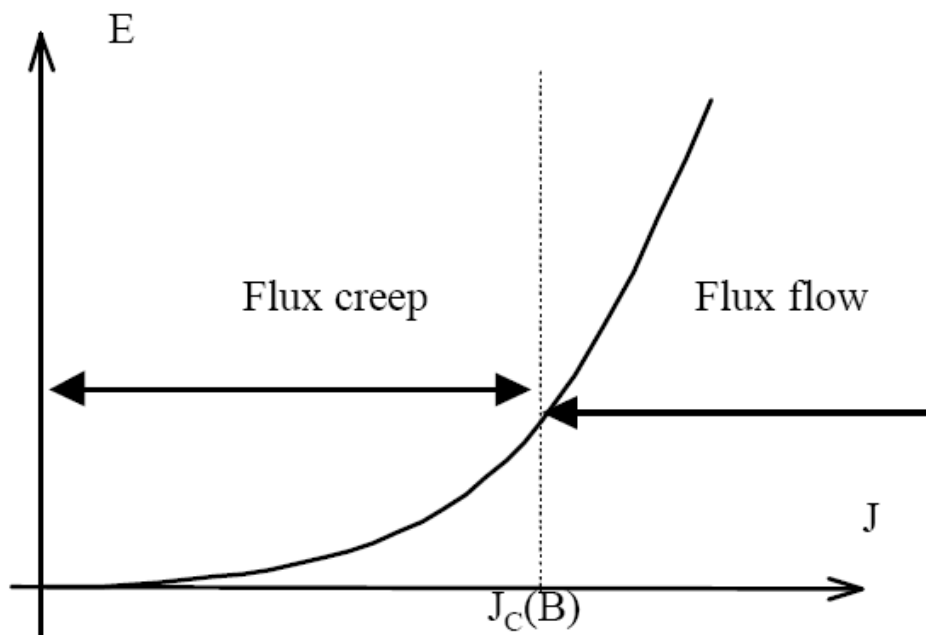


Fig. I.8. Caractéristique champ électrique-densité de courant à $T = 0K$

Il est donc tout à fait certain, qu'il y a une corrélation entre le mouvement des vortex et la dissipation d'énergie. Pour expliquer ce problème M. Tinkham [27] propose une approche microscopique qui considère les paires de Cooper comme étant des quasi-particules et le phénomène de dissipation comme résultant d'une différence entre le temps de désappariement des paires de Cooper (ou brisure des quasi-particules) et le temps de recombinaison de ces quasi-particules : le cœur d'un vortex avance en cassant des paires de Cooper en aval, moyennant un coût énergétique, et en abandonnant des quasi-particules en amont pour restituer de l'énergie au système. Par la suite, les quasi-particules vont se recombinaisonner en paires, mais beaucoup plus lentement qu'elles ne se sont désappariées, conduisant ainsi à un excès hors équilibre de quasi-particules susceptibles de fournir une dissipation en présence d'un courant.

Ceci explique, en partie, les mécanismes de dissipation liés au mouvement des «cœurs» de vortex. Réellement, ces derniers n'ont pas de déplacement au sens physique du terme, mais se manifestent beaucoup plus par reconstruction en laissant une traînée de quasi-particules qui est à l'origine d'une conductivité finie.

Donc, la dynamique des vortex est la résultante de forces de mise en mouvement et de forces d'immobilisation interdépendantes.

I-8- Effet Josephson

L'effet Josephson [28] est l'un des effets remarquable 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. **Figure I.9**

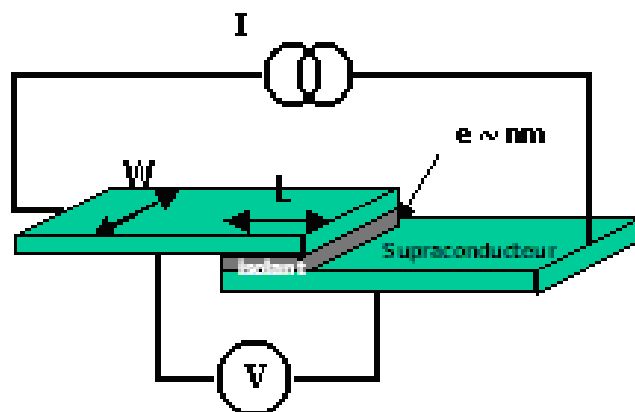


Fig. I.9 .Schéma de la jonction Josephson.

I-9 Quelques applications

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 poussée. 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 magnétique des aimants présents sous le train.
- Les supraconducteurs sont également très utiles dans le domaine médical, ou 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.
- La fabrication de composants microélectroniques à base de films minces de matériaux supraconducteurs connaît actuellement un très large succès.

Chapitre II

*Structure Et substitutions
dans $L'YBaCuO$*

II-1 Généralités sur les propriétés structurales des SHTC

Une part importante des recherches sur les SHTC a été consacrée à leur structure cristalline. La connaissance de cette structure représente un point de départ vers la compréhension des propriétés de ces nouveaux matériaux. Les SHTC sont des composés lamellaires formés de feuillets d'oxydes de cuivre, séparés par des plans constitués de feuillets d'ions de transition ou d'autres oxydes.

L'élément de base commun à tous les SHTC est la présence de plans cuivre oxygène CuO_2 . Ces plans expliquent l'appellation de cuprates donnée souvent à ces composés. De part et d'autre de ces plans, se trouvent des plans dits réservoirs contenant des cations dont la nature varie d'un composé à l'autre : Y^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{+2} , Sr^{+2} [29].

Les cuprates supraconducteurs sont classifiés selon le nombre de plans CuO_2 par maille et le caractère spécifique des couches intermédiaires **Tableau. II. 1**

<i>Cuprates</i>	<i>Plans CuO_2</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>Abréviation</i>
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	1	38	LSCO
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	1	24	NCCO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	2	93	YBCO
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	1	9-20	Bi-2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	85-92	Bi-2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	110	Bi-2223
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	1	95	Tl-2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	105	Tl-2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	125	Tl-2223
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	3	128	Tl-1224
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	1	98	Hg-1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	128	Hg-1211
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	135	Hg-1223

Tab.II. 1 Températures critiques de quelques oxydes à haute T_c [30]

Trois caractéristiques sont communes à tous les cuprates supraconducteurs :

- Le transport électronique s'effectue préférentiellement dans les plans CuO_2 ;
- Ces plans CuO_2 sont alternés avec d'autres couches qui contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) de ces plans conducteurs ; En modifiant la

composition chimique de ces couches intermédiaires (réservoirs de charge), on modifie la concentration des porteurs de charge des plans CuO_2 ;

- Cette opération (dite dopage) permet de modifier le caractère plus ou moins isolant ou métallique du composé [31].

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 [17].

II-2 Structure cristalline du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

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 et une structure quadratique tétragonale

II-2-1 Structure orthorhombique

Dans la structure orthorhombique, les paramètres de maille a et b ont des valeurs légèrement différentes ($a=3.836 \text{ \AA}$, $b = 3.879 \text{ \AA}$ et $c = 11.678 \text{ \AA}$) **figure II.1.b**. La maille élémentaire peut être décrite schématiquement par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe c .

- une couche Cu-O qui présente deux lacunes en oxygène par rapport à la pérovskite normale dans laquelle le cuivre Cu_1 est entouré de quatre atomes d'oxygène.

- une couche Cu-O_2 où le cuivre Cu_2 est entouré de cinq atomes d'oxygène.

La seconde partie de la maille est symétrique par rapport au plan Yttrium. [32].

II-2-2 Structure tétragonale

La maille élémentaire de cette structure est identique à celle de la structure orthorhombique, sauf qu'elle ne possède pas d'oxygènes O_1 suivant l'axe c . Les paramètres de maille sont $a=b=3.836 \text{ \AA}$ et $c = 11.678 \text{ \AA}$. L'absence des chaînes Cu-O suivant l'axe b dans la structure tétragonale entraîne la disparition de la supraconductivité [15] **Figure. II.1.a**

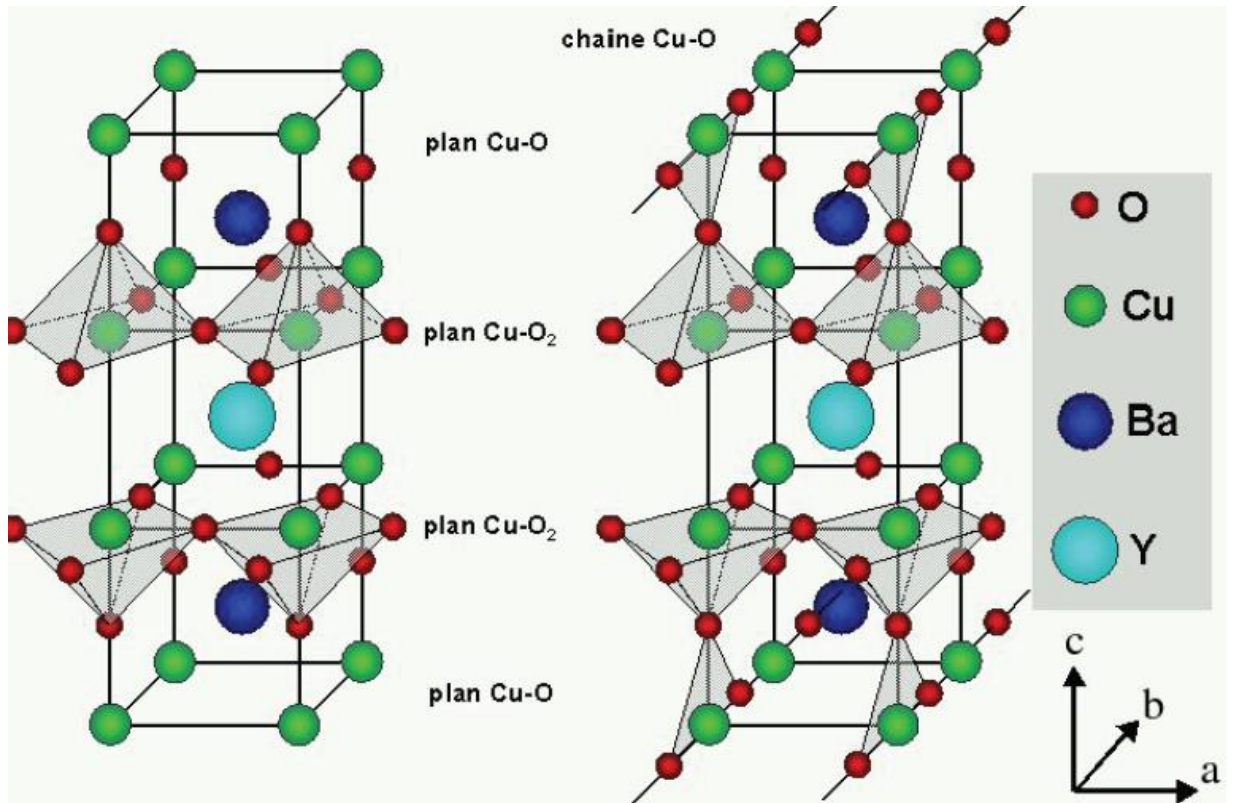


Figure. II.1 Schéma des structures des composés YBa₂Cu₃O₆ (à gauche) (a) et de YBa₂Cu₃O₇ (à droite)(.b)

11-3 Rôle des plans CuO₂

Il y a une relation physique entre la température critique T_c de ces nouveaux supraconducteurs et la présence des plans CuO₂. Une maille élémentaire comporte n couches de plans CuO₂, chacun étant séparé par des atomes d'yttrium (Y). Ces n plans sont encadrés par deux blocs contenant des métaux, des terres rares et de l'oxygène qui constitue des réservoirs de charges positives. On admet actuellement que la supraconductivité apparaît au niveau des plans CuO₂. Les blocs « réservoirs » jouent le rôle d'isolants, canalisant le courant suivant une direction précise, les plans ab . La densité de courant critique est beaucoup plus grande suivant la direction ab que suivant c [32].

La nature des atomes utilisés dans les blocs isolants définit les différentes familles de SHTC. Chaque famille contient un grand nombre d'oxydes supraconducteurs puisque le nombre de plans CuO₂ joue un rôle fondamental, de même que la stœchiométrie du composé[33]. **Figure.II.2.**

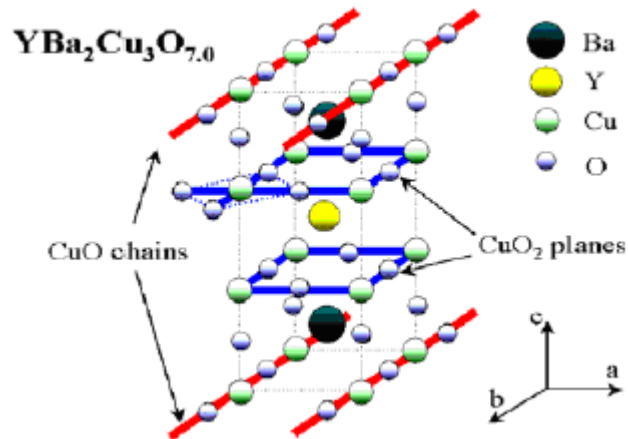


Fig. II.2. Représentations schématiques des plans CuO₂

II-4 Influence de la densité des porteurs

Les propriétés supraconductrices sont attribuées aux plans CuO₂. Pour rendre ses plans conducteurs, il faut les doper par des trous en incorporant de l'oxygène qui vient se placer au niveau des chaînes. Elle résulte l'hybridation des orbitales atomiques 3d du cuivre et 2p de l'oxygène qui conduit à la formation d'une bande de conduction dans le plan (a,b), nécessaire à l'apparition de la supraconductivité.

II-5 Effet de la stœchiométrie en oxygène

II-5-1 Effet de la stœchiométrie en oxygène sur YBa₂Cu₃O_{7-δ}

La stœchiométrie en oxygène conditionne toutes les propriétés de ce composé (propriétés structurales, propriétés électriques et magnétiques) [33-35]. Alors deux possibilités s'offrent pour moduler la quantité d'oxygène dans ce type de matériau [36] :

- Soit de remplacer des cations des plans réservoirs par d'autres de valence différente (exemple Ba²⁺ par La³⁺).
- Soit jouer sur les traitements thermiques (la température et la pression partielle d'oxygène, et aussi la vitesse de refroidissement). A cet effet, plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer la stœchiométrie en oxygène. Parmi ces techniques, on peut citer : la diffraction des neutrons, la titration iodométrique et la thermogravimétrie (ATG).

Par ailleurs, il est tout aussi important de rappeler que la température critique T_c est très fortement liée à la stœchiométrie en oxygène comme on peut le voir sur **Fig. II.3**. Elle varie de 92 K pour δ ≈ 0 à 0 pour δ ≈ 0.65 [33,36]. Donc, à partir de δ ≈ 0.65, le composé n'est plus supraconducteur. De plus, la figure montre la présence de deux plateaux :

- Le premier à environ 92 K pour δ variant entre 0 et 0.2.

- Le deuxième à environ 60 K pour δ compris entre 0.4 et 0.6.

Ces deux plateaux correspondent à un piégeage des électrons dans les chaînes lorsque le dopage en oxygène diminue [37].

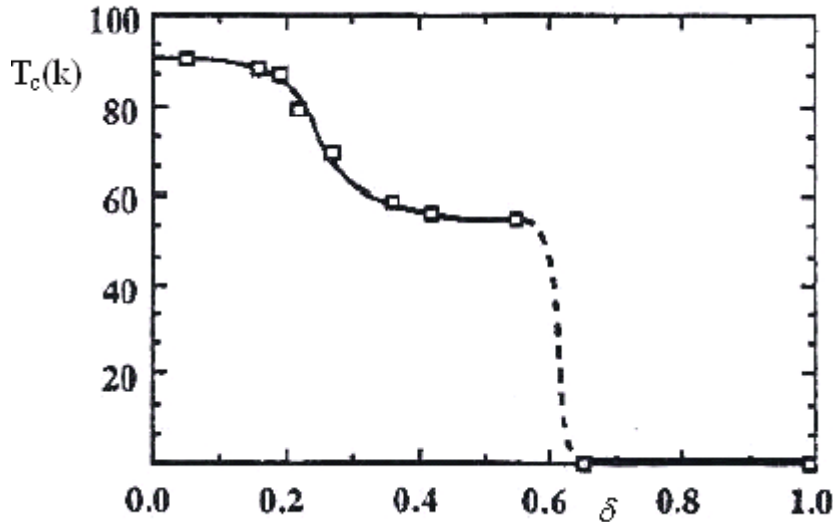


Fig. II. 3. Evolution de la T_c en fonction de δ [34].

II-5-2 Effet de la stœchiométrie en oxygène de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sur les paramètres du réseau cristallin

La **Figure. II.4.** représente l'évolution des paramètres de la maille en fonction de δ pour $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nous voyons que la maille passe d'une symétrie orthorhombique vers une symétrie tétragonale ($a=b$) pour $\delta = 0.6$, ce qui se traduit par la disparition de la supraconductivité. L'évolution de δ s'accompagne d'une augmentation du paramètre de la maille c qui varie de 11.67 pour $YBa_2Cu_3O_7$ à 11.81 Å pour $YBa_2Cu_3O_6$ [38]. La distance entre les plans CuO_2 et les chaînes CuO_δ passe aussi de 4.16 à 4.27 Å. Un simple calcul montre que la différence des distances entre les plans et les chaînes (0.11 Å) des deux composés limités est pratiquement égale à la différence entre les paramètres de maille c (0.14 Å) ; le faible décalage est dû à la faible variation de la distance $Cu(2)-Cu(2)$ entre les plans. La variation du paramètre c est donc gouvernée principalement par la distance entre les plans CuO_2 et les chaînes CuO_δ . Cette distance est d'autant plus faible que l'échange des porteurs de charges est facile entre CuO_δ et CuO_2 [33-35].

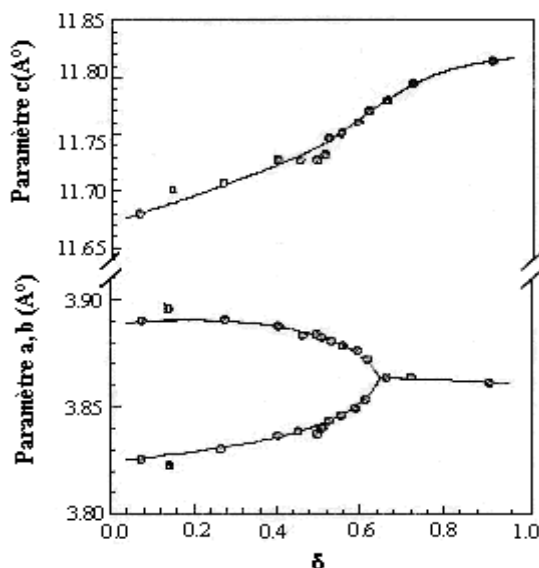


Fig. II.4. Evolution des paramètres de la maille en fonction de δ [38].

II-6 La substitution

II-6-1 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.5**. 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 [39].

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 , 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 comparée aux semi-conducteurs et aux isolants.

II-6-2 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 aux quelles nous nous intéressons dans les cuprates sont des atomes substitués en site Cu 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.

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 dopé, puis décroît au-delà dans la phase sur dopée. Au-delà d'un dopage de l'ordre de 0.3, le composé n'est plus supraconducteur.

Enfin, une autre ligne, dite de pseudo gap, 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 d'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 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. **Figure II.5.**

II-6-2-1 Phase antiferromagnétique

La phase antiferromagnétique à dopage nul ou faible ne sera pas étudiée dans ce mémoire. Expérimentalement, elle est caractérisée par un ordre de Néel pour $T < TN = 500$ K et une constante de super-échange avec $J = 120$ meV dans le cas d' YBaCu_3O_6 [40]. La faiblesse de TN par rapport à J (> 1200 K) reflète l'importance des fluctuations quantiques dues au fort caractère bidimensionnel des cuprates et la limite quantique extrême $S = 1/2$. A plus fort dopage, le système devient métallique et c'est ce régime de dopage pour lequel apparaît la supraconductivité qui va nous intéresser. On peut diviser ce régime en deux grandes phases, l'état supraconducteur et l'état normal.

II-6-2-2 Phase 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, où 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 relevées sont, d'une part la résistivité des plans CuO_2 qui semble tendre vers un comportement en carré de la température, comme dans un métal [32], et d'autre part la T_C qui décroît quand le dopage augmente jusqu'à la 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. **figure.II.5**

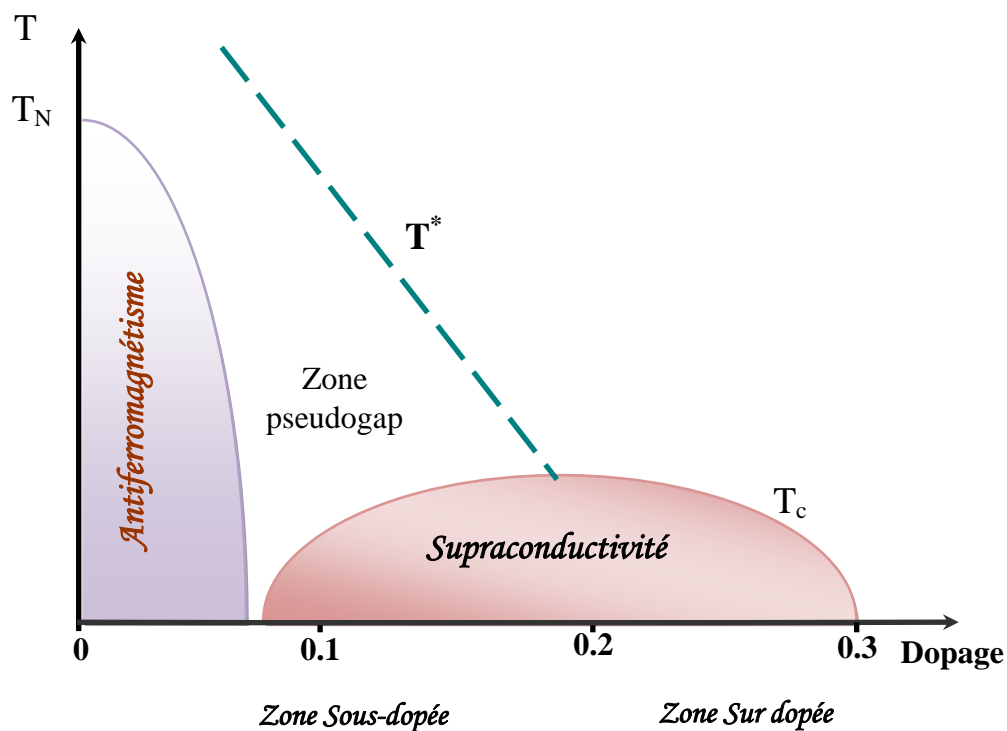


Fig.II.5. Diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2 .

II-6-3 l'effet des substitutions sur la phase Y123

II-6-3-1 Substitution dans les sites d'Yttrium et Baryum

L'addition des autres éléments à l'YBCO a été 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 [41-42], n'affecte pas vraiment la température critique ; leur structure cristalline demeurant invariante, 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 $YBa_{2-x}La_xCu_3O_7$ pour une teneur $x \geq 0.04$ de la. Cet effet est attribué, soit à la compensation de charge par l'électron donné au lanthane (par la réduction de la valence du Cu), soit par l'augmentation de la teneur en oxygène [32].

II-6-3-2-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 [43] 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, 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 [44-47]. Mais bien que cette valeur est plus basse chez certains auteurs [48] et plus grande pour d'autres [49], 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 [50-51] ou diminue légèrement [45-66]. Globalement, la T_c diminue à cause de la substitution par le zinc de 10 à 13K/at%Zn [49].

De nombreuses références bibliographiques font état de la préférence du zinc à occuper le site Cu(2) [49-50-47-48], ou les deux sites [46-48], alors que Jayaram et al [52] ont

trouvé que le zinc occupe le site Cu(1) pour les petites concentrations en Zn et le site Cu(2) pour des quantités relativement plus importantes de cet élément.

II-6-4 Dopage par le zinc et le calcium

Très peu d'auteurs se sont intéressés à l'étude des systèmes compliqués comportant un double dopage. Le système *Y-Ba-Cu-O* en fait partie, d'autant que les seules fois où l'on rencontre ce type de dopage, c'est surtout sous la forme de couches minces, et assez rarement en monocristaux, qu'il a été étudié. A notre connaissance, aucune étude systématique n'a été faite, à ce jour, sur le système *Y-Ba-Cu-O* co-dopé au zinc et au calcium dans sa forme polycristalline. Sous cette forme, et même débarrassé de toute impureté ce composé pose problème, surtout si on le considère sous l'angle de transport de courant inter et intra granulaire en évoquant les problèmes posés par les « Weak-Links » au niveau des joints de grain et surtout l'orientation des grains qui se fait d'une manière aléatoire. D'après un certains nombres d'auteurs, la connexion entre les grains doit être très bonne, dans le cas contraire, on a formation d'une « jonction Josephson », comme le prévoit le modèle de Schneider et Al. [53-54] qui décrit le joint comme une zone d'écrantage. Ceci conduit à une courbure des bandes à proximité des joints de grains et à une diminution de *TC* au voisinage du joint de grain [55]. Mais une augmentation de *JC* est notamment possible par ajout de calcium qui dope préférentiellement les joints de grains. Ceci a été observé par plusieurs groupes [56- 57]. La combinaison de *Zn* et *Ca* a été utilisé par Gunaskaran et al. [58] pour réduire l'effet de *Zn* sur la *TC* et afin de maintenir la température de l'échantillon supraconducteur en dessus de 40K grâce à une teneur en calcium supérieure à 20%.

Chapitre III

Techniques expérimentales

III-1 Introduction

Beaucoup de méthodes d'élaboration des SHTC sont adoptées dans les laboratoires de recherches. Les méthodes chimiques humides ou séchées sont plus utilisées. Les techniques de caractérisation de ces matériaux telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température ρ (T), sont couramment utilisées. Les principes de ces techniques sont aussi présentés dans ce chapitre ou qu'elles sont employées dans le présent travail.

III-2 Elaboration des céramiques**III-2-1 Méthodes d'élaborations****III-2-1-1 La voie solide**

Cette méthode, à la base de la métallurgie des poudres, consiste en la réaction de deux ou plusieurs phases à haute température (opération souvent appelée frittage), après de nombreux broyages. C'est la méthode utilisée dans ce travail pour élaborer des poudres de Bi2212 dopé.

III-2-2-2 Sol gel

Le procédé sol-gel correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » à un état colloïdal appelé « gel ». Le sol correspond à la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel dans un solvant organique (alcool: méthanol, éthanol...). Le passage du « sol » au « gel » s'effectue dans un premier temps par une série de réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique pour former une suspension colloïdale et dans deuxième temps par un processus de vieillissement. L'état solide est obtenu par calcination du « gel »

Pour former le gel, premier précurseur de la phase désirée, il est nécessaire de mélanger les deux solutions. On utilise tout d'abord un agitateur magnétique chauffant et une partie de l'ammoniaque s'évapore. L'évaporation se fait rapidement. Le système est alors dans l'état « gel ». Après pyrolyse du gel, le précurseur obtenu est réduit en poudre par un broyage manuel dans un mortier en agate, puis subit un cycle thermique de calcination et frittage. La difficulté est d'éviter la précipitation prématurée d'un des cations lorsque le solvant s'évapore, ce qui ferait perdre tout l'avantage de l'homogénéité obtenue par la mise en solution [59].

III-2-2-3 Coprécipitation :

La méthode consiste à obtenir la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation est un procédé rapide, consistant en l'addition dans la solution d'un

agent rendant le produit insoluble en modifiant le pH. Les cations sont précipités ensemble pour obtenir une poudre fine et homogène. La difficulté de cette méthode est de déterminer les conditions (PH, concentration, température,...) pour lesquelles la coprécipitation est la plus complète possible pour tous les cations en présence. La poudre obtenue peut alors être calcinée ou frittée. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est le premier SHTC à être préparé par coprécipitation de type oxyde métallique. C'est une méthode plus efficace pour séparer la phase solide de la solution [60].

III-2-2 Procédure expérimentale

III-2-2-1 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 [61].

III-2-2-2 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 O_2 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 [62].

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 [63].

III-2-2-3 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/cm^2 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) [64].

III-3 Diagramme de phase

Le diagramme de phase ternaire du système Y_2O_3 -BaO(BaCO₃)-CuO est représenté sur la **figure.III.1**. Ce diagramme permet de connaître les conditions de stabilisation de la phase cherchée et montre la localisation des autres phases possibles [65].

Roth et al [66] 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 [67-68].

La réaction à haute température critique de CO₂ avec YBa₂Cu₃O_{6+δ} conduit à BaCO₃ et les oxydes de cuivres et d'Yttrium [69].

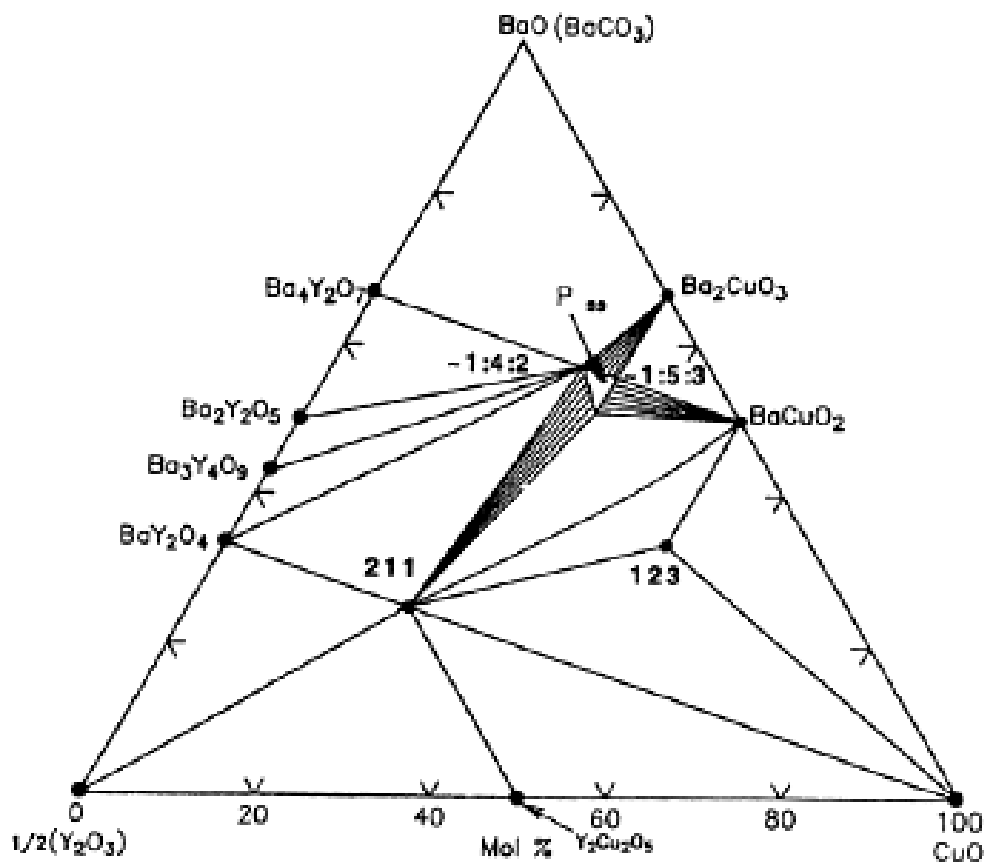
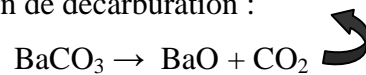


Fig. III.1 diagramme de phase ternaire du système (Y2O3-BaO - CuO) à 940°C [66]

Le mécanisme de formation de la **YBa2Cu3** phase est comme suit :

Le mélange des composés **BaCO₃**, **CuO** et **Y₂O₃** pris dans les proportions indiquées pour les éléments spécifiés, conduit à la formation de **BaO** après décomposition du carbonate de baryum suivant la réaction de décarburation :



L'oxyde formé BaO, CuO et Y₂O₃ permettent la formation des phases intermédiaires telles que : Y₂BaCuO₅ (2 : 1 : 1) appelée phase verte en comparaison avec la phase supraconductrice qui est de couleur noire, BaCuO₂ et Y₂Cu₂O₅. une combinaison de ces phases conduit à la formation de YBa₂Cu₃O₇ (1 : 2 : 3).

III-4 Notre procédure

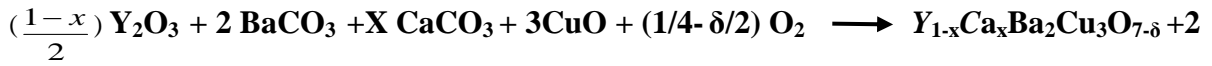
Les échantillons que nous avons élaborés appartiennent au système *YBCO* dopés au *Ca*. Ils ont pour formule $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nous reprenons entièrement tout ce que nous avons décrit précédemment pour la synthèse à l'état solide mais appliqué cette fois au cas des échantillons dopés au calcium à différentes teneurs.

La méthode adoptée dans notre travail est la réaction à l'état solide et ses différentes étapes. Bien qu'elle possède beaucoup d'inconvénients, la réaction à l'état solide reste, à cause de sa simplicité et des moyens dont dispose notre laboratoire, la seule méthode utilisée pour l'élaboration des oxydes supraconducteurs. Pour obtenir des échantillons de qualité avec cette méthode, de nombreux et divers paramètres doivent être bien contrôlés comme la stœchiométrie de départ, les paramètres temps et température de calcination et de frittage.

Cependant, une bonne connaissance du diagramme de phase du système *YBCO* est absolument indispensable avant de procéder à la mise en œuvre de la synthèse des différentes phases supraconductrices de ce dernier. L'examen d'une coupe à 940°C du système ternaire (*Y2O3-BaO-CuO*) sur la **Fig. III.1.** du chapitre II permet de relever une multiplicité de phases distinctes et stables, supraconductrices ou non supraconductrices, existant parfois dans un intervalle étroit de composition. Cette variation rapide de la nature des phases présentées en fonction de la composition dépend probablement de la température.

Les phases du système *YBCO* peuvent apparaître dans un intervalle de température assez large comme on peut le voir sur la **Fig. III.1.** du chapitre II qui représente une coupe polytherme suivant l'axe 211/123 du diagramme de phase obtenu à l'air libre. Ce diagramme montre un premier péritectique et un second situés respectivement à $TP1=1015^\circ\text{C}$ et $TP2=1270^\circ\text{C}$ alors que les phases qui nous concernent, à savoir $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (*Y-123*) et Y_2BaCuO_5 (phase « verte » *Y-211*) se situent entre 900 °C et 940 °C. La phase *Y-211* mérite une mention particulière parce que c'est une phase parasite qui apparaît au cours du processus d'élaboration et dont il n'est pas facile de s'en débarrasser. D'autres phases peuvent exister, mais en dehors de la ligne 211/123, c'est le cas de $BaCuO_2$ et Ba_2CuO_3 comme on peut le remarquer sur la **Fig. III.1** du chapitre

La première étape du cycle d'élaboration consiste à mélanger les masses des produits de départ (Y_2O_3 et CuO , $BaCO_3$ et $CaCO_3$) qui sont pesés avec une précision de 0.0001g. Pour les différentes compositions, nous avons adopté la proportion correspondante à la formule générale de notre produit : $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ c'est-à-dire $Y/Ca/Ba/Cu = 1-x/x/2/3$ conformément à la réaction :



CO_2

Nous avons préparé différentes compositions pour un taux de ca volontairement fixé à 2% alors que les teneurs en calcium ont été variées de 0 jusqu'à 60% pour les besoins de la caractérisation, seules les concentrations à 0, 10, 20% ont retenu notre attention notamment qu'on a étudié les propriétés magnétiques et de transport de nos échantillons. Ces mélanges stœchiométriques ont été ensuite broyés manuellement dans un mortier en agate jusqu'à ce qu'il devienne homogène (avec une granulométrie la plus fine possible).

Nous avons chauffé nos échantillons en présence d'air dans des creusets en alumine (Al_2O_3) jusqu'à la température de 940°C, température à laquelle ils seront maintenus pendant 24h afin de provoquer essentiellement la décomposition des carbonates et de faciliter le dégagement des résidus organiques. Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'état des poudres en présence :

- à 100°C, l'eau libre se vaporise ;
- au dessus de cette température les matières organiques brûlent pour donner un premier dégagement de gaz carbonique CO_2 ;
- le carbone s'oxyde lentement pour former à son tour du gaz carbonique ;
- les carbonates se décomposent selon la réaction suivante :

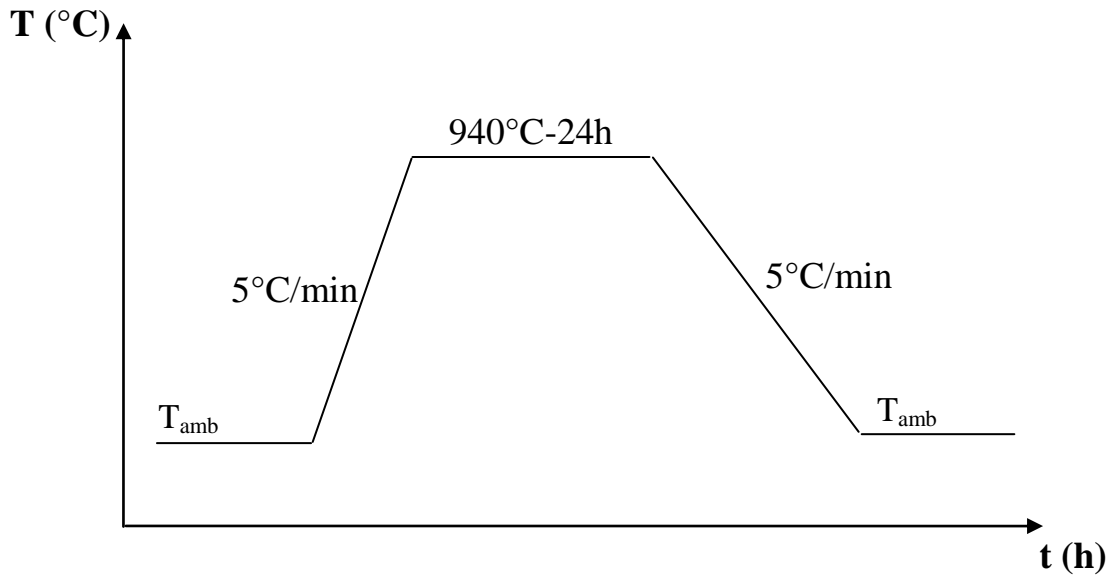


Fig. III. 2 : Cycle thermique de la calcination à l'air.

Après la calcination, nous obtenons des poudres noires très brillantes, qui vont être broyées à nouveau et mises en pastille sous une pression de $1\text{ tonnes}/\text{cm}^2$ **figure.III.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 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. **figure.III.3.**

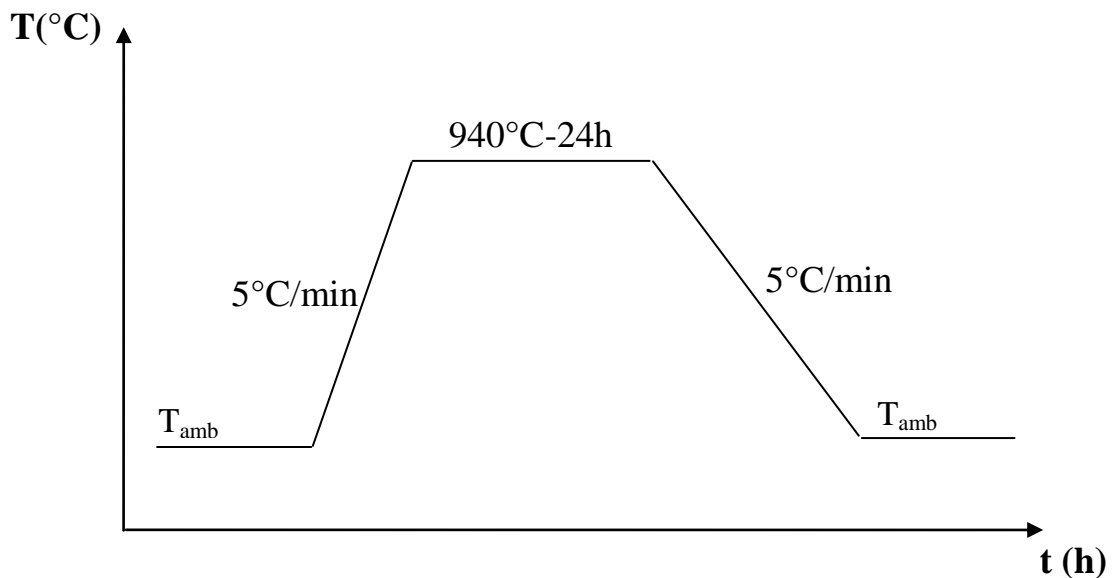


Fig. III. 3 Cycle thermique du frittage à l'air.

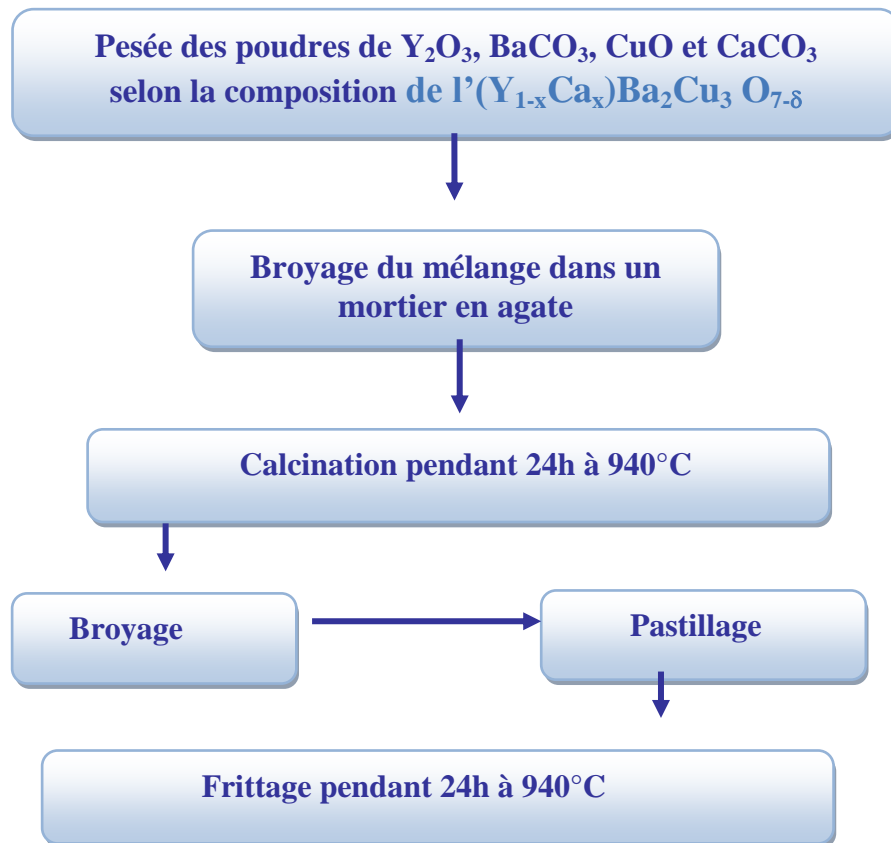


Fig. III. 4 :Etapes de synthèse de l' $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

III-5 Techniques de caractérisation

La caractérisation de nos échantillons est effectuée à l'aide de trois techniques

- La diffraction des rayons X (DRX)
- La microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Avant d'exposer les résultats obtenus de chaque technique, on présente en premier lieu l'utilité de chaque technique, les conditions pour chacune d'elles ainsi que la description de l'appareillage utilisé.

III-5-1 Diffraction des rayons x

III-5-1-1 Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances inter atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

III-5-1-2 Principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg **figure III.5**

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Ou **d** : distance inter réticulaire

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier)

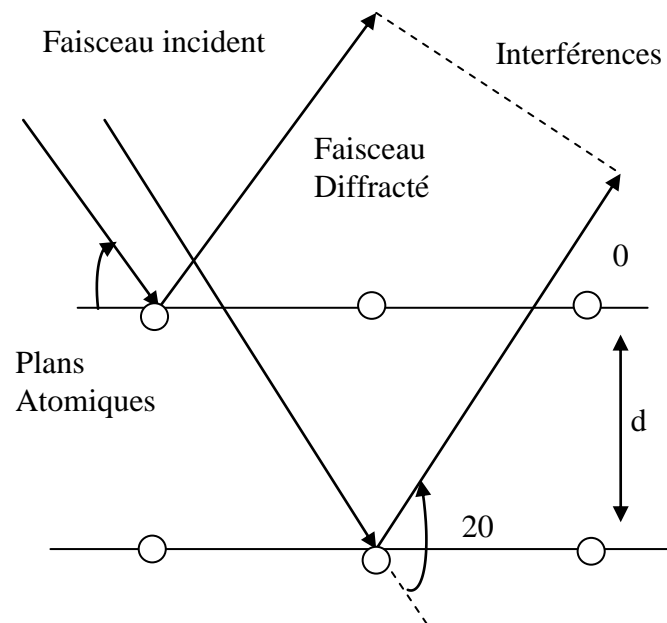


Fig.III. 5 : Loi de Bragg donnant les directions où
Les interférences sont constructrices

Dans cette méthode, le faisceau monochromatique incident frappe un poly cristal à grains très fins, soit un échantillon finement broyé contenant un très grand nombre de petit cristaux, des cristallites, orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Les plans des cristallites orientés à des angles corrects pour satisfaire la condition de Bragg et les faisceaux diffractés font un angle 2θ avec le faisceau incident.

Les diffractogrammes de poudre sont de plus en souvent obtenus avec des diffractomètre automatiques. Un détecteur enregistre l'intensité des faisceaux diffraction en fonction de l'angle (la courbe obtenue est appelée le diffractomètre). La source des rayons X est un tube sous vide, ou « tube de Coolidge » muni d'un dispositif permettant de sélectionner une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur).

Les diffractomètres actuels utilisent le Bragg-Brentano. Le faisceau des rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites

de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Le détecteur effectue une rotation 2θ tandis que.

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 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, bruicker, 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, au quel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs 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 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 [59].

III-6 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.

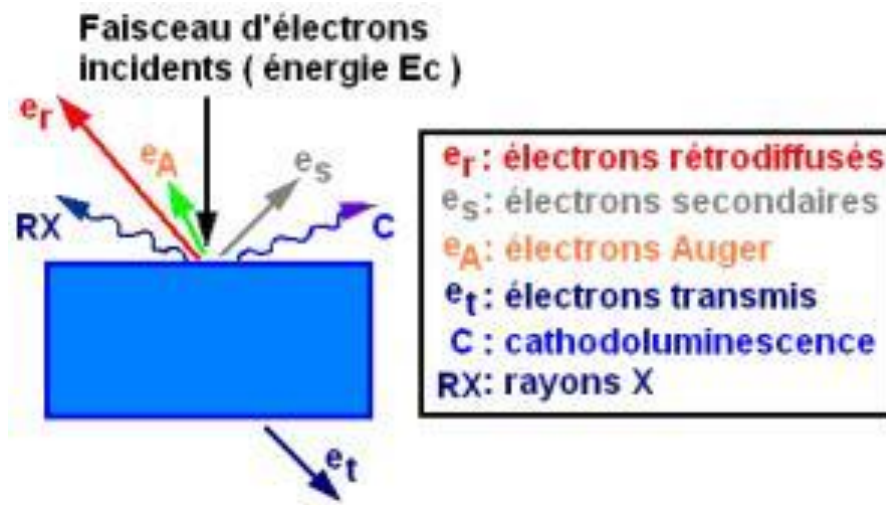


Fig. III. 6 : Interaction électron- matière

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.6.** 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 [71].

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-7 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 [70].

- 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 côtés.
- Déposer de la laque d'argent sur les quatre pistes.
- Recuire thermiquement l'échantillon (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.7**.

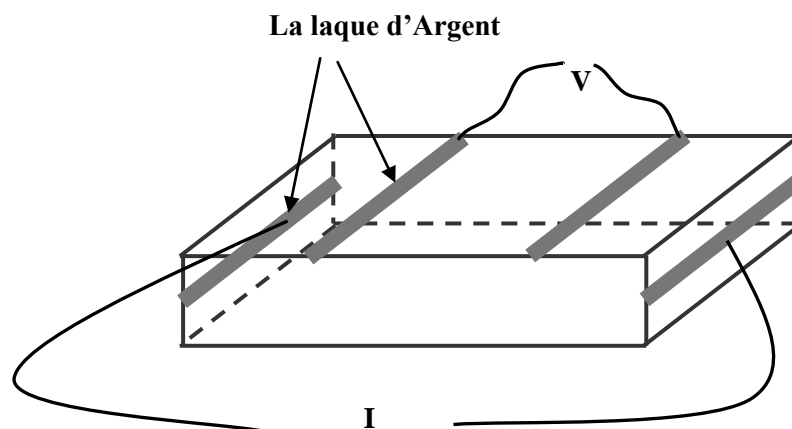


Fig.III.7 : Représentation schématique de la mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-1-Introduction

Les propriétés physiques des supraconducteurs à haute température critique sont étroitement liées à leurs structures et varient d'une famille à une autre. Tel est le cas des familles *Ba-Ca-Sr-Cu-O* et *Tl-Ca-Ba-Cu-O* qui sont fortement anisotropes tant dans l'état normal que dans l'état supraconducteur, alors que la famille des $RBa_2Cu_3O_x$ l'est moins. Aussi, l'étude des propriétés de ces composés passe nécessairement par une bonne compréhension de leur structure cristallographique. Cette dernière, dépendant des conditions d'élaboration du matériau, va déterminer pour une bonne part ses propriétés physiques. Ainsi, la présence de microfissures, écarts locaux à la stœchiométrie, phase parasite aux niveaux des joints de grains, mauvaises connexions entre les grains et de grandes différences d'orientation des plans *ab* de part et d'autre des joints de grains, doivent être pris en considération. C'est dire donc l'importance que revêt l'analyse microstructurale afin de comprendre tous les problèmes posés par l'état polycristallin du matériau.

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus sur les échantillons Y-123 dopés au calcium.. Dans un premier temps, l'évolution de la structure cristalline sera suivie par diffraction des rayons X compte tenu des différents traitements thermiques appliqués. L'étude générale portera sur le composé élaboré dans les conditions de synthèse les plus simples : La méthode de la réaction à l'état solide pour une céramique du type $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Elle sera suivie d'une approche comparative pour caractériser l'influence de la substitution sur le comportement d'un échantillon de référence Y-123 non dopé. Ces analyses seront complétées par des observations au microscope électronique à balayage MEB permettant d'obtenir des renseignements sur la microstructure et la porosité des matériaux.

IV-2 Analyse par diffraction de rayon X

La figure **Fig. IV.1.** représente les spectres DRX superposés des mélanges de poudres pour les compositions nominales $x=0, 0.1$ et 0.2 de calcium. Les mélanges ont été d'abord calcinés à 940°C pendant 20h, ensuite re-broyés et frittés à l'état de pastille (de 13 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur), à 940°C pendant 24h. L'examen de ces spectres révèle que les échantillons sont polycristallins et monophasés correspondant à la structure orthorhombique, et ce malgré l'addition conséquente de calcium. Cependant, il convient de noter que la raie (103), localisée à 33.1° , diminue d'intensité avec l'ajout de calcium, alors que c'est tout à fait le contraire pour la raie (013) qui se trouve à $32,81^\circ$. De même, nous

pouvons remarquer une diminution significative de l'intensité de presque toutes les raies à l'exception des raies principales. Afin de mieux mettre en évidence l'effet de l'addition du calcium en quantité massive, nous avons utilisé le même procédé de calcul pour l'affinement des paramètres de la maille. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le **Tab. IV.1**. La variation des paramètres de mailles a , b et c avec la concentration de calcium est indiquée sur la **Fig. IV.2**. On peut noter à cet effet que le paramètre de maille a augmente avec la concentration de calcium pendant que b reste presque constant. Parallèlement, c augmente d'une manière significative. Le contraire a été observé par R. Giri et al. [72], quoiqu'ils trouvent les mêmes résultats pour a et b .

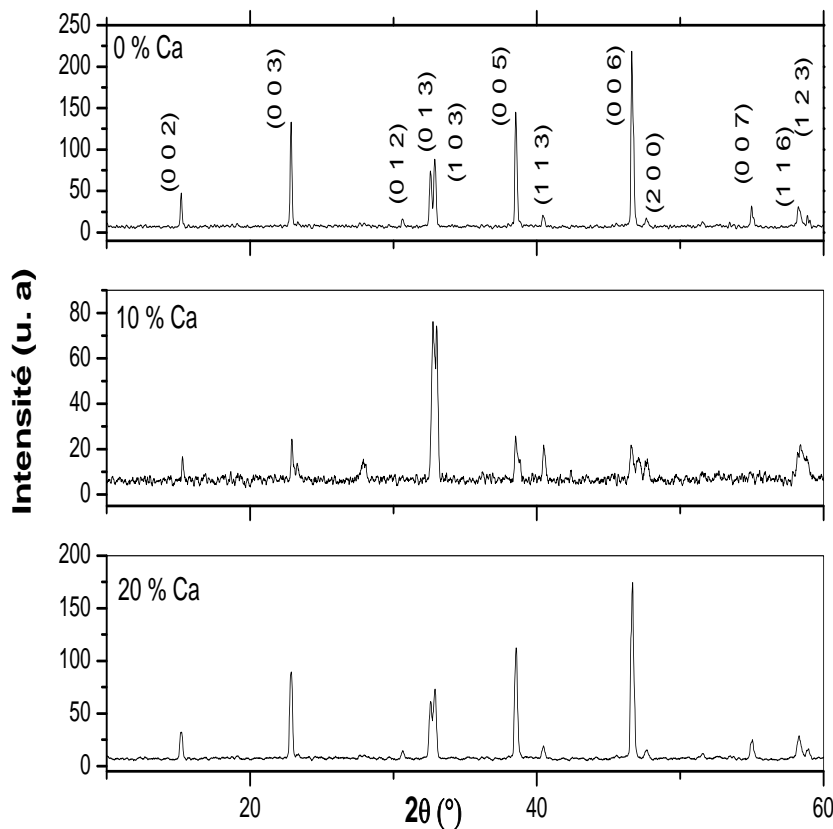


Fig. IV.1 : Superposition des spectres DRX des échantillons dopés au calcium avec $x=0\%$, 10% et 20% .

Taux de calcium (x)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	3,8069	3,8826	11,6805	172,645
10	3,8405	3,8864	11,7532	175,424
20	3,8360	3,8806	11,8111	175,819

Tabl. IV.1 : Paramètres de maille a , b et c , et volume v de maille des échantillons dopés au Ca pour $x=0, 10$ et 20% .

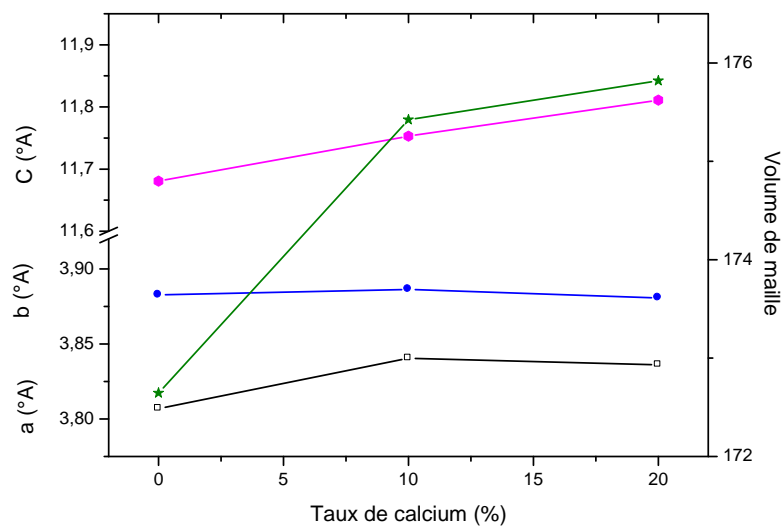


Fig. IV.2 : Variations des paramètres de maille en fonction du taux x de calcium.

D'un autre côté, l'addition de Ca en site Y fait diminuer légèrement la différence entre a et b , réduisant ainsi le degré d'orthorhombicité $(b-a)/(b+a)$ comme le montre clairement la **Fig.IV. 3**. Cette diminution de l'orthorhombicité peut être visualisée à l'aide du dédoublement caractéristique de la structure orthorhombique des raies (012), (102) et (013), (103). La fusion des pics (012) et (102) et la disparition de la raie (102) vers les petits angles avec l'augmentation de la concentration de calcium indique que l'orthorhombicité du système

diminue avec l'addition de *Ca*. Un comportement similaire est observé aussi avec les raies (013) et (103).

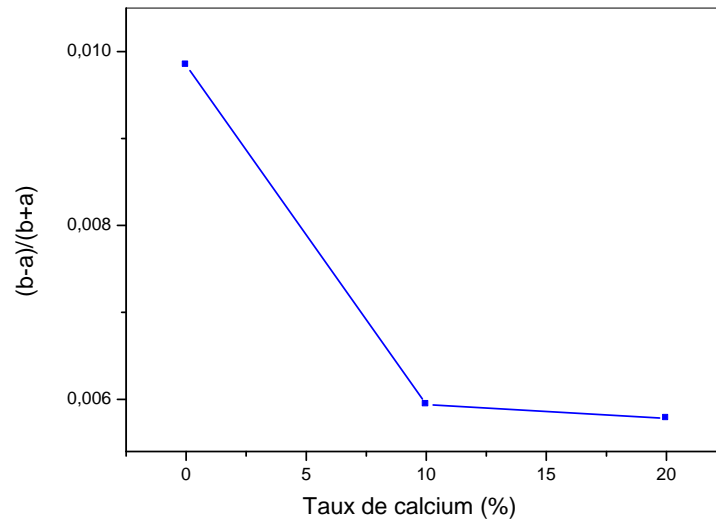


Fig. IV.3 : Variation du degré d'orthorhombicité en fonction du taux *x* de calcium.

IV-2-1 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, 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.2.** donne les résultats obtenus, à l'aide de ce logiciel, pour l'échantillon non dopé au calcium ($x = 0\%$), 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.2 : Résultats obtenus à l’aide du logiciel CELREF pour le spectre DRX de l’échantillon non dopé (x = 0% Ca).

IV-3 Résultats du M.E.B

La **Fig. IV.4** représente la micrographie de l’échantillon de référence, réalisée par microscopie électronique à balayage (M.E.B), relative à l’*YBCO* pur, sous forme de pastille obtenue 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 aplatie. Leur taille moyenne est d’environ 8 à 12 µm. Nous remarquons aussi la présence de faibles grains brillants, répartis d’une manière aléatoire et qui devraient probablement correspondre à la phase parasite *BaCuO₂* [73].

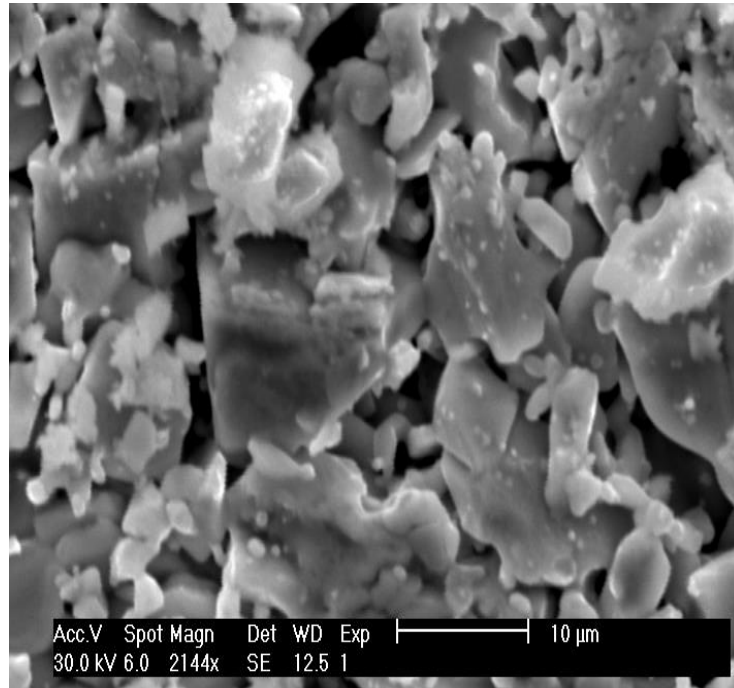


Fig. IV. 4 : Micrographie MEB de la pastille de référence YBCO

La **figure.IV.5.** montre une micrographie au MEB du composé Y123 dopé au calcium avec une teneur $x=0.1$. Dans cette micrographie, la zone observée a été choisie sur une aire représentative de l'ensemble de l'échantillon. Cette échantillon présente une forme des grains moins accentuée à cause sans doute de l'abondance de la porosité qui semble marquée l'état du composé. Les grains, en forme de bâtonnets d'une longueur de $20\mu\text{m}$ environ, semblent être plus ou moins orientés, mais ne présentent pas de texture.

La microstructure de la pastille relative au composé Y123 dopé au calcium avec une teneur $x=0.2$ **.Fig. IV. 6 .** présente un aspect totalement différent caractérisé par une diminution de presque moitié de la taille des grains, et surtout par un changement de leur forme sous fond de résorption de pores et formation de poches abandonnées sans doute par le gaz CO_2 et la vapeur résultant de la décomposition des carbonates BaCO_3 et CaCO_3 favorisée par l'importante addition de Ca.

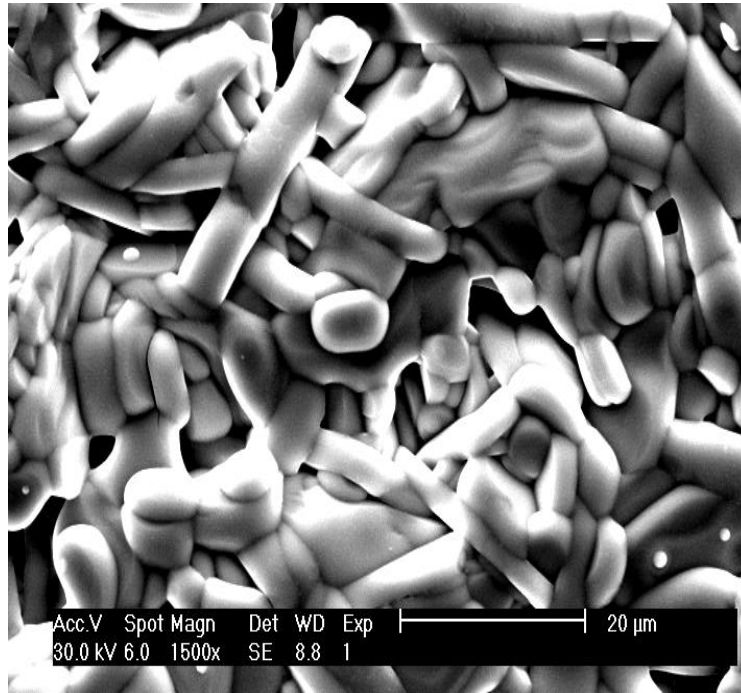


Fig. IV.5 : Micrographie de l'échantillon Y123 dopé au calcium, $x=0.1$.

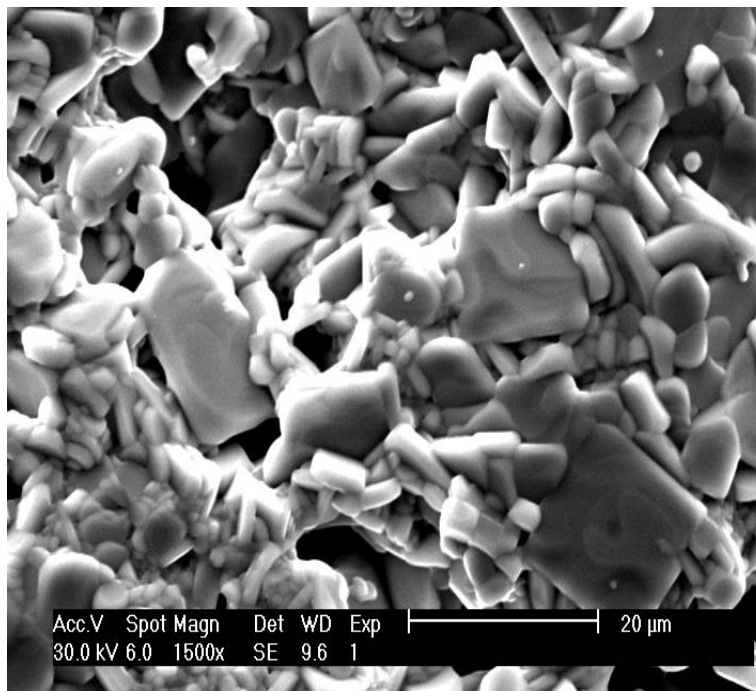


Fig. IV.6 : Micrographie de l'échantillon Y123 dopé au calcium, $x=0.2$.

IV-4 Résultats des mesures de résistivité électrique

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour différentes concentrations du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3 avec 2% Zn) est représentée sur la **Fig. IV.7**. Nous remarquons que toutes les courbes, à l'exception de celle à 30% Ca, présentent une transition de l'état normal à l'état supraconducteur. Pour l'ensemble des courbes, la résistivité diminue linéairement traduisant ainsi le caractère métallique de ce type de composé, et ce juste avant la transition supraconductrice. La chute de la température pour l'échantillon sans calcium est presque abrupte depuis $71K$ (T_C^{on}) et sa valeur nulle est atteinte à $65 K$. Par la suite, la valeur de la T_C^{on} diminue progressivement avec la teneur en calcium (**Fig. IV. 8**). Le **Tab. IV.3**. regroupe les températures de transition T_C et les températures de début et de fin de transition T_C^{off} . La diminution est de l'ordre de un degré par gramme de calcium ajouté. Cette diminution de la température de transition s'accompagne d'une augmentation de la largeur de transition.

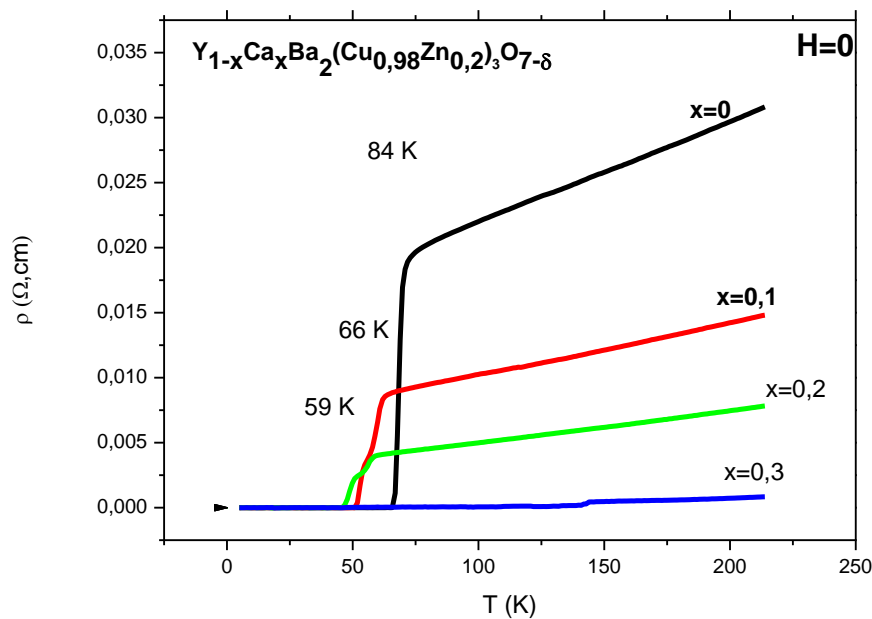
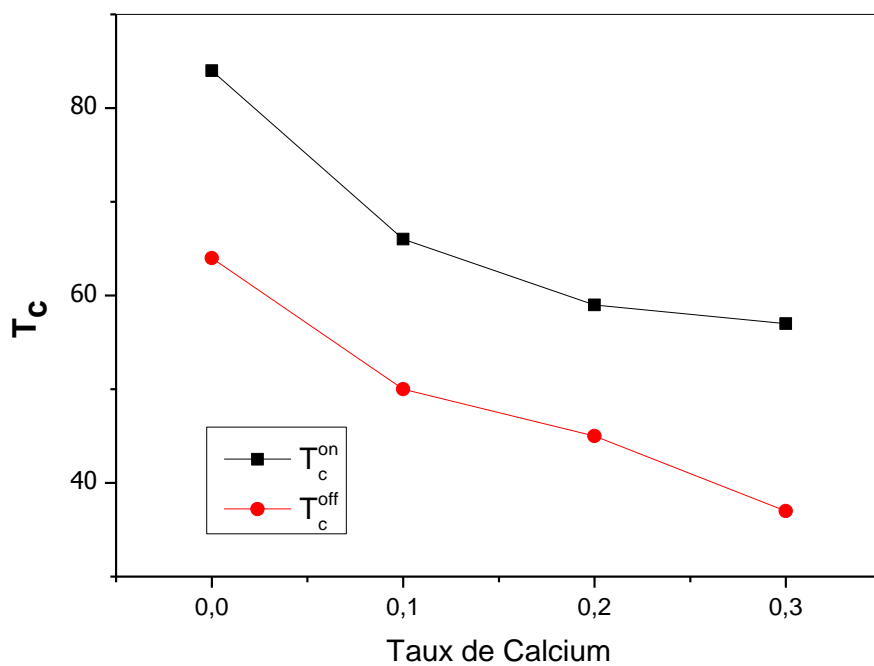


Fig. IV.7. Courbes de résistivité électrique $\rho(T)$ de la phase $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{0,98}Zn_{0,2})_3O_{7-\delta}$ pour $x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3 .

Tableau. IV. 3 Température de début et fin de transition pour le composé Y123 en fonction du taux de Calcium

Taux de Calcium	0	0.1	0.2	0.3
T_c^{on}	84	66	59	57
T_c^{off}	64	50	45	37

**Fig. IV. 8.** Variation de la température critique en fonction du taux de calcium

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des matériaux supraconducteurs à haute température critique de type sous forme de céramique $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ polycristalline. Nous avons ainsi présenté d'abord les effets de *calcium* en site Y sur les propriétés structurales du composé Y123.

Les phases étudiées ont été élaborées par la réaction à l'état solide à partir d'oxydes Y_2O_3 , CuO , et de carbonates qui sont $BaCO_3$ et $CaCO_3$. L'examen de ces spectres révèle que les échantillons sont polycristallins et monophasés correspondant à la structure orthorhombique $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, et ce malgré l'addition conséquente de calcium. On peut noter à cet effet que le paramètre de maille a augmente avec la concentration de calcium pendant que b reste presque constant. Parallèlement, c augmente d'une manière significative.

D'un autre côté, l'addition de Ca en site Y fait diminuer légèrement la différence entre a et b , réduisant ainsi le degré d'orthorhombicité $(b-a)/(b+a)$, qui fait introduire une tendance à une transition, de la phase orthorhombique à l'autre tétragonale.

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré l'aspect d'une céramique fortement poreuse avec une morphologie des grains tantôt en bâtonnets et tantôt en forme de aplatie avec une taille d'environ $20\mu m$.

Le co-dopage du système Y123 par le zinc et le calcium diminue fortement la température de ce composé. Ceci est dû, en faite, beaucoup plus à la présence Zn dans la matrice. L'addition de Ca n'affecte pas les propriétés supraconductrices du matériau. L'analyse par diffraction X confirme la formation de la phase et l'incorporation intégrale des deux dans le composé avec la présence à l'état de trace de la phase $BaCuO_2$.

Références

Références

- [1] M. Philippe, « thèse doctorat », groupe de recherche en électrotechnique et électronique de Nancy, 2002.
- [2] K. Berger, « thèse doctorat », l'université Henri Poincare, Nancy I, 2006.
- [3] K.Semba, A.Matsuda, T. Ishii, Phys.Rev.B**49**, (1994) 10043-10046.
- [4] Y.Fukuzumi, K.Mizuhashi, K.Takenaka, S.Uchida, Phys. Rev. Lett**76**, (1996) 684-687.
- [5] S.Adachi, C.Kasai, S.Tajima, K.Tanabe, S.Fujihara, T. Kimura, PhysicaC**351**(2001)323-328.
- [6] U.Kölemen, S.C.Elebi, Y.Yoshino, A.Öztürk, PhysicaC**406** (2004) 20-26.

- [7] E.C.Morelli, « Supraconductivité HTc et Flux magnétiques », pp.4-9, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, octobre (1999).
- [8] P.Papon, J. Le Blond, « Physique de transition de Phase concepts et application 2e et 3e cycles », Ecoles d'ingénieurs, Dunod, Paris, (1999).
- [9] T.Junquera, « Supraconductivité et Cryogenie », Ecole Vite et Cryogénie Aussois, (2003).
- [10] A.David, N.Fabien, « La Supraconductivité », Département de Physique, Printemps des Sciences (2002).
- [11] C.Kittel, « physique de l'état solide », pp. 357-360, Ed.Dunod, Paris, (1983).
- [12] E.Guilmeau, « Thèse de doctorat », Université de CAEN, Basse Normandie, (2003).
- [13] J.E.Hoffman, « Thèse de doctorat », University Of California, Berkley, (2003).
- [14] P.Christophe, « Thèse de doctorat », Université Joseph Fourier, Grenoble, (2003).
- [15] S.Savard, « mémoire présenté de l'obtention du grade de maître ès sciences », Université de Sherbrooke, Canada (2004).
- [16] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, Phys. Rev**108**, (1957) 1175-1204 .
- [17] E.C.Morelli, « Supraconductivité HTc et Flux magnétiques », pp.9-1, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1999).
- [18] M. Brousseau, « physique du solide », Ed. Masson, Paris, p. 320 (1992).
- [19] D.I.dos Santos, D. Rodrigues Jr, E.A.A. Rubo, E. Cursino. Revista Brasileira d'Aplicações de Vácuo. 23, 24-26 (2004).
- [20] M .Cyrot, E .Tremolet, D .Lacheisserie, B.Dieny, M.Décorps, «Magnétisme, Matériaux et Applications» Grenoble, France (2000).
- [21] J .C.FRISON, «Thèse de doctorat», Université de Bordeaux, France (1990).
- [22] R.Rossler, J.D.Pedarning, Ch. Jooss. *physicaC* **361**(2001) 13-21.

- [23] J.W. Lue, J.A Demko, L. Dresner, R.L Hugh, U. Sinha, J.C. Tolbert., S.K. Olsen., *AC losses of prototype HTS transmission cables*, *I.E.E.E. transactions on applied superconductivity*, vol. 9, n° 2, 1999, pp. 416-419.
- [24] J-C Folliot, *Mesure et détection des très faibles tensions*, Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôle, R985, pp. 1-12.
- [25] B. Douine, J. Leveque, A. Rezzoug, *Mesures de pertes dans les supraconducteurs à haute température critique alimenté en courant sinusoïdal et non sinusoïdal*, 6èmes journées de cryogénie et de supraconductivité, vol. 2, Aussois, mai 2000, pp. 807-811.
- [26] E. Beghin, J.Bock, G. Duperray, D. Legat, P.F Herrmann, *AC loss measurements in high TC superconductors*, *Applied superconductivity*, vol. 3, n°6,1995, pp. 339-349.
- [27] M. Tinkham, 1996 *Intro. to Super.*, Mc Graw Hill int. Editions.
- [28] B.D.Josephson, *Phys.Rev.Lett***1**, (1962) 251-253.
- [29] G.J. McIntyre, A.Renolt. G.Collin. *Phys. Rev. B.* 37, 5148 (1988).
- [30] A. V. Chubukov, D. Pines et J. Schmalian, à paraître dans « The of Conventional and Unconventionalsuperconductors », ed K. H. Bennemann and J. B. Ketterson (Spreinger- Verlag), condmat/0201140 (2002).
- [31] B. Pignon, « Thèse de doctorat », Université de François Rabelais Tours, France (2005).
- [32] Ph. Bourges, « Thèse de doctorat », Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2003).
- [32] J. Bobroff, « Thèse pour obtenir Le Grade de Docteur en Science », Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (1997).
- [34] C. Simon, « *Les supraconducteurs à haute température critique* », CRISMAT ISMRA, Can (France).
- [35] T. Reuss, “thèse de doctorat en science”, Université Joseph Fourier, CNRS–Grenoble (2000).
- [36] C. De Boeck, “thèse de doctorat en science”, Université libre de Bruxelles (1997).
- [37] J.M.S.Skakle, ‘*Materials Science and Engineering*’, R 23 (1998) 1-40.
- [38] J. D. Jorgensen et al, *Phys. Rev. B* **36**, (1987) 3608.
- [39] 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.
- [40] K. B. Lyons, P. A. Fleury, L. F. Schneemeyer et J. V. Waszczak, *Phys. Rev.Lett.* 60, (1988), 732.
- [41] J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, *Physica C* **281**, (1997) 69-75.

- [42] A.B.Richert, R.E.Allen, Phys. Rev. B **37**, 13 (1988) 7496-7501.
- [43] G.W.Kammlot, T.H.Tiefel, S.Jin, Appl.Phys.Lett**56**, (1990) 2459.
- [44] 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.
- [45] P.H.Anderson, H.Fjellväg, P.Karen, A.Kjekshuse, Acta.Chem.Scan**45**, (1991) 698.
- [46] T.Kajitani, K.Kusaba,M.Kikuchi,Y.Syono,M.Hirabayashi,Jpn..J.Appl.Phys.**27**,(1988) L354. (1988) 1215.
- [47] S.S.AtaAllah, Y.Xu, Ch.Heiden, Physica C **221**, (1994) 39.
- [48] 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.
- [49] G.Xiao, F.H.Streiz, A.Gavrin, Y.W.Du, C.L.Chien, Phys. Rev.B**35**, (1987) 8782.
- [50] H.Zhang, X.Y.Zhou, Y.Zhao, S.H.Liu, Q.R.Zhang, Solid State Commun**72**, (1989) 75.
- [51] C.Lin, Z.X.Liu, J.Lan, Phys. Rev.B**42**,(1990) 2554.
- [52] B.Jayaram, S.K.Agawal, C.V.Narisimha Rao, A.V.Narlikar, Phys.Rev.B**38**, (1988) 2903.
- [53] A. Schmehl B. Goetz R.R. Schulz C.W. Schneider H. Bielefeldt H. Hilgenkamp and J. Mannhart.*Doping-induced enhancement of the critical currents of grain boundaries in YBa2Cu3O7– d. Europhys.Lett*, **47(1)** (1999) 110–115.
- [54] J. Mannhart H. Bielefeldt B. Goetz H. Hilgenkamp A. Schmehl C.W. Schneider and R.R. Schulz. *Grain boundaries in high-Tc superconductors : insights and improvements. Phil.*
- [55] J. Mannhart and H. Hilgenkamp. “Wave function symmetry and its influence on superconducting devices” . *Sup. Sc. and Technol.*, **10(12)** (1997) 880–883.
- [56] G. Hammerl, A. Schmehl, R.R. Schulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C.W. Schneider, H. Hilgenkamp and J. Mannhart. “Enhanced supercurrent density in polycrystalline YBa2Cu3O7– d at 77 K from calcium doping of grain boundaries”. *Nature*, **407**(6801) (2000) 162–164.
- [57] J. Mannhart, H. Bielefeldt, B.Goetz, H. Higenkamp, A. Schmehl, C.W. Schneider and R.R. Schultz.” *Doping induced enhancement of critical currents of grain boundaries in high-Tc superconductor” .PhysicaC* **341-348** (2000) 1393-1396.
- [58] R.A. Gunaskaran, R. Ganguly, J.V. Yakhmi, *PhysicaC* **243** (1995) 160-166. *MagB* **80(5)** (2000) 827–834.
- [59] C. De Boeck, «Thèse de doctorat», Université libre de Bruxelles, France (2000).

- [60] A. Narlikar, « Diverse superconducting systems and some aspects », Nova science publishers p 163 (2001).
- [61] A.Ayadi, « Thèse de doctorat », Université Bordeaux, France (2005).
- [62] B.Domenichini, T.Caillot, *Acta.Materialia***51**, 16 (2003) 4815-4821.
- [63] H.Mostaghaci, R.J.Brook et al, *Br.Ceram.Trans.***J84**, (1985) 203.
- [64] R.W.Rice, "Porosity of Ceramics", Dekker Inc. New York, (1998).
- [65] P.Charle, J.R.Poole, «Hand book of Superconductivity», Université de Sud de Caroline, (2000).
- [66] R.S.Roth et al, In *Ceramic superconductors II*, Publ.American Ceramic Society.**13** (1988).
- [67] W.Wong-Ng et al, *J.Amer.Ceram.Soc***81**, (1998) 1829.
- [68] 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.
- [69] Y.Gao et al, *J.Mater.Res***5**, (1990) 1363.
- [70] N.Boussouf, « Thèse de Magister », Université de Mentouri Constantine, (2004).
- [71] D.J.C.Walker, A.P.Mackenzie, J.R.Cooper, *Phys.Rev.B***51**, (1995) 15 653-15 656.
- [72] R. Giri , V.P.S. Awana , H.K. Singh, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, A. Guptab, B.V. Kumaraswamy , H. Kishan, *PhysicaC* **419** (2005) 101–108.
- [73] F.Y. Chuang et al., *Materials Research Bulletin*, **30** 10(1995)1309-1317.

Résumé

Dans le but d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés des céramiques supraconductrices, nous avons élaboré le composé $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0.1, 0.2$ et, à partir des carbonates BaCO_3 et CaCO_3 et d'oxydes primaires (Y_2O_3 , CuO), par la méthode de la réaction à l'état sol. Les échantillons ont été ensuite caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage MEB et les mesures de 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 élevées de Ca. Enfin, on remarque l'absence des phases qui peuvent contenir le Ca.

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 calcium. Les résultats obtenus montrent une augmentation de **a** et **c**, au moment que **b** reste presque constant.

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré l'aspect d'une céramique fortement poreuse avec une morphologie des grains tantôt en bâtonnets et tantôt en forme de aplatie avec une taille d'environ $20\mu\text{m}$.

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 et le calcium sur la température critique T_c , ce qui se traduit par une diminution de la T_c quand le zinc et le calcium augmente.

ملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير المركب الفائق الناقلية $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حيث $0 < x < 0.2$ ، انطلاقاً من الأكاسيد (Y_2O_3, CuO) و الكاربونات الأولية $BaCO_3$ و $CaCO_3$ ، باستعمال طريقة التفاعل في الحالة الصلبة. قد تم تحليل هذه العينات باستعمال تقنية الأشعة السينية DRX، المجهر الإلكتروني الماسح MEB. وقياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة

و من منحنيات الأشعة السينية المتحصل عليها بعد عملية عملية التليد التي تمت عند درجة حرارة $940^\circ C$ خلال مدة زمنية قدرها 24h، لاحظنا وجود الطور Y123 بنسبة كبيرة مرفوقاً بالطور الواسطي (Y011) $BaCuO$ ونلاحظ أيضاً غياب الأطوار التي تحتوي على العنصر Ca. ونلاحظ وجود الطور Y123 مرفوقاً بنسب قليلة من الشوائب بزيادة تركيز Ca حتى تختفي تماماً. استعمل برنامج CELREF لإيجاد قرائن ميلر و ثوابت الشبكة، و لمعرفة بنية الطور Y123. فبينت في النهاية أن الطور هو من النوع المعيني المستقيم و أن ثوابت الشبكة a و c تزداد على عكس b الذي يبقى تقريباً ثابت بزيادة نسبة الكالسيوم.

توضح المشاهدات بالمجهر الإلكتروني الماسح بأن بنية المادة تتميز بوجود عدد كبير من الفراغات بالإضافة إلى أنها تأخذ تارة شكل عصي وتارة تكون مسطحة. أما القياسات الكهربائية فقد أثبتت السلوك المميز للمعادن الفائقة الناقلية وبينت مفعول Zn و Ca على انخفاض درجة الحرارة الحرجة.

في الأخير فإن قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة تبين مميزات الناقلية لعينات وتبين جيداً تأثير الكالسيوم و الزنك على درجة الحرارة الحرجة وهذا يترجم بانخفاض درجة الحرارة الحرجة عندما تزيد نسبة الكالسيوم و الزنك.

Abstract

In this work, we have elaborated superconductor compound $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $x= 0.00, 0.01, 0.02$, from the oxides ($Y_2O_3, CuO,$) and the carbonate $BaCO_3$. The specimens were prepared by the conventional solid state reaction. In order to characterize these specimens, the following experimental techniques were used: X ray diffraction (DRX) 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/cm² at 940°C during 24h, give also Y123 with Y011 phase. The fraction of Y011 phase decrease with the increasing of ca concentration until its disappearance at ca.

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 ca concentration, when the **b** parameter increase.

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 and ca on T_c .