

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

UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER
EN PHYSIQUE DES MATERIAUX
OPTION : SEMICONDUCTEURS

PAR

BOUCHERKA TELDJA

THEME

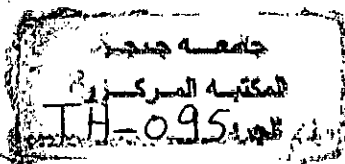
Elaboration et Etude des céramiques supraconductrices YBaCuO : Effets de dopage Fe

Soutenu le : 16 / 6 / 2005

Devant le jury :

Président	:	N. BOUTAOUI	M.C.	Univ. JIJEL
Rapporteur	:	A. BOUABELLOU	Prof.	Univ. CONSTANTINE
Examineurs	:	R. HALIMI	Prof.	Univ. CONSTANTINE
		N. BRIHI	M.C.	Univ. JIJEL
		Y.BEGGAH	M.C.	Univ. JIJEL

537.6/2



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

UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER
EN PHYSIQUE DES MATERIAUX
OPTION : SEMICONDUCTEURS

PAR

BOUCHERKA TELDJA

THEME

Elaboration et Etude des céramiques supraconductrices $YBaCuO$: Effets de dopage Fe

Soutenue le : / / 2005

Devant le jury :

Président	:	N. BOUTAOUI	M.C.	Univ. JIJEL
Rapporteur	:	A. BOUABELLOU	Prof.	Univ. CONSTANTINE
Examineurs	:	R. HALIMI	Prof.	Univ. CONSTANTINE
		N. BRIHI	M.C.	Univ. JIJEL
		Y.BEGGAH	M.C.	Univ. JIJEL

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'étude de matériaux de la faculté de science à l'Université de Jijel et du laboratoire des couches minces et interfaces de l'Université Mentouri de Constantine.

Je suis très reconnaissante envers monsieur A. Bouabellou, professeur au département de physique de l'université de Constantine, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail. Je tiens à le remercier et lui exprimer mon profond remerciement pour toute son aide scientifique, sa disponibilité et ses conseils précieux tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur N. Boutaoui, maître de conférences à l'université de Jijel, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je le remercie aussi pour son aide précieuse et continue.

J'exprime mes vifs remerciements à monsieur R. Halimi, professeur à l'institut de physique de l'université de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce travail et aussi pour son soutien moral.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à monsieur N. Brihi, maître de conférences à l'université de Jijel, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je le remercie aussi pour son soutien moral, et pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier aussi M^{me} Y. Baggah, maître de conférences à l'université de Jijel, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie aussi monsieur A. Benabbès, maître de conférences à l'université de Jijel, pour l'aide qu'il m'a apportée avec beaucoup de gentillesse. Mes remerciements vont aussi à monsieur M. Mahitali, chargé de cours à l'université de Constantine, pour leurs conseils et aides précieuses.

Enfin, je remercie infiniment tous mes amies et collègues qui m'ont beaucoup encouragée, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralité sur la supraconductivité

I-1 Introduction	4
I-1-1 Propriétés élémentaires	4
I-1-1-1 Résistivité nulle	4
I-1-1-2 Effet Meissner	5
I-1-2 Longueurs caractéristiques	6
I-1-2-1 Longueurs de cohérence	6
I-1-2-2 Longueurs de pénétration	7
I-2 Etude théorique de la supraconductivité	8
I-2-1 Thermodynamique de la transition supraconductrice	8
I-2-2 Théories phénoménologiques	9
I-2-2-1 Théorie de London	9
I-2-2-2 Théorie de Ginzburg-Landau(GL)	9
I-2-3 Théorie microscopique (BCS)	10
I-2-4 Théorie d'Abrikosov	12
I-3 Différents types de supraconducteurs	13
I-3-1 Supraconducteurs de type I	13
I-3-2 Supraconducteurs de type II	14
I-4 Etat mixte	15
I-4-1 Vortex	15
I-4-2 Ancrage des vortex et courant critique	16
I-4-3 Champs critiques H_{c1} et H_{c2}	17
I-5 Effet Josephson	18

I-6	Supraconducteurs à haute Température critique (SHTC)	19
I-7	Applications	21

Chapitre II : Propriétés Physiques de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

II-1	Propriétés cristallines	23
II-1-1	Structure pérovskite	23
II-1-2	Structure cristalline du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	24
II-1-2-1	Position des cations	24
II-1-2-2	Structure idéale	24
II-1-2-3	Structure réelle	25
II-1-2-4	Formes cristallines	26
II-2	Etat supraconducteur du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	28
II-3	Effets de la stoechiométrie en oxygène	29
II-3-1	Effet de la stoechiométrie en oxygène sur la température critique	29
II-3-2	Effet de la stoechiométrie en oxygène sur Les paramètres du réseau cristallin	30
II-3-3	Effet de la stoechiométrie en oxygène sur l'état de valence du cuivre	31
II-4	Rôle des plans CuO_2	32
II-4-1	Etat électronique des plans CuO_2	32
II-4-2	Plan CuO_2 non dopé	33
II-4-3	Plan CuO_2 dopé en trous	33
II-4-4	Porteurs de charges	34
II-5	Caractère anisotrope des grandeurs physiques	35
II-5-1	Résistivité	35
II-5-2	Longueurs caractéristiques ξ et λ	35
II-5-3	Densité de courant critique	36
II-6	Macrostructure, Jonctions faibles	37

II-7 Détermination de la température critique.....	38
II-8 Substitution dans YBaCuO	38
II-8-1 Introduction.....	38
II-8-2 Substitution en site Cuivre.....	38
II-8-3 Substitution par Fe.....	40
II-8-3-1 Température critique.....	41
II-8-3-2 Paramètres de la maille	41
II-8-3-3 Contenance en oxygène.....	42

Chapitre III: Méthodes d'élaboration et caractérisation

III-1 Méthode de réaction à l'état solide.....	43
III-1-1 Calcination.....	43
III-1-2 Frittage.....	43
III-2 Elaboration des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	44
III-2-1 Introduction.....	44
III-2-2 Diagramme de phase.....	44
III-2-3 Procédure expérimentale.....	46
III-2-3-1 Mélange des produits de départ.....	46
III-2-3-2 Calcination des poudres.....	46
III-2-3-3 Broyage	47
III-2-3-4 Mise en forme	47
III-2-3-5 Frittage des pastilles	47
III-3 Techniques de caractérisation	49
III-3-1 Diffraction des rayons X.....	49
III-3-1-1 Introduction.....	49
III-3-1-2 Principe de fonctionnement.....	49
III-3-1-3 Méthode des poudres	50
III-3-1-4 Technique de mesure	50

III-3-1-5 Identification de phases	51
III-3-1-6 Problèmes d'identification.....	51
III-3-1-7 Celref	52
III-3-2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	54
III-3-2-1 Introduction.....	54
III-3-2-2 Principe de fonctionnement.....	54
III-3-2-3 Appareillage.....	54
III-3-2-4 Interaction faisceau électronique/matière.....	55
III-3-2-5 Contraste topographique.....	55
III-3-3 Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$	57
III-3-3-1 Introduction.....	57
III-3-3-2 Réalisation des contacts.....	57
III-3-3-3 Notre dispositif et nos conditions de travail.....	57

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV-1 Analyse des diagramme de diffraction des rayons X du $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	60
IV-1-1 Diagramme de diffraction de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	60
IV-1-2 Diagrammes de diffraction des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	62
IV-1-3 Affinement des paramètres de maille.....	66
IV-2 Photographies au M.E.B des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	71
IV-3 Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$	75
IV-3-1 Courbe de résistivité $\rho(T)$ de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	75
IV-3-2 Courbes de résistivité $\rho(T)$ des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	76
IV-3-3 Température de début de transition (T_C^{on}).....	80
<i>Conclusion Générale</i>	82
<i>Références</i>	84

LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

Figures

Chapitre I

1 - Variation de la résistivité en fonction de la température.....	4
2 - Illustration de l'effet Meissner.....	5
3 - Variation de n_s à l'interface entre un semi- espace supraconducteur et un semi- espace normal.....	6
4 - Pénétration du champ magnétique dans un demi espace supraconducteur.....	7
5 - Evolution thermique de la profondeur de pénétration.....	7
6 - Mécanisme de formation de paires de Cooper (BCS).....	11
7 - Réseau de vortex dans un plan perpendiculaire au champ magnétique appliqué.....	12
8 - Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué et diagramme de phase de supraconducteurs de type I.....	13
9 - Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué et diagramme de phase d'un supraconducteur de type II.....	14
10 - Répartition de l'induction magnétique et densité de paires de Cooper au voisinage d'un vortex.....	15
11 - Caractéristiques courant- tension et diagramme de phase d'un supraconducteur à HTC.....	17
12 - Caractéristique courant- tension d'une jonction Josephson.....	18
13 - Diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2	20
14 - Structure de vortex en fonction du champ magnétique.....	21

Chapitre II

1 - Structure pérovskite.....	23
2 - a) Position des cations b) Structure idéale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	24
3 - a) Structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ b) Structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ montrant les différents plans.....	25

4 - a) Forme tétragonale ($\delta = 1$) b) Forme orthorhombique ($\delta = 0$).....	27
5 - Résistivité et aimantation en fonction de la température pour l'YBCO.....	28
6 - Evolution de la Tc en fonction de δ	29
7 - Evolution des paramètres de la maille en fonction de δ	30
8 - Variation de la valence de Cu (1) et Cu (2) en fonction de δ	31
9 - Schéma très simple d'un oxyde supraconducteur YBCO montrant la transformation de charges entre les plans.....	32
10 - Orbitales des plans CuO ₂	33
11 - Plan CuO ₂ , les flèches indiquent les spins 1/2 de Cu ⁺²	33
12 - Diagramme de phase de l'YBaCuO.....	34
13 - Densité de courant critique en fonction de l'orientation du champ pour l'YBaCuO à 77K.....	36
14 - Contenu en fer réellement dans le composé YBa ₂ (Cu _{1-x} Fe _x) ₃ O _{7-δ} en fonction de la teneur de départ.....	40
15 - Evolution de la température critique en fonction de la Teneur effective en fer dans le composé YBa ₂ (Cu _{1-x} Fe _x) ₃ O _{7-δ}	41
16 - Evolution des paramètres de la maille en fonction de la Concentration de Fe dans le composé YBa ₂ (Cu _{1-x} Fe _x) ₃ O _{7-δ}	42
17 - Evolution de l'oxygénation maximale du composé YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} en fonction de la concentration de fer.....	42

Chapitre III

1 - Diagramme de phase ternaire du système (Y ₂ O ₃ – BaO – CuO) à 950°C.....	45
2 - Cycle thermique de la calcination.....	46
3 - Cycle thermique du frittage.....	47
4 - Différentes étapes de la méthode de synthèse du composé YBa ₂ (Cu _{1-x} Fe _x) ₃ O _{7-δ}	48
5 - Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.....	50
6 - Principe de la diffraction de poudres.....	53
7 - Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (M.E.B).....	56

8 - Représentation schématique de mesure de la résistivité électrique par la méthode de quatre fils.....	58
9 - Dispositif de mesure de $\rho(T)$	59

Chapitre IV

1 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	61
2 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.01$	63
3 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.02$	64
4 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.03$	64
5 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.04$	65
6 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.06$	65
7 - Diagramme de diffraction de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.08$	66
8 - Evolution du paramètre c en fonction du taux de substitution x	68
9 - Evolution des paramètres a et b en fonction du taux de substitution x	68
10 - Variation du degré d'orthorhombicité ($b-a/b$) en fonction de x	69
11 - Rapprochement entre les deux pics (013) et (103) en fonction de x	70
12 - Photographie au M.E.B de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	72
13 - Photographie au M.E.B de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.02$	73
14 - Photographie au M.E.B de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.04$	73
15 - Photographie au M.E.B de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.06$	74
16 - Photographie au M.E.B de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x = 0.08$	74
17 - Résistivité électrique $\rho(T)$ de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	76
18 - Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.01$	77
19 - Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.02$	77
20 - Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.03$	78
21 - Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.04$	78
22 - Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.05$	79
23 - Variation de la température de début de transition de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ en fonction de la concentration de fer.....	81

Tableaux

Chapitre II

1 - Formes cristallines de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	26
2 - Principales données du composé YBaCuO	37

Chapitre IV

1 - Résultats de l'indexation des raies de diffraction de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	62
2 - Intensités des pics (005) et (006) pour différents taux de substitution.....	63
3 - Paramètres de maille (a, b, c) de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	67
4 - Degré d'orthorhombicité (b-a / b) pour différents x.....	69
5 - Température de début de transition (T_c^{on}) pour différents taux de substitution x dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$	80

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Dans la plupart des domaines de la technologie moderne, les perfectionnements dans le rendement et la rentabilité des systèmes sont souvent limités par les propriétés des matériaux disponibles.

L'emploi d'un matériau destiné à assurer un ensemble de fonction n'est décidé qu'après un examen minutieux des ses propriétés et de leur évolution prévisible au cours de la durée de vie de la structure de l'appareil ou du composant à fabriquer.

Les propriétés de la matière condensée dépendent des propriétés des atomes constituants mais aussi de phénomènes plus subtiles, dits collectifs, par exemple, la résistivité d'un métal à la température ambiante est déterminée par des interactions entre électrons et vibrations collectives (Phonons) du réseau cristallin. Un des phénomènes collectifs les plus remarquables en physique de la matière condensée est celui de la supraconductivité.

Les matériaux supraconducteurs ont des propriétés physiques particulières qui les mettent sous les feux de l'actualité depuis la découverte de K. Onnes. Ils sont des candidats sérieux pour la plupart des applications liées à l'électromagnétisme, au génie électrique, à l'électronique et à la médecine. Les problèmes cryogéniques associés peuvent limiter leur emploi au niveau industriel, mais ces contraintes diminuent sensiblement avec les supraconducteurs utilisables à la température de l'azote liquide.

En effet, depuis la découverte de la supraconductivité en 1911 et jusqu'en 1935, ce phénomène était resté considéré comme une curiosité des laboratoires. Il fut sorti de sa léthargie par la découverte, par Meissner, du diamagnétisme parfait et celle des équations de London qui impliquaient l'existence d'un état quantique macroscopique.

Le tournant suivant a eu lieu à la fin des années cinquante avec d'une part, la théorie microscopique de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) et, d'autre part, celle de la supraconductivité à hauts champs dans les alliages de type II permettant la production de champs statiques au-delà de 10 Tesla.

L'autre tournant a été amorcé en 1987 par la découverte de G. Bednorz et K.A. Müller d'oxydes de cuivre mixtes de type La_2CuO_4 (dopé) ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dont la température de transition permet maintenant de dépasser 100K. C'est probablement une des récentes découvertes les plus spectaculaires que la science des matériaux ait enregistrée.

Il s'agit du spectaculaire progrès, en quelques années, de la température de transition supraconductrice donnant ainsi confiance en une utilisation future très large des technologies supraconductrices et de la compréhension fondamentale des mécanismes et des interactions électroniques dans ces composés (cuprates). Les propriétés de ces derniers passent brutalement d'une phase isolante et antiferromagnétique à celles d'une phase métallique et supraconductrice par une variation très faible du dopage électronique. Cette variation peut être contrôlée par substitution cationique.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à cette dernière famille, c'est-à-dire les oxydes de cuivre (cuprates), en l'occurrence le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, qui est l'un des membres les plus étudiés dans cette famille. C'est le premier dont la T_C ait dépassé la barrière symbolique de l'azote liquide ($T_C^{opt} = 92\text{K}$), et l'un des plus faciles à synthétiser. De plus, il est possible de contrôler son dopage par son oxydation. Il suffit de changer le degré d'oxydation pour contrôler l'évolution de ces propriétés avec le dopage, à la différence du dopage contrôlé par substitution cationique où chaque nouveau dopage nécessite une nouvelle synthèse. La substitution dans ce composé peut se réaliser sur les différents sites (Y, Ba, Cu), mais la substitution en site cuivre généralement par les éléments de transition (3d) affecte significativement les propriétés supraconductrices.

Le travail est consacré à l'étude de l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et de transport des composés du système $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la concentration de fer.

Le travail présenté dans ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans Le premier chapitre, nous avons introduit les principales propriétés et les longueurs caractéristiques de la supraconductivité, ainsi que quelques généralités sur les théories qui expliquent les particularités de ce phénomène. Ce chapitre décrit aussi les différents types de la supraconductivité, ainsi que l'effet Josephson, donne un bref aperçu sur les supraconducteurs à haute température critique, en particulier les cuprates.

Dans Le deuxième chapitre, on expose les principales propriétés physiques du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, en particulier les propriétés cristallographiques. Le chapitre renferme aussi une partie sur la substitution cationique dans ce composé, notamment en site cuivre par le fer.

Le troisième chapitre présente la méthode de synthèse des échantillons par la réaction à l'état solide, et décrit l'élaboration de nos échantillons. Le chapitre est terminé par une brève description des techniques de caractérisations utilisées.

Dans le dernier chapitre sont présentés tous les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin, le mémoire est terminé par une conclusion générale et les perspectives.

CHAPITRE I

Généralités *Sur* *La Supraconductivité*

I-1. Introduction

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.

L'état supraconducteur non dissipatif est limité par trois grandeurs appelées grandeurs critiques, au-delà desquelles le matériau passe dans un état fortement dissipatif. Il s'agit de la température critique T_c au-dessous de laquelle le supraconducteur conduit le courant électrique sans résistance, de la densité de courant critique J_c qui le traverse et du champ magnétique critique H_c auquel est soumis l'échantillon. Parmi ces grandeurs critiques, deux sont intrinsèques au matériau (T_c et H_c) alors que la troisième (J_c) dépend des conditions d'élaboration [1, 2].

Ces grandeurs sont fonction les unes des autres $J_c(T, H)$, $H_c(T, J)$, $T_c(H, J)$, et elles définissent une surface critique dans l'espace T, H, J .

J_c et H_c en fonction de la température sont données par les relations suivantes [1, 2, 3] :

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right]$$

$$J_c(T) = J_c(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right] \left[1 - (T/T_c)^4 \right]^{1/2}$$

I-1-1. Propriétés élémentaires

I-1-1-1. Résistivité nulle

La propriété la plus connue, donnant le nom au phénomène, est la disparition totale de toute résistivité en dessous d'une certaine température appelée température critique (T_c) (Figure I-1).

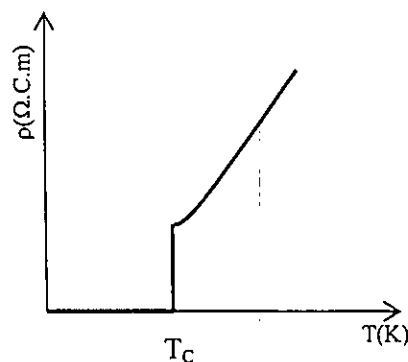


Figure I-1. Variation de la résistivité en fonction de la température

I-1-1-2. Effet Meissner

En 1933, Walther Meissner et Robert Ochsenfeld découvrent que le champ magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur B_{int} est toujours nul quelle que soit son histoire thermique et magnétique (refroidissement à une température inférieure à T_c en champ nul puis application du champ magnétique H_a ($H_a < H_c$), ou refroidissement de l'échantillon sous champ magnétique). Cette caractéristique appelée Effet Meissner n'est pas une propriété d'un conducteur parfait qui est seulement caractérisé par sa résistance nulle (d'après les équations de Maxwell) (Figure I-2) [1, 4,19].

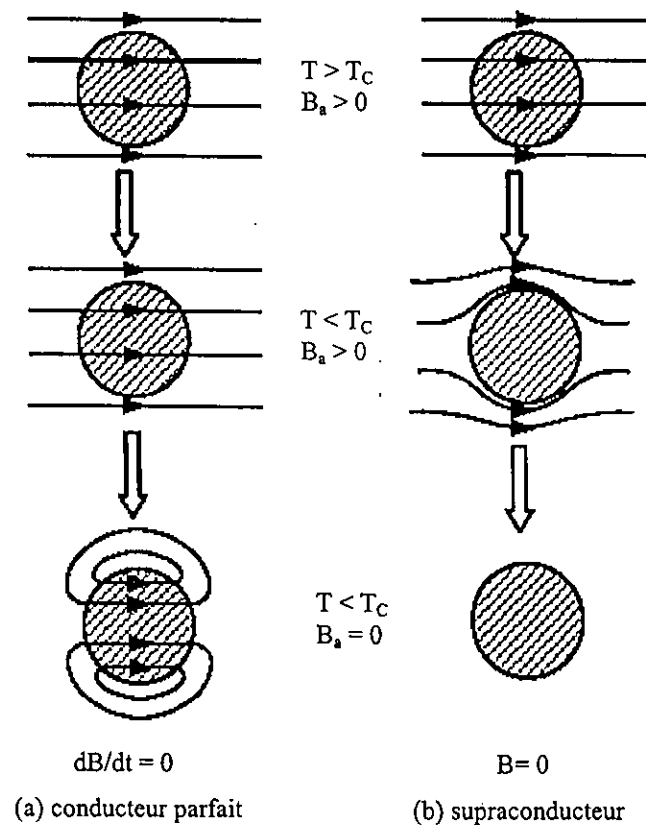


Figure I -2. Illustration de l'effet Meissner

Par conséquent ; on s'aperçoit que l'effet Meissner ne découle pas de la résistivité nulle, son existence assure la validité d'une théorie thermodynamique de la supraconductivité [5,19].

On peut concevoir que cette propriété est due à l'induction du supercourant permanent à la surface du matériau créant un flux magnétique B_{ind} qui s'oppose exactement au champ magnétique appliqué.

$$B_{\text{int}} = \mu_0 H_a + B_{\text{ind}} = 0$$

Avec $B_{\text{ind}} = \mu_0 M$ et $M = \chi H_a$

Donc $\mu_0 H_a (1 + \chi) = 0 \Rightarrow \chi = -1$ Susceptibilité magnétique.

Le matériau se comporte donc comme un diamagnétique parfait ce qui est à la base du phénomène de lévitation [7].

I-1.2. Longueurs caractéristiques

I-1-2-1. Longueur de cohérence

Elle peut être définie comme l'épaisseur minimale de l'interface entre une région normale et une région supraconductrice, ou bien la distance sur laquelle la densité d'électrons supraconducteurs n_s passe de sa valeur maximale (état supraconducteur) à zéro (état normal) (Figure I-3) [6]. Elle représente aussi la distance moyenne entre les deux électrons de la paire de Cooper et elle est donnée par [6,7]:

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$$

Avec Δ : Le gap d'énergie nécessaire pour créer une paire d'électrons supraconductrice.

v_F : la vitesse de Fermi.

En fonction de la température, elle est donnée par le modèle de Ginzburg-Landau (G-L) notée $\xi(T)$ ou ξ_{GL} [6] :

$$\xi(T) = \xi_{GL} = 0.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$$

Elle diverge pour T proche de T_c et tend vers ξ_0 quand T s'approche de zéro.

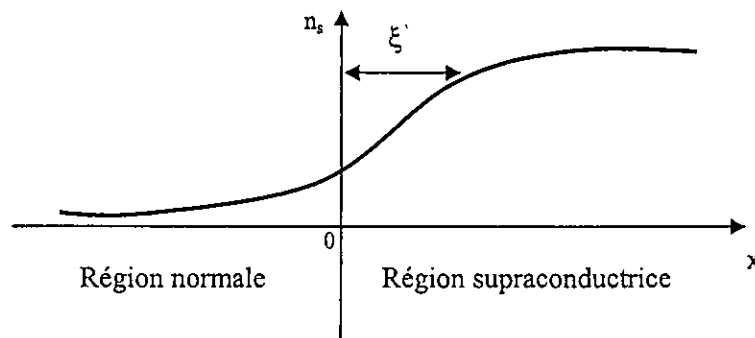


Figure I-3. Variation de n_s à l'interface entre un semi-espace supraconducteur et un semi-espace normal.

I-1-2-2. Longueur de pénétration

Lorsqu' un champ magnétique de faible valeur est appliqué au matériau supraconducteur, il pénètre dans une mince couche près de la surface et s'annule ensuite rapidement (Figure I-4). Cette épaisseur est appelée longueur de pénétration de London λ_L . Elle est donnée par [6]:

$$\lambda_L = \frac{C}{e} \sqrt{\frac{m}{4\pi n_s}}$$

n_s représente la densité des électrons supraconducteurs, e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron et C la vitesse de la lumière.

La variation de λ en fonction de la température (Figure I-5) est donnée par [1,7] :

$$\lambda(T) = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

où : λ_0 est la longueur de pénétration de London à $T=0$ °K .

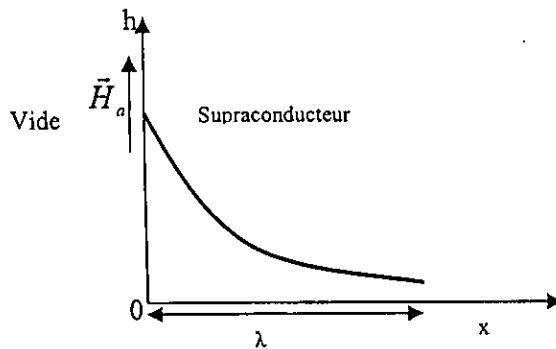


Figure I-4. Pénétration du champ magnétique dans un demi espace supraconducteur

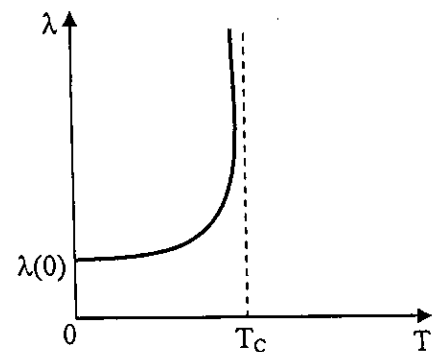


Figure I-5. Evolution thermique de la profondeur de pénétration

I-2. Etude théorique de la supraconductivité

Une compréhension théorique des phénomènes associés à la supraconductivité a été atteinte à différents niveaux. Certains résultats découlent directement de la thermodynamique. De nombreux résultats importants peuvent être décrits par des équations phénoménologiques. Une théorie quantique de la supraconductivité a été élaborée avec succès par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS).

I-2-1. Thermodynamique de la transition supraconductrice

Le phénomène de la supraconductivité se présente comme une transition de phase, et une façon naturelle de l'aborder consiste à l'étudier dans le cadre de la thermodynamique en évaluant les énergies libres et les entropies du corps dans ses états possibles (normal et supraconducteur) [5, 7, 9].

- La variation de la différence d'énergies libres entre les deux états avec H et T est donnée par [5] :

$$g_n(T, \vec{H}) - g_s(T, \vec{H}) = 1/2\mu_0(H_c^2(T) - H^2)$$

Cette relation montre que l'énergie de l'état supraconducteur $g_s(T, \vec{H})$ est inférieure à celle de l'état normal $g_n(T, \vec{H})$, la différence entre les deux est composée de deux termes :

- $1/2\mu_0 H^2$: est l'énergie magnétique qu'il faut dépenser pour expulser le champ extérieur.
- $1/2\mu_0 H_c^2(T)$: appelée énergie de condensation. C'est une énergie gagnée par unité de volume en effectuant la transition supraconductrice à température T .

- Le calcul de l'entropie S dans les deux états montre que $S_{supra} > S_{normal}$.

Cela veut dire que l'ordre dans l'état supraconducteur est supérieur à celle de l'état normal [7, 9].

I-2-2. Théories phénoménologiques

I-2-2-1. Théorie de London

Les équations de London constituent la première approche phénoménologique du comportement électromagnétique des supraconducteurs. Elles furent publiées en 1935 par deux frères, Fritz et Heinz London. Grâce à ces équations apparaît une description phénoménologique rendant compte de l'expulsion du champ magnétique (effet Meissner) : L'induction magnétique décroît rapidement à l'intérieur du supraconducteur de façon exponentielle avec une constante d'espace égale à λ_L [5, 7, 10, 30].

I-2-2-2. Théorie de Ginzburg-Landau (G-L)

Cette théorie, également phénoménologique, est directement issue de la théorie générale de transition de phase de second ordre établie par Landau. Pour ce faire, Ginzburg et Landau introduisent un paramètre d'ordre complexe $\psi(r)$ qui peut être considéré comme étant une fonction d'onde macroscopique des électrons supraconducteurs n_s ($n_s = |\Psi(r)|^2$). Cela signifie que la phase condensée est formée de particules fortement corrélées entre elles. Ce paramètre d'ordre est nul dans la phase désordonnée (phase normale) et non nul dans la phase ordonnée (phase supraconductrice) [5, 7, 9, 11, 12].

Ils proposent deux équations très riches permettant de décrire l'état supraconducteur. Ces équations rendent compte de l'effet Meissner avec la longueur caractéristique de variation du champ magnétique $\lambda_L(T)$, et aussi elles introduisent une nouvelle longueur caractéristique appelée longueur de cohérence $\xi(T)$ qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur. C'est du rapport entre ces longueurs caractéristiques que dépend le comportement en supraconducteurs de type I ou de type II [5, 7] :

$$\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$$

Si $\kappa < 1/\sqrt{2}$: L'énergie de surface séparant une partie normale d'une partie supraconductrice est positive, la coexistence des phases normale et supraconductrice n'est pas favorisée. Donc, le supraconducteur est dit de type I.

Si $\kappa > 1/\sqrt{2}$: L'énergie de surface est négative, la coexistence des phases normale et supraconductrice est favorisée. Le supraconducteur est dit de type II.

I-2-3. Théorie microscopique (BCS)

En 1957, J.Bardeen, L.N.Cooper et J.R.Schrieffer publièrent la première théorie microscopique de la supraconductivité qui s'applique bien à la plupart des supraconducteurs conventionnels. Ils montrèrent que l'apparition de la supraconductivité est due à l'appariement d'électrons en paires (*Paires de Cooper*), particules se comportant comme des bosons et pouvant se condenser globalement dans un état fondamental de moindre énergie (énergie plus basse que celle du métal normal). La différence d'énergie entre l'état supraconducteur et l'état normal est appelée gap d'énergie, notée Δ . S'appuyant sur l'effet isotopique (variation de la température critique proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la masse isotopique d'un corps), ils en déduisirent que les ions du réseau cristallin étaient impliqués dans le phénomène et ils attribuèrent la cause de la formation des paires à une interaction attractive électron / électron *via* les phonons (vibration du réseau) [1, 7, 9, 13].

Un électron 1 (Figure I-6) parcourant le solide attire les ions positifs à son passage et laisse derrière lui un sillage de déformation du réseau à cause de l'inertie des ions. Ce sillage est caractérisé par une densité accrue d'ions positifs qui lui confère un pouvoir d'attraction sur un second électron 2. Donc, malgré la répulsion électrostatique entre des particules de même charge, les électrons sont associés en paires. La distance séparant deux électrons d'une paire est très importante, elle est de l'ordre de la longueur de cohérence, soit quelques centaines de nanomètres. Sur cette distance, il existe un nombre extrêmement élevé d'autres électrons, donc d'autres paires également. Les paires de Cooper sont fortement imbriquées les unes dans les autres et la théorie BCS montre qu'elles forment un état unique et cohérent. Cet état explique qualitativement les courants permanents (absence de la résistivité).

De plus, la théorie prédisait une limite de la température critique. Celle-ci ne peut pas dépasser 30 K [1, 12, 18].

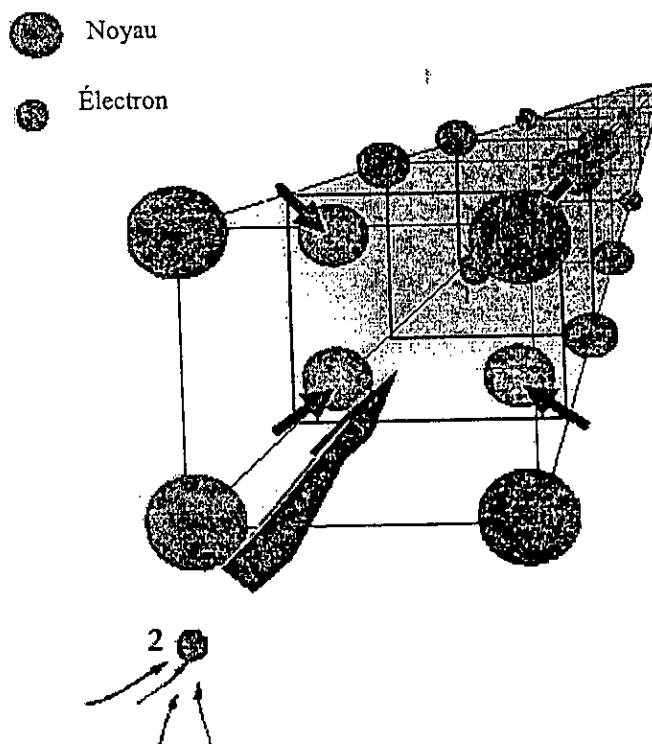


Figure I-6. Mécanisme de formation de paires de Cooper (BCS).

I-2-4. Théorie d'Abrikosov

A. Abrikosov a démontré à partir des équations de Ginzburg et Landau au voisinage de H_{C2} et T_C que le flux magnétique pénètre dans l'état mixte sous forme d'entités bien définies appelées Vortex (Tourbillons), chacun de ces vortex portant un quantum de flux magnétique (fluxoïde), noté ϕ_0 [14]. D'après cette théorie, les vortex sont parallèles au champ magnétique appliqué \vec{H}_a (tant que la température est proche de zéro absolu) et s'organisent dans un matériau idéal sans défaut, selon un réseau régulier à base triangulaire (figure II-7). Le nombre et la distance entre les vortex dépendent de la valeur du champ extérieur. Le pas du réseau, trouvé expérimentalement, est [7,14] :

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

La mise en évidence expérimentale de l'existence du réseau du vortex a été effectuée par deux méthodes [7] :

- Träuble et Essmann ont réalisé une expérience de décoration de la surface d'un supraconducteur à l'aide de fines particules ferromagnétiques, dans une configuration où \vec{H}_a est perpendiculaire à la surface. Les particules se placent préférentiellement sur le cœur des vortex, car l'induction magnétique y est maximale.
- la deuxième méthode consiste à utiliser les propriétés magnétiques des neutrons dont la trajectoire est affectée par les variations d'induction magnétique.

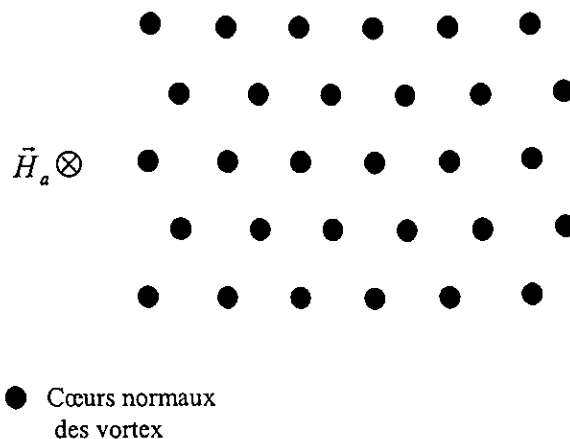


Figure II-7. Réseau de vortex dans un plan perpendiculaire au champ magnétique appliqué.

I-3. Différents types de supraconducteurs

La supraconductivité disparaît selon deux scénarios différents. Ces deux derniers conduisent au classement des matériaux en supraconducteurs de type I ou de type II.

I-3-1. Supraconducteurs de type I

La catégorie des supraconducteurs de type I est principalement constituée de métaux et de métalloïdes qui présentent une certaine conductivité à température ambiante [16].

Ils ont été découverts en premier et requièrent une très basse température pour obtenir de la supraconductivité. Ce type est caractérisé par [5, 9, 15, 16, 19, 30] :

- Une transition brutale vers un état de supraconductivité.
- Un diamagnétisme parfait (effet Meissner) en dessous d'une valeur critique du champ magnétique H_C relativement faible, au-delà de laquelle le matériau redevient normal (Figure I-8)
- La courbe d'aimantation en fonction du champ est réversible (figure I-8).
- Le courant critique est simplement le courant pour lequel le champ magnétique total, somme du champ magnétique appliqué et du champ magnétique engendré par le courant, est égal au champ critique H_C . La répartition de ce courant n'est pas homogène et circule uniquement sur la surface dans une épaisseur λ .

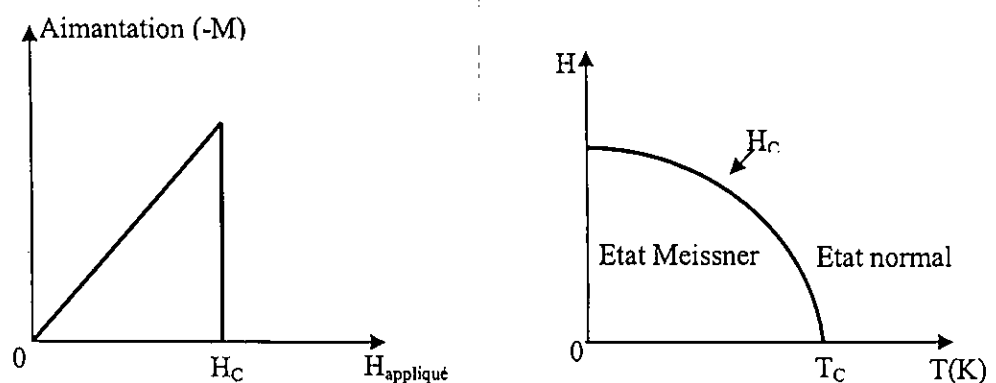


Figure I- 8. Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué (à gauche) et diagramme de phase (à droite) de supraconducteurs de type I

I-3-2. Supraconducteurs de type II

Exceptés pour les éléments Vanadium, Technétium et Niobium, la catégorie des supraconducteurs de type II est formée de composés métalliques et d'alliages [16].

Ce type diffère du type I du fait que la transition d'un état normal à un état supraconducteur est graduelle dans des régions d'état mixte (Figure I-9) [15, 19, 25, 30].

Pour ce type, le diagramme de phase est celui établi par Abrikosov en 1957 (figure I-9). En particulier, ce diagramme sert à décrire tous les supraconducteurs conventionnels à basse température. Il comprend une phase Meissner caractérisée par une expulsion complète de flux magnétique Pour tout $H < H_{C1}$. Un état est mixte pour $H_{C1} < H < H_{C2}$ où le flux magnétique pénètre dans le volume de l'échantillon sous forme de ligne de vortex pour diminuer l'énergie du système. Pour $H > H_{C2}$, le matériau est dans l'état normal.

Pour les supraconducteurs anisotropes, ce diagramme a été corrigé. Par exemple, dans les supraconducteurs à haute température critique, il a été montré l'existence de la ligne d'irréversibilité H_{irr} ($H_{C1} < H_{irr} < H_{C2}$). Cette ligne est observable par mesure d'aimantation et permet de séparer entre les états de vortex. Au dessus de cette ligne, l'aimantation est réversible et le courant critique est nul (les vortex ne sont pas ancrés, ils forment un liquide). Par contre, en dessous de cette ligne les vortex constituent un verre qui est un ensemble amorphe sans motifs précis se répétant à grande distance, contrairement au réseau de vortex régulier et rigide observé pour les supraconducteurs conventionnels (réseau d'Abrikosov). Il est intéressant aussi de noter que pour ce type, le champ critique H_{C2} peut être très élevé et peut atteindre 60 Teslas [1].

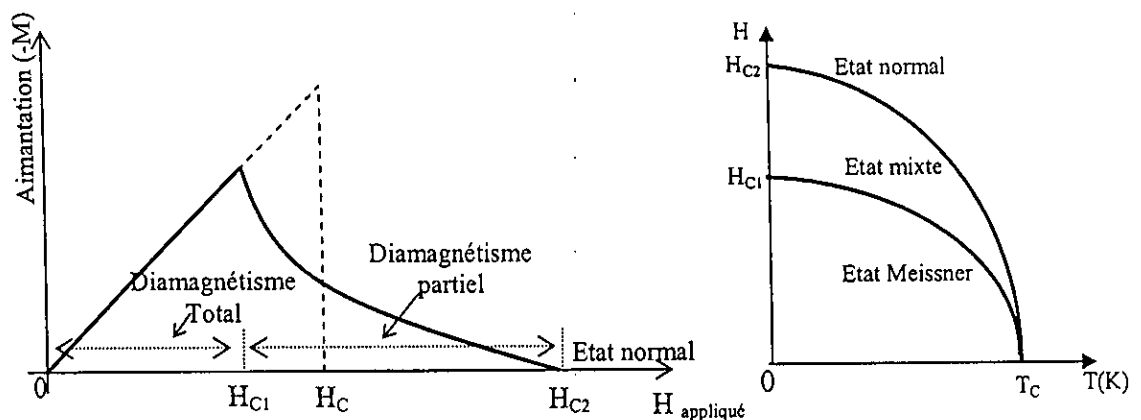


Figure I-9. Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué (à gauche) et diagramme de phase (à droite) d'un supraconducteur de type II.

I-4. Etat mixte

I-4-1. Vortex

Les vortex ont une importance fondamentale dans le comportement des supraconducteurs de type II. Ils sont des zones mobiles non supraconductrices et également des sources de dissipation d'énergie.

La structure d'un vortex (Figure I-10) est celle d'une ligne permettant au quantum de flux magnétique de grandeur $\phi_0 = h/2e$ de traverser la longueur de l'échantillon dans la direction du champ. Le flux magnétique est porté par le cœur du vortex où la supraconductivité (densité de paires de Cooper) est supprimée. Le rayon du cœur est d'environ $\xi(T)$. Le flux magnétique doit être écranté par rapport au matériau supraconducteur environnant. C'est pourquoi ; le cœur est entouré d'un tourbillon de courant non dissipatif $J_s = \frac{C}{4\pi} \text{rot} \vec{h}(r)$. L'amplitude de ce courant diminue exponentiellement en fonction de la distance au cœur : $J \propto \exp(-x/\lambda)$, où λ est la distance typique sur laquelle le courant varie [5, 7, 17, 25].

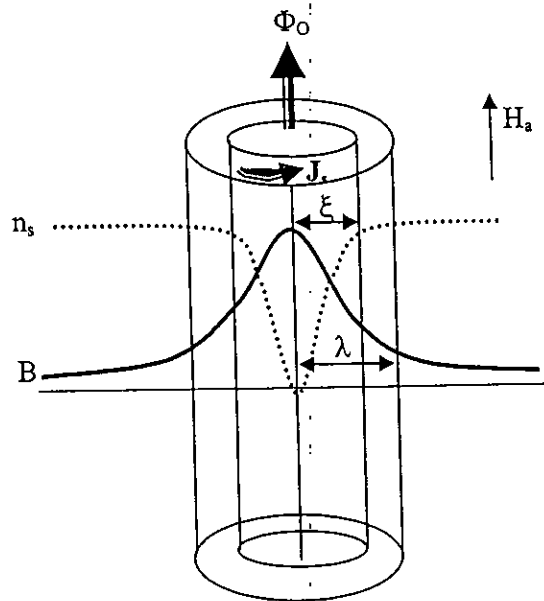


Figure I-10. Répartition de l'induction magnétique et densité de paires de Cooper au voisinage d'un vortex.

I-4-2. Ancrage des vortex et courant critique

L'existence de supraconducteur de type II, sans résistance n'est possible que grâce à l'ancrage des vortex par des défauts [5, 7, 22].

Si on fait circuler, à l'état mixte, un courant perpendiculaire au champ magnétique, la force de Lorentz agit sur les vortex (cœurs normaux) qui se déplacent. La conséquence importante de ce déplacement est une dissipation d'énergie au sein du matériau. Pour supprimer cet inconvénient, il faut bloquer les vortex. Leur ancrage est possible sur des imperfections microstructurales du matériau (impuretés, joints de grains, dislocations...). Le courant critique est défini comme le courant pour lequel la force d'ancrage, appelée aussi force de pinning, est égale à la force de Lorentz. Tant que le courant ne dépasse pas cette valeur critique, les vortex restent piégés, sinon ils se déplacent. Les centres de piégeage dépendent de la nature des défauts métallurgiques. Leur efficacité est maximale lorsque leur taille est comparable à celles des vortex, soit ξ [5, 15, 19, 22, 25].

Lorsque la densité du courant dépasse une valeur critique J_c , les vortex sont arrachés. C'est le régime de 'flux flow'. Il apparaît donc une résistance dite de flux flow :

$$\rho_f = \rho_n \cdot H_a / H_{c2} \quad , \text{ où } \quad \rho_n : \text{résistivité de l'état normal}$$

Donc un supraconducteur idéal sans pinning est toujours en régime de flux flow.

D'une façon générale, la force d'ancrage des vortex dépend de plusieurs paramètres. Elle diminue le plus souvent lorsque le champ magnétique et la température augmentent. Ainsi, si l'une de ces grandeurs est suffisamment élevée, la force d'ancrage devient négligeable et les vortex peuvent être mis en mouvement par une force de Lorentz aussi faible soit-elle. Autrement dit, le courant critique s'annule [5].

De plus, à température non nulle il existe la possibilité pour qu'un vortex ou plusieurs vortex collectifs, soient activés thermiquement d'une configuration ancrée vers une autre configuration énergétiquement équivalente. Ce type de comportement des vortex est appelé *flux Creep* [5, 7, 19, 22, 25]. Il existe aussi un autre type de mouvement des vortex sous l'effet de la température, c'est le flux flow activé thermiquement (TAFF) [1, 5, 22].

La figure I-11 représente ces différents modes du mouvement des vortex.

La densité de courant critique peut être déterminée par deux méthodes [1, 7, 19] :

- à partir des mesures de transport V-I, la perte de la supraconductivité se traduit par l'apparition d'une tension aux bornes de l'échantillon.
- à l'aide d'un modèle établi par Bean : La largeur du cycle d'hystérésis obtenu à partir des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est directement proportionnel à J_c . Ce modèle a été corrigé afin de pouvoir être appliqué à des échantillons supraconducteurs anisotropes de forme rectangulaire.

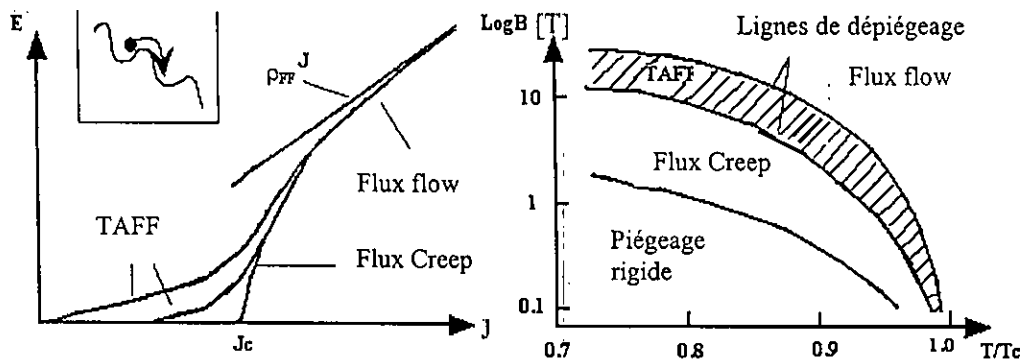


Figure I- 11. Caractéristiques courant- tension (à gauche) et diagramme de phase (à droite) d'un supraconducteur à HTC.

I-4-3 Champs critiques H_{C1} et H_{C2}

Le réseau de vortex persiste dans la masse jusqu'au champ critique H_{c_2} où la distance inter vortex devient comparable à ξ (Les cœurs des vortex se recouvrent), et H_{c_2} est donné par [7, 9, 19].

$$H_{c_2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} = \sqrt{2\kappa}H_c$$

Par contre, H_{c_1} représente le champ de première pénétration des vortex, et il est donné par [7, 19] :

$$H_{c_1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \text{Lin}\kappa = H_c \frac{\text{Lin}\kappa}{\sqrt{2}\kappa}$$

$$H_{c_1} H_{c_2} = H_c^2 \text{Lin}\kappa$$

Cette dernière expression montre que plus H_{c_2} est élevé plus H_{c_1} est faible, et donc plus la partie diamagnétique de la courbe d'aimantation est réduite (comme les SHTC) [7].

I-5. Effet Josephson

En 1962, B.D. Josephson a prédit la possibilité de passage de courant électrique entre deux supraconducteurs séparés par une mince couche isolante (qui doit être inférieure à la longueur de cohérence) sans qu'il y ait apparition d'une différence de potentiel électrique entre les deux matériaux, tant que le courant reste inférieur à une certaine valeur critique. Ceci met clairement en évidence l'existence des paires de Cooper et la cohérence à l'échelle macroscopique de la fonction d'onde associée [1, 12].

Cette prédiction a été rapidement vérifiée expérimentalement. Elle a donné lieu à un formidable développement des études sur ce qui est appelé *Jonction Josephson*.

La caractéristique courant tension d'une telle jonction Josephson est représentée par la Figure I-12. Au-delà d'une valeur critique I_c du courant, qui est toujours beaucoup plus faible que la densité de courant critique du supraconducteur massif, on trouve la caractéristique statique du courant tunnel d'électrons normaux [7].

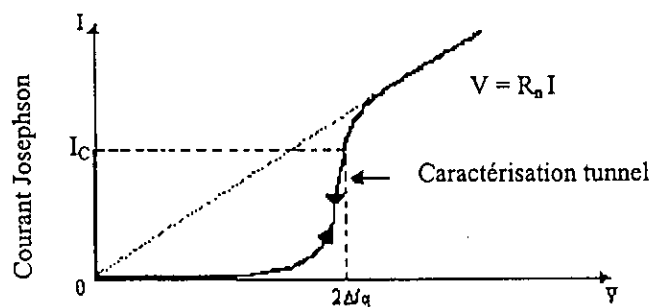


Figure I-12. Caractéristique courant- tension d'une jonction Josephson

1-6. Supraconducteurs à haute température critique (SHTC)

Les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) sont les matériaux qui montrent une résistance électrique nulle en-dessus de 77 K, soit -196°C , qui est la température d'ébullition de l'azote liquide. On parlera plus spécialement des cuprates (oxydes de cuivre) supraconducteurs.

Outre leur température critique élevée, les SHTC présentent plusieurs particularités par rapport aux supraconducteurs classiques :

- Tout d'abord, leur longueur de cohérence est très petite et la longueur de pénétration dépasse la centaine de nanomètres, de sorte que le paramètre de G-L est toujours très supérieur à 1 et que les SHTC sont toujours de type II très marqué [1, 7].
- Pour les supraconducteurs conventionnels, on assiste à une chute brutale de la résistivité lors du passage à l'état supraconducteur, mais pour les SHTC on est en présence parfois d'un saut de résistivité moins franc [1, 10].
- Tous les cuprates sont des systèmes en couche contenant un ou plusieurs plans CuO_2 (plans ab) par maille élémentaire séparés par d'autres types de plans (non supraconducteurs), appelés plans réservoirs de charges qui diffèrent d'un système à un autre. Ainsi les propriétés physiques des SHTC sont contrôlées principalement par le nombre de trous transférés des plans réservoirs dans les plans CuO_2 (supraconducteurs). La Figure I-13 représente un diagramme de phase génétique et schématique des cuprates en fonction du taux de dopage [20, 21, 22]. En l'absence de dopage, le composé est un isolant de Mott, antiferromagnétique en dessous de T_N . L'introduction de trous provoque la disparition progressive de l'antiferromagnétisme, puis l'apparition d'une phase intermédiaire désordonnée de type verre de spin. Enfin, pour un taux de porteurs de l'ordre de 0.05 par plan, le composé devient supraconducteur en dessous d'une température critique T_C . Au dessus de T_C , il est métallique. La température critique augmente jusqu'à une valeur optimale, pour un dopage de l'ordre de 0.2, dans la phase dite *sous dopée*, puis au-delà décroît dans la phase *sur dopée*. Au-delà d'un dopage de l'ordre de 0.3, le composé n'est plus supraconducteur.
- Tous les SHTC présentent des structures pérovskites en couches qui résultent des propriétés fortement anisotropes. Cette anisotropie est critique pour quelques caractéristiques des SHTC, telles que $\xi, \lambda, J_C \dots$ etc. [7, 22].

- Pour ces matériaux et en raison de ces anisotropies, la structure électromagnétique des vortex dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins : en champ magnétique perpendiculaire aux plans (ab), le champ pénètre sous forme de vortex bidimensionnels appelés vortex crêpes ou panakes (figure II-14a). Les cœurs normaux des vortex sont plats et n'existent que dans les plans (ab) . En champ parallèle au plan (ab), il se forme des vortex Josephson entre ces plans (figure II-14b) . De ce fait, pour un type de défaut donné, l'effet de piégeage sur les vortex va donc également être fonction de cette orientation. Cela se traduit par une forte dépendance de la densité de courant critique selon la direction de la densité de courant de transport par rapport aux axes cristallins [1, 7, 19].
- Dans un supraconducteur de type BCS, le paramètre d'ordre supraconducteur Δ (le gap) possède une symétrie isotrope de type s, et il existe une relation universelle entre T_C et Δ : $2\Delta = 3.5K_B T_C$. Par contre, dans les cuprates la symétrie est anisotrope de type $d_{x^2-y^2}$ [12, 20].

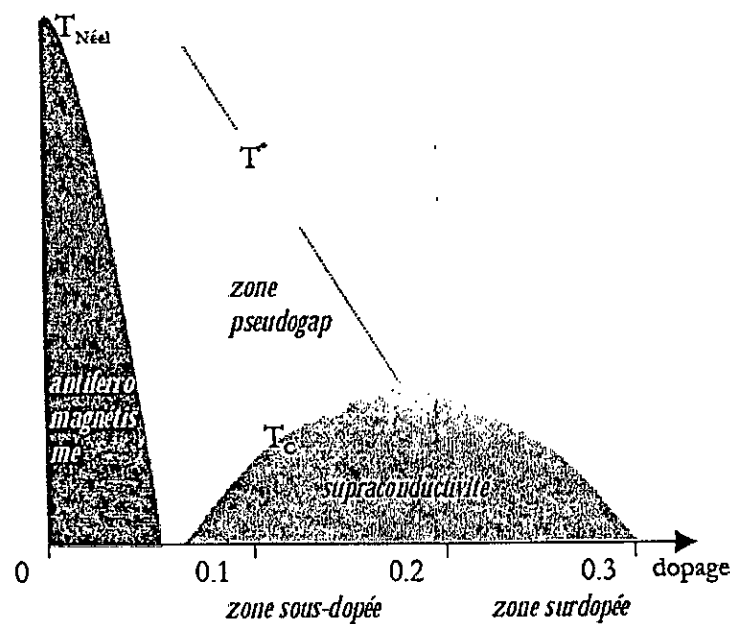


Figure I- 13. Diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2

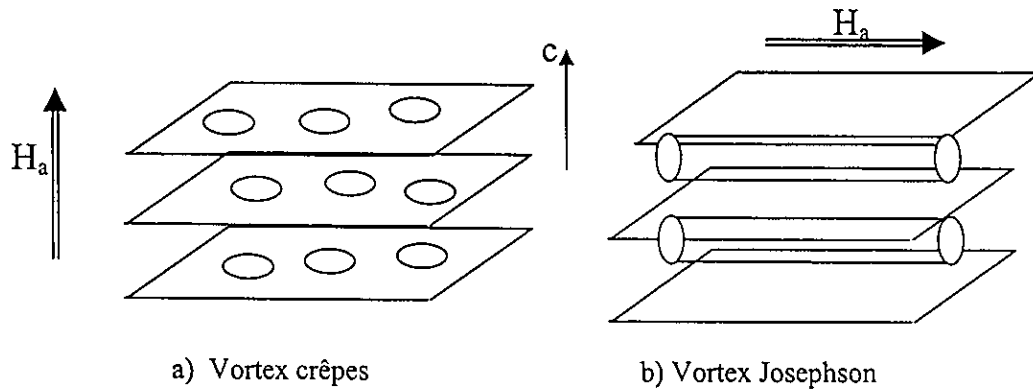


Figure I-14. Structure de vortex en fonction du champ magnétique

1-7.Applications

Les supraconducteurs classiques ont aujourd'hui deux grands domaines d'application. Dans le domaine médical avec le développement de l'imagerie à résonance magnétique (IRM, NbTi jusqu'à 2Tesla) et dans l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN, Nb₃Sn jusqu'à 21Tesla). Ces matériaux permettent de générer un champ magnétique extrêmement stable (mode persistant) nécessaire pour une bonne résolution des images reconstituées. De plus, ils constituent un système relativement compact qui fonctionne à moindres coûts par rapport à un électro-aimant. Quant aux supraconducteurs à haute T_c, leur application dans la technologie actuelle n'est pas encore à la hauteur de l'enthousiasme initial au moment de leur découverte. Cependant ils restent de très sérieux candidats dans un certain nombre de domaines, surtout si l'on considère que les propriétés supraconductrices intrinsèques des matériaux laissent encore une large marge de progrès dans le développement des conducteurs électriques. On peut distinguer trois types d'applications pour les supraconducteurs à haute température critique dont deux concernent les couches minces [7, 12] :

1-Senseurs magnétiques

Le développement des techniques de déposition de couches minces a permis la fabrication de SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) opérant à 77 K et permettant la détection de champs magnétiques très faibles.

2-Composants r.f.

Des ensembles complets de filtres r.f. équipés de systèmes de refroidissements compacts sont maintenant disponibles dans le commerce. Leur développement a nécessité la déposition de couches minces sur de grandes surfaces et avec des courants critiques élevés.

3-Ingénierie de puissance

L'une des propriétés fondamentales des matériaux supraconducteurs est la possibilité de transporter une densité de courant élevée sans résistance, sans perte d'énergie, d'où l'intérêt de ces matériaux pour le développement de câbles destinés au transport de puissance. Un bobinage à base de supraconducteur permet d'obtenir un champ magnétique particulièrement intense que l'on peut utiliser pour différentes applications : séparation magnétique, lévitation/sustentation, SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage), transformateurs, moteurs etc...

Des prototypes de transformateurs, limiteurs de courant, moteurs et câbles utilisant des matériaux supraconducteurs à haute température critique sont en développement ou actuellement en test dans le monde. L'utilisation à grande échelle de ce type de matériaux dépend non seulement de la faisabilité technique mais également du coût de fabrication et d'entretien de ces éléments.

CHAPITRE II

Propriétés Physiques

de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (noté aussi YBCO ou Y123) qui a fait l'objet de milliers de publications, est parmi les plus intéressants des composés supraconducteurs à haute température critique vu la facilité de sa synthèse à l'état pur ou presque pur sous forme de céramique. Sa température de transition élevée ($T_c^{\text{opt}} = 92\text{K}$) permet l'étude de ses propriétés supraconductrices avec une cryogénie basée sur l'azote liquide, dont la température d'ébullition est de 77K , qui est moins coûteux par rapport à l'hélium liquide (4.2K). De plus, il est possible de contrôler son dopage par son oxydation. Il suffit de changer le degré d'oxydation d'un même échantillon pour contrôler l'évolution de ses propriétés avec le dopage, à la différence du dopage contrôlé par substitution cationique où chaque nouveau dopage nécessite une nouvelle synthèse.

II-1. Propriétés cristallines

II-1-1. Structure Pérovskite

La structure pérovskite idéale correspond à la formule générale ABO_3 : elle est formée par l'empilement de cubes construits avec trois types d'atomes A, B, O, où A et B sont des cations métalliques. Dans le cristal, un cation A – le plus gros des deux types de métaux- occupe le centre de chaque cube, les cations B occupent les huit sommets, et les atomes d'oxygène se placent sur les milieux des douze arêtes (figure II-1a). La structure peut aussi être bien représentée en déplaçant l'origine de la maille au centre du cube (figure II-2b). Cela a pour effet de placer les atomes A à chaque sommet, les atomes B au centre, et les atomes d'oxygène au centre de chaque face. La structure pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A [2, 7, 23].

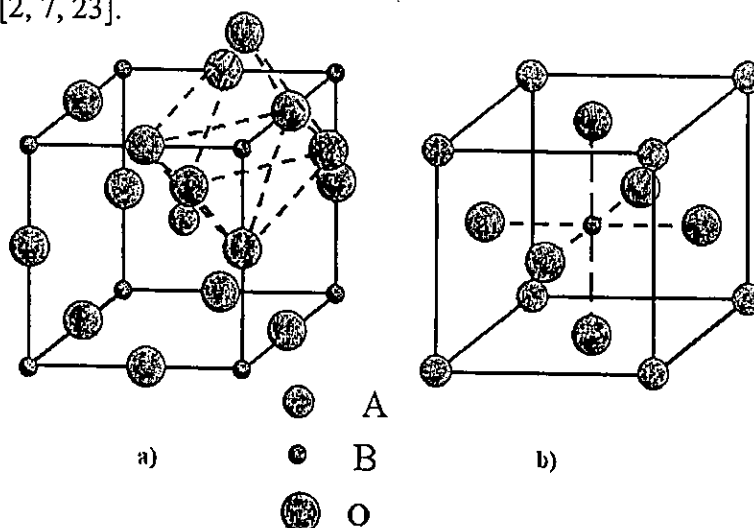


Figure II-1. Structure pérovskite

II-1-2. Structure cristalline du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

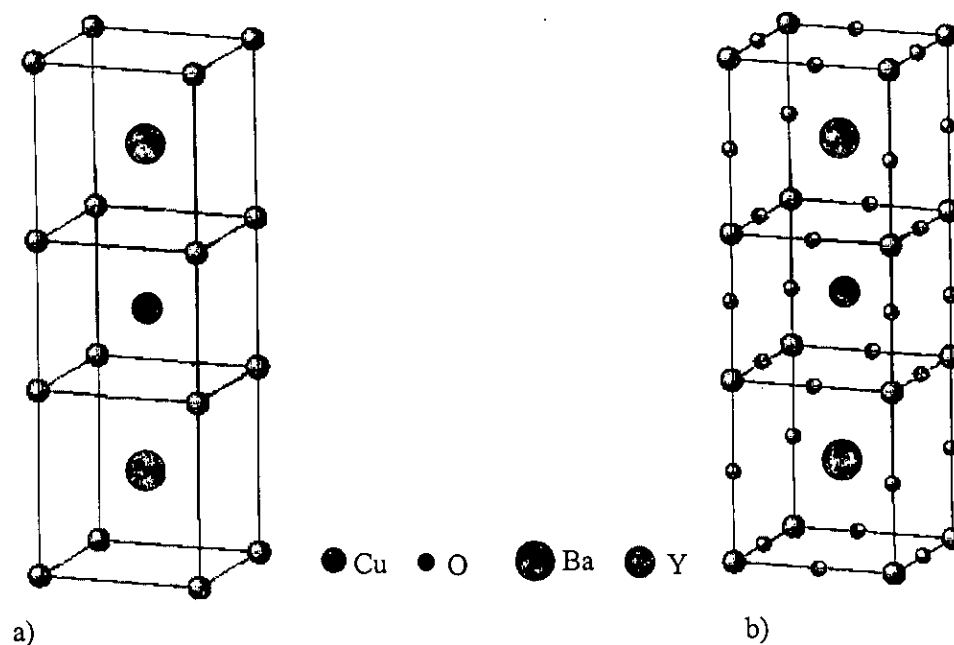
De nombreuses expériences de diffraction de rayons X et de neutrons montrent que la structure cristallographique de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dérive de la structure pérovskite ABO_3 . Elle est constituée d'un empilement de trois cellules de type pérovskite déficitaires en oxygène [24, 29].

II-1-2-1. Position des cations

- En position A, on trouve :
 - Les atomes Ba (Baryum), plus gros que les atomes Y (Yttrium), occupent le centre des cubes supérieurs et inférieurs.
 - L'atome Y (Yttrium) occupe le centre du cube central.
- En position B, on trouve les petits cations cuivre.

II-1-2-2. Structure idéale

On s'attend à trouver les atomes d'oxygène au milieu de chaque arête des cubes, ce qui donnerait la formule globale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (figure II-2b). Cette formule ne convient pas car elle correspond à un état d'oxydation moyen du cuivre de $11/3$, ce qui impliquerait que la maille contienne à la fois du Cu^{+3} et du Cu^{+4} . Or, cela est très improbable car les Cu^{+4} sont extrêmement rares.



II-1-2-3. Structure réelle

En réalité, la maille ne contient approximativement que sept atomes d'oxygène ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $0 < \delta < 1$).

Quand $\delta = 0$ les atomes d'oxygène sont manquants aux arêtes verticales du cube central et aussi dans les faces du haut et du bas suivant l'axe a (figure II-3a).

Une autre façon de percevoir la structure de ce composé est de l'envisager comme des empilements réguliers et périodiques de plans de cations.

On constate que la maille élémentaire d'YBCO (figure II-3b) se décompose en six plans parallèles suivant l'axe c et de compositions successives : CuO_8 , BaO , CuO_2 , Y , CuO_2 , BaO [7, 20, 22].

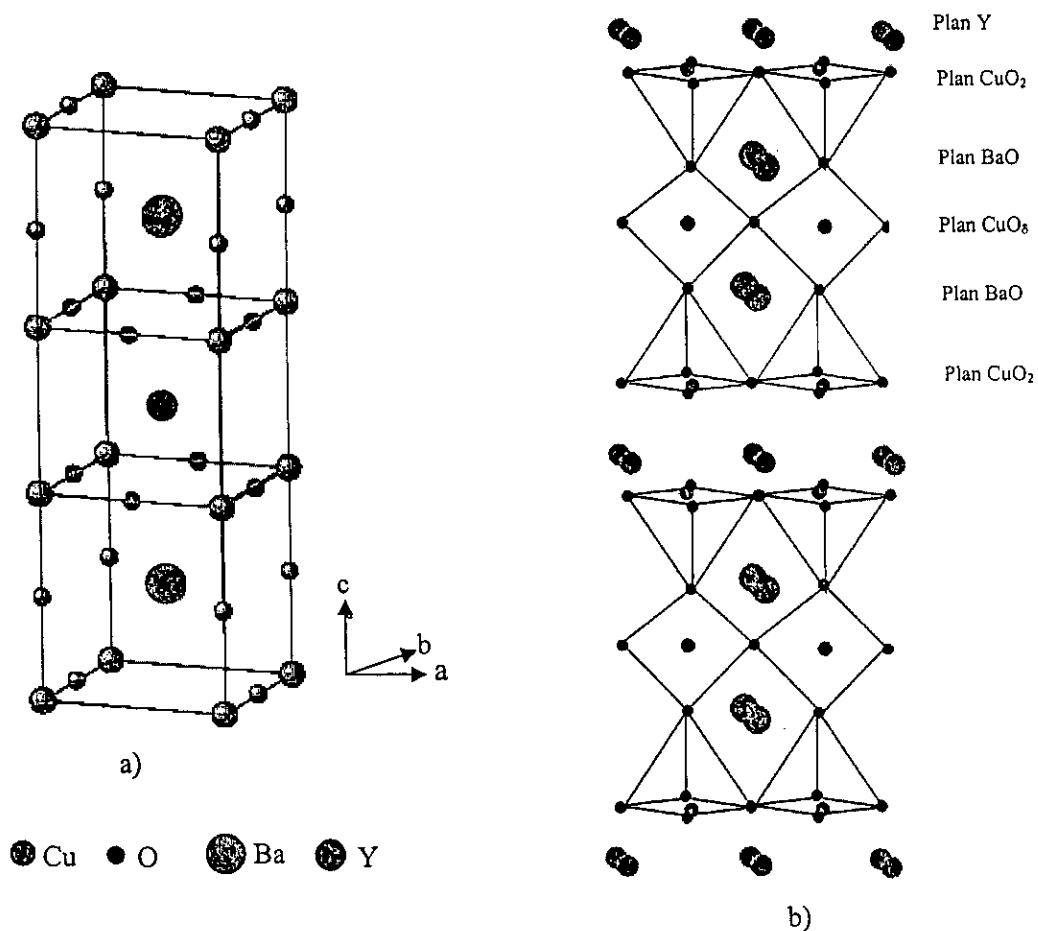


Figure II-3. a) Structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ b) Structure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ montrant les différents plans

II-1-2-4. Formes cristallines

En effet, suivant le nombre de lacunes d'oxygène δ dans la maille élémentaire, deux formes cristallines peuvent se former (figure II-4) [7, 22, 28, 29]. Le tableau II-1 illustre ces deux structures.

δ	Formes cristallines	Groupe d'espace	Phase	Paramètres de la maille			
				δ	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$0 < \delta < 0.6$	Orthorhombique	Pmmm	Supraconductrice	0 [26]	3.822	3.891	11.676
$0.6 < \delta < 1$	Tétragonale	P4/mmm	semi-conductrice	1 [27]	3.860	3.860	11.816

Tableau II-1. Formes cristallines de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La dépendance de la structure en fonction du taux d'oxygène consiste à considérer comme non équivalents les différents sites d'oxygène dans la maille élémentaire et, en conséquence, il en est de même pour les sites occupés par les ions de cuivre (figure II-4) [7, 12].

- Plan CuO_8

Ce plan qui possède deux lacunes d'oxygène (parallèle à l'axe a) est appelé plan des chaînes Cu-O dans lequel l'atome d'oxygène occupe le site O(1) et l'atome de cuivre occupe le site Cu(1). Le site O(1) peut être vide ou plein d'où la stoechiométrie variable continuant du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ au composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et, par conséquent, la coordinence de Cu(1) est deux dans la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et quatre dans la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

- Plan BaO

Dans ce plan, l'atome d'oxygène occupe le site O(4) qui est appelé oxygène apical, et l'atome de baryum est entouré par quatre atomes d'oxygène.

- Plan CuO_2

Dans ce plan, les atomes d'oxygène occupent les sites O(2) et O(3) et l'atome de cuivre occupe le site Cu(2). Ce dernier est coordonné à cinq atomes d'oxygène sous forme d'une pyramide à base pseudocarré. Cette disposition est la même dans les deux structures.

- Plan Y

Ce plan forme un plan de symétrie de la maille. Il possède quatre lacunes d'oxygène par rapport à la structure idéale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$.

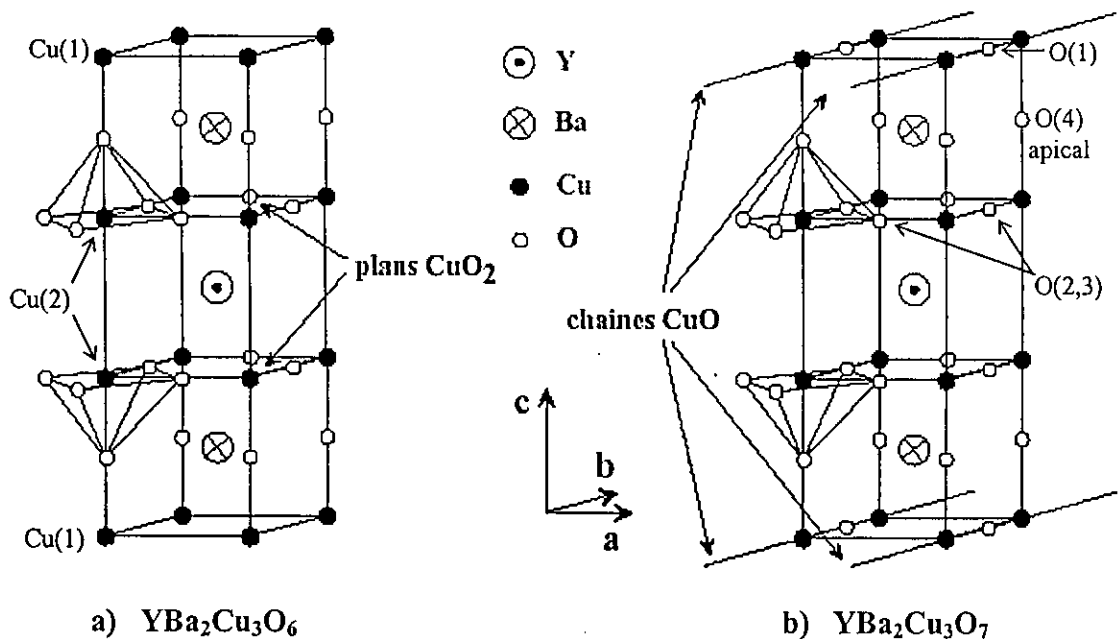


Figure II-4. a) Forme tétragonale ($\delta = 1$)

b) Forme orthorhombique ($\delta = 0$)

II-2. Etat supraconducteur du composé YBCO

L'état supraconducteur est caractérisé par un comportement diamagnétisme (aimantation négative) et par une chute brutale de la résistivité électrique au dessous de la température critique qui est de l'ordre de 92K (figure II-5) [1].

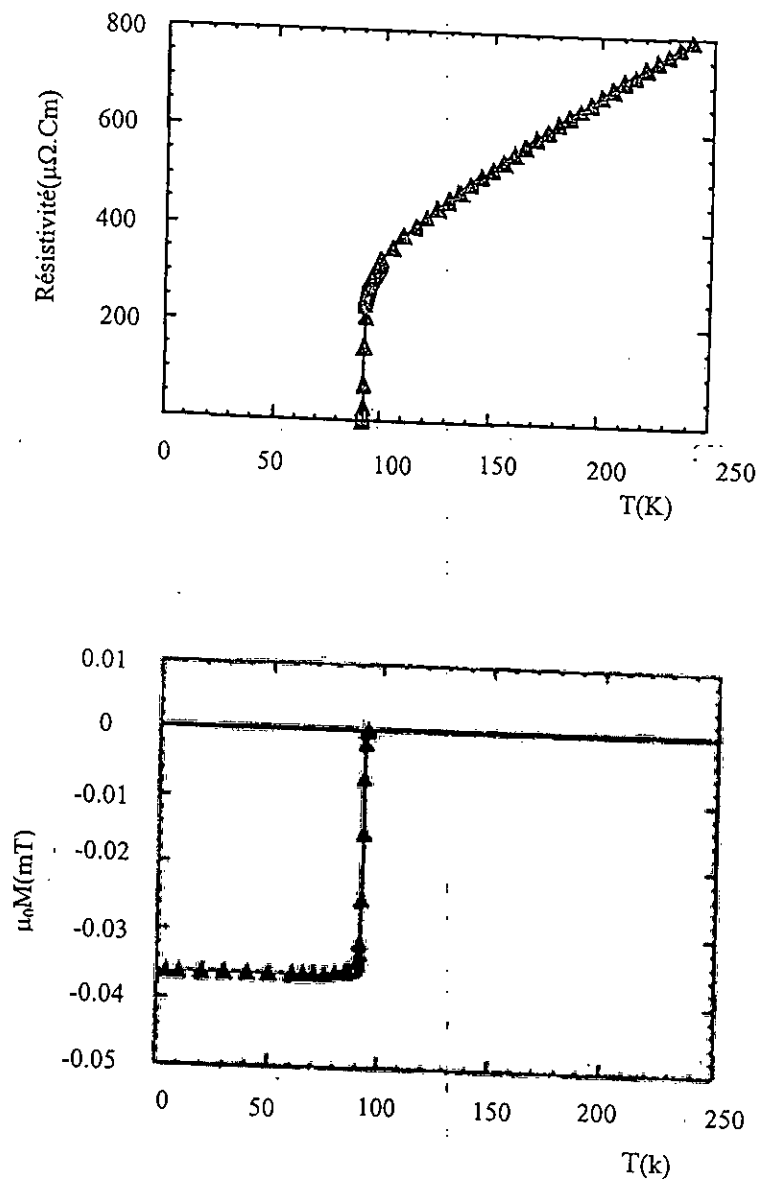


Figure II-5. Résistivité et aimantation en fonction de la température pour l'YBCO [31].

II-3. Effets de la stœchiométrie en oxygène

La stœchiométrie en oxygène conditionne toutes les propriétés de ce composé (propriétés structurales, électriques et magnétiques) [10, 21, 22].

Deux possibilités s'offrent pour moduler la quantité d'oxygène de ce type de matériau [18] :

- Soit remplacer des cations des plans réservoirs par d'autres cations de valence différente (par exemple Ba^{+2} par La^{+3}).
- Soit jouer sur les traitements thermiques (la température et la pression partielle d'oxygène et aussi la vitesse de refroidissement).

Plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer la stœchiométrie en oxygène. Parmi ces techniques, on cite : la diffraction de neutrons, la titration iodométrique, la thermogravimétrie (ATG).

II-3-1. Effet de la stœchiométrie en oxygène sur la température critique

La température critique est fortement liée à la stœchiométrie en oxygène (figure II-6). Elle varie de 92K pour $\delta \approx 0$ à 0 pour $\delta \approx 0.65$ [1, 10, 18, 30]. Donc à partir de $\delta \approx 0.65$ le composé n'est pas un 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 est compris entre 0.4 et 0.6.

Ces deux plateaux sont attribués à un piégeage des électrons dans les chaînes lorsque le dopage en oxygène diminue [3, 29].

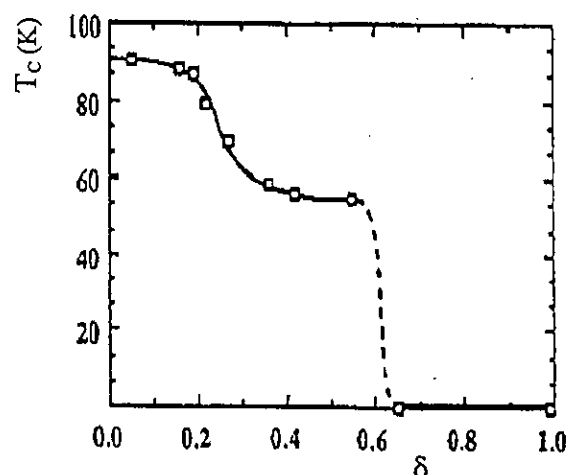


Figure II-6. Evolution de la T_c en fonction de δ [30].

II-3-2. Effet de la stœchiométrie en oxygène sur les paramètres du réseau cristallin

La figure II-7 représente l'évolution des paramètres de maille en fonction de δ pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. On voit que la maille passe d'une symétrie orthorhombique vers une symétrie tétragonale ($a = b$) pour $\delta \approx 0.65$ qui est accompagnée par la disparition de la supraconductivité. D'autre part, l'évolution de δ s'accompagne d'une augmentation du paramètre de la maille c qui varie de 11.67\AA pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à 11.81\AA pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [27]. La distance entre les plans CuO_2 et les chaînes Cu-O passe aussi de 4.16\AA à 4.27\AA . Un simple calcul montre que la différence des distances entre les plans et les chaînes (0.11\AA) des deux composés limités est pratiquement égale à la différence entre les paramètres de maille c (0.14\AA). La légère différence est due 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 Cu-O . Cette distance est d'autant plus faible que l'échange des porteurs de charges est facile entre CuO_8 et CuO_2 [18, 28].

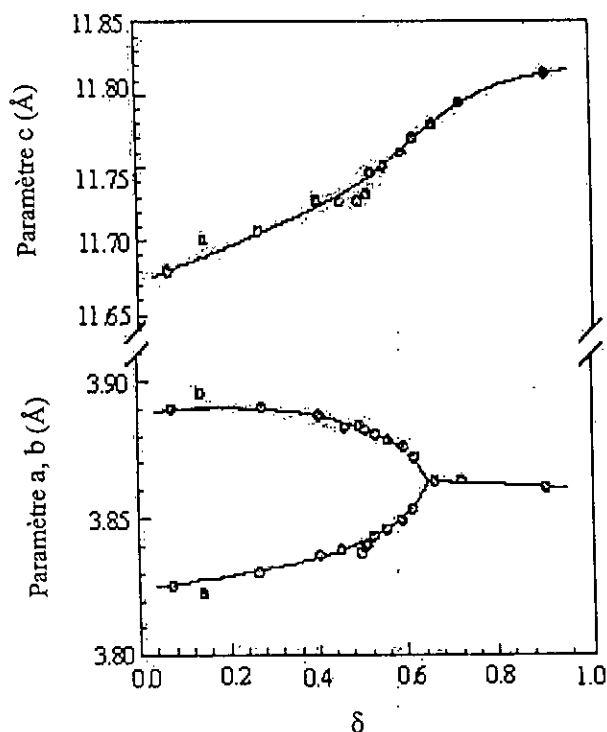


Figure II-7. Evolution des paramètres de la maille en fonction de δ [27].

II-3-3. Effet de la stœchiométrie en oxygène sur l'état de valence du cuivre

La conséquence de la non- stœchiométrie en oxygène est la modification de valence moyenne de certains cations pour contrebalancer la déficience ou l'excès d'oxygène. Si tous les cations avaient leurs valence habituelle (+3 pour Y et +2 pour Ba et Cu), il faudrait 6.5 atomes d'oxygène par molécule pour préserver l'électronéutralité. Afin de préserver l'électronéutralité pour des stœchiométries en oxygène différentes de 6.5, il faut que l'un des cations, ici le cuivre, adapte une valence différente à +2 [24, 18, 33].

Les deux formules $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ correspondent à des composés à valences mixtes (le cuivre existe dans deux états d'oxydation différents).

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ contient du Cu^{+1} en site Cu (1) et Cu^{+2} en site Cu (2).
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ contient du Cu^{+2} en site Cu (1) et Cu^{+3} en site Cu (2). La valence formelle est 2.33, ce qui signifie que le 1/3 des atomes de cuivre se retrouve avec une valence +3 [18].

Marezio et son équipe [32] ont calculé la charge formelle des atomes de cuivre en tenant compte de leur position au sein de la maille $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de δ (figure II-8).

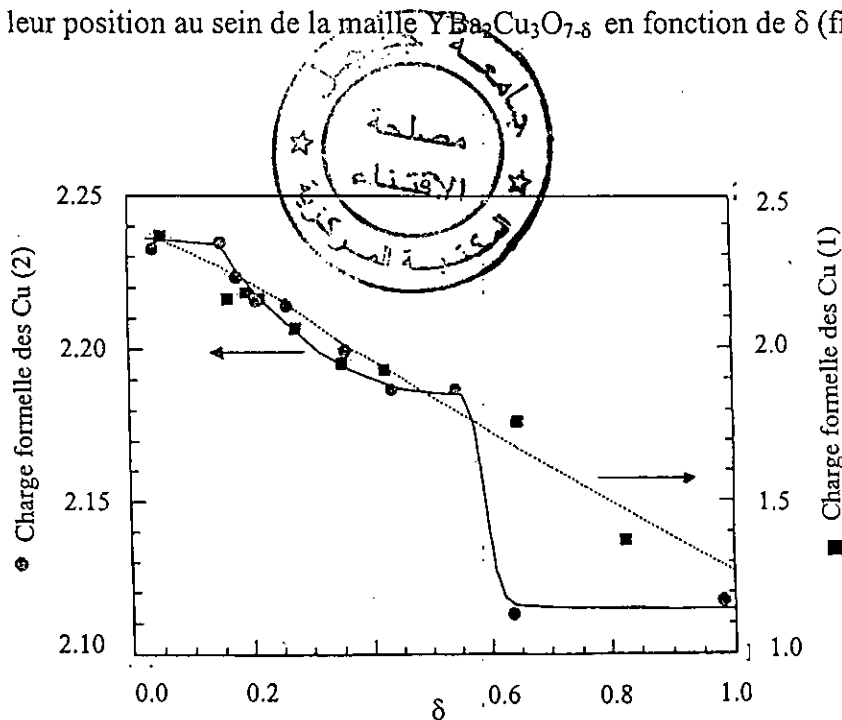


Figure II-8. Variation de la valence de Cu (1) et Cu (2) en fonction de δ [32].

II-4. Rôle des plans CuO_2

Comme tous les cuprates, la structure YBCO est lamellaire. Elle est caractérisée par la présence de couches bidimensionnelles de plans CuO_2 (plan ab).

On admet actuellement que la supraconductivité apparaît au niveau de ces plans s'ils sont correctement dopés par les deux blocs isolants d'extrémité (BaO , CuO_8) (figure II-9).

Ceux-ci constituent un réservoir de charges positives (trous) [1].

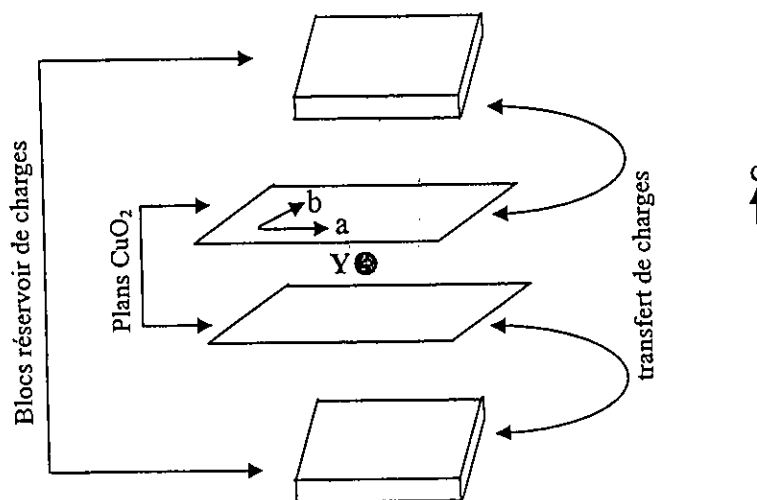


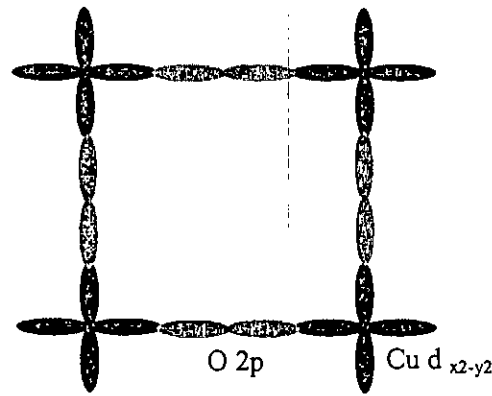
Figure II-9. Schéma très simple d'un oxyde supraconducteur YBCO montrant la transformation de charges entre les plans

II-4-1. Etat électronique des plans CuO_2

Ces plans réunissent en fait plusieurs propriétés particulières [20, 21]:

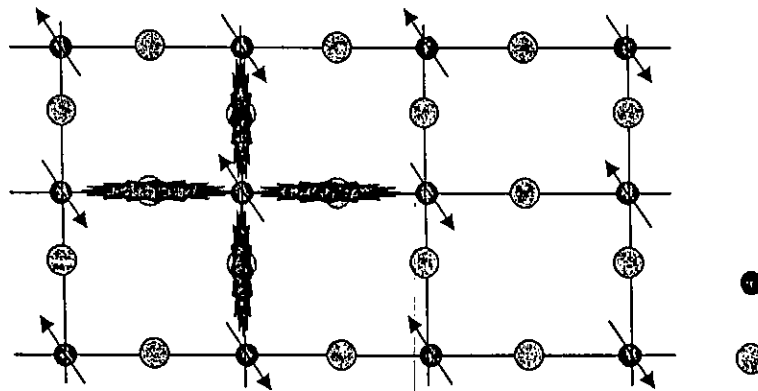
- Il y a la présence des ions de transition (Cu^{+2}). Par leur configuration électronique $3d^9$ et leur environnement cristallographique, ces ions possèdent un trou unique sur une orbitale d de type $d_{x^2-y^2}$ et portant un spin $S=1/2$.
- Il existe une très forte covalente entre les ions Cu^{+2} et les ions O^{-2} liée d'une part à la géométrie de ces plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.8Å seulement), et d'autre part, au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène et du cuivre sont les plus proches parmi les ions de transition.
- La structure bidimensionnelle renforce les effets quantiques.

Les orbitales associées aux plans CuO_2 sont représentées sur la figure II-10.

Figure II-10. Orbitales des plans CuO_2

II-4-2. Plan CuO_2 non dopé

En l'absence de dopage ($0.6 < \delta < 1$), dans un modèle de bande ne tenant pas compte des corrélations, les plans CuO_2 devraient être métalliques à demi-remplissage, par délocalisation des trous 3d sur site Cu. En réalité, ces plans sont antiferromagnétiques (figure II-11) où chaque trou 3d est localisé sur son cuivre. Cela prouve que la répulsion coulombienne est suffisamment forte pour interdire la délocalisation des trous [2, 20, 21].

Figure II-11. Plan CuO_2 , les flèches indiquent les spins $1/2$ de Cu^{+2} .

II-4-3. Plan CuO_2 dopé en trous

Pour rendre ces plans conducteurs, il faut les doper par des trous en provoquant un transfert de charges depuis les blocs réservoirs (figure II-9). Ce transfert de charges s'obtient en changeant la composition de ces blocs, soit par ajout d'oxygène, soit en remplaçant des atomes de charges différentes [20, 45, 46].

Pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de l'oxydation $\delta \approx 0.6$ à $\delta = 0$, les oxygènes supplémentaires sont substitués en site O(1) au niveau des chaînes. Ils capturent des électrons de par leur caractère électronégatif, ou encore ils libèrent des trous. Ces trous chargés positivement vont se placer sur les orbitales d'oxygène des plans CuO_2 , donc les ions O^{-2} se transforment en O^{-1} (ou Cu^{+2} se transforme en Cu^{+3}). Il en résulte l'hybridation des orbitales atomiques $d_{x^2-y^2}$ du cuivre et 2p de l'oxygène voisin, ce qui conduit à la formation d'une bande de conduction dans le plan (a, b) nécessaire à l'apparition de la supraconductivité [1, 3, 21, 43].

II-4-4. Porteurs de charges

Si on considère le nombre des porteurs de charges contenus dans les plans CuO_2 , on remarque que celui-ci est un invariant commun à tous les supraconducteurs.

En effet, dans tous les STHC, un nombre de trous par atome de cuivre (compris entre 0.15 et 0.3) conduit toujours à une valeur maximale de la T_C [18].

Dans le cas de l' YBaCuO , la quantité optimale de trous correspond à une oxygénation maximale de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\delta = 0$), donc un maximum de T_C [18]. Le diagramme de phase de ce composé est représenté sur la figure II-12, il est analogue au diagramme plus schématique présenté dans le chapitre I. Le matériau est antiferromagnétique en dessus de $\delta \approx 0.6$ Puis il devient supraconducteur. Le dopage maximum est atteint pour un oxygène par chaîne et correspond à un matériau légèrement sur-dopé, au sens où sa T_C est inférieure à la T_C maximale. La partie très sur-dopée du diagramme n'est pas accessible dans ce composé, sauf si l'on a recours à une autre substitution cationique (par exemple Ca^{+2} en Y^{+3}) [21].

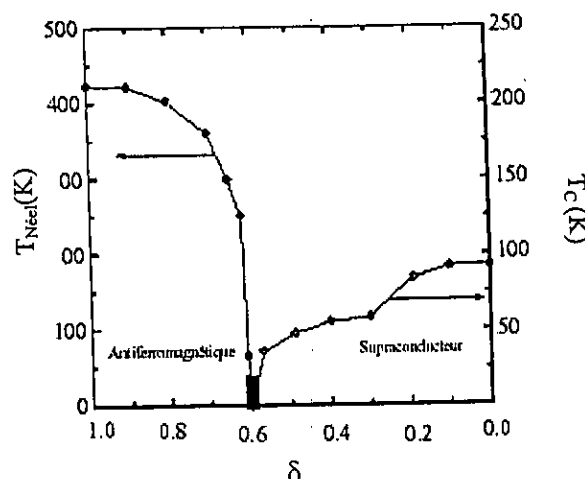


Figure II-12. Diagramme de phase de l' YBaCuO [21].

II-5. Caractère anisotrope des grandeurs physiques

La structure YBCO suffisamment décrite auparavant est fortement anisotrope. Cette anisotropie se traduit, en particulier, par des paramètres supraconducteurs dont la valeur dépend de l'orientation par rapport aux axes cristallins. Deux directions principales se dégagent : le plan (a, b) ($a \approx b$) et la direction c.

Pour caractériser ce phénomène, on introduit un paramètre d'anisotropie γ tel que:

$$\gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2} = \lambda_c/\lambda_{ab} = \xi_{ab}/\xi_c$$

m_c et m_{ab} étant respectivement les masses effectives des porteurs de charges selon l'axe c et dans le plan (a, b).

Dans le cas d'YBCO, ce paramètre varie entre 5 et 10 [22].

II-5-1. Résistivité

L'anisotropie de la cellule élémentaire d'YBCO se retrouve également dans la résistivité. Ainsi, les résistivités selon les axes a et b sont légèrement anisotropes. la résistivité est plus petite dans la direction des chaînes CuO dans un matériau dopé optimal $\rho_a / \rho_b \leq 2$ [22]. Ce rapport diminue quand on augmente δ , c'est-à-dire on va vers un matériau de plus en plus sous dopé. Par contre, la résistivité ρ_c est nettement plus élevée que ρ_{ab} .

II-5-2. Longueurs caractéristiques ξ et λ

À cause de l'anisotropie de ce composé, ces longueurs dépendent des axes cristallins. Elles sont presque isotropes dans le plan (ab) et très différentes dans la direction c. En particulier, la longueur de cohérence suivant l'axe c est extrêmement faible, environ quelques distances atomiques.

Comme conséquence, les champs magnétiques critiques H_{C1} et H_{C2} présentent aussi une forte anisotropie selon la direction du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallins [1, 7, 22].

II-5-3. Densité de courant critique

La densité de courant critique est très différente selon que le courant circule parallèlement ou perpendiculairement aux plans (ab) et aussi selon l'orientation du champ extérieur. La situation la plus favorable est lorsque les grandeurs sont dans les plans (ab) [1, 7]. La figure II-13 donne un exemple de l'effet de l'orientation du champ extérieur sur les propriétés de transport dans les plans (ab) pour l' YBaCuO . Si l'induction est parfaitement dans les plans ab ($\theta = 0$) la baisse des performances sous champ, y compris sous 20T, n'est pas très importante. Par contre, dès qu'une composante apparaît dans l'axe c, la densité de courant critique diminue fortement [1, 7].

Souvent, on distingue la densité de courant critique intra et inter-grains. La densité intra est la plus élevée et est déterminée par le pinning du matériau. Alors que la densité inter-grains est définie par les joints qui agissent comme des jonctions faibles. Cependant, on a vu qu'avec un excellent alignement et un joint mince, la densité de courant critique inter-grains se rapproche de celle dans les grains [1]. Les valeurs de J_C mesurées jusqu'à présent varient entre 10 et 10^6 A/cm^2 . Ces variations reflètent le type de mesure utilisé et la forme spécifique de l'échantillon. En effet, dans les polycristaux massifs, cette valeur reste généralement de l'ordre de 10^3 A/cm^2 , elle atteint pour les couche minces $5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ et pour les monocristaux $5 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ à 4.2K [8].

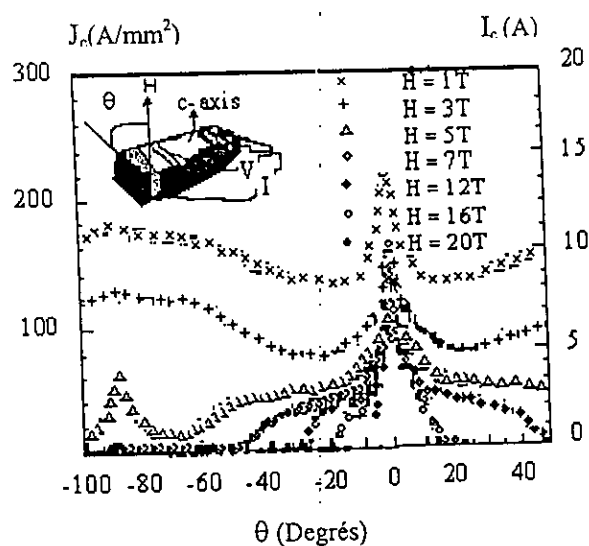


Figure II-13. Densité de courant critique en fonction de l'orientation du champ pour l' YBaCuO à 77K [36].

Les valeurs de certaines grandeurs physiques sont illustrées sur le tableau II-2 [37]. Elles sont déduites d'expériences réalisées sur des polycristaux Y-123 présentant une température critique égale à 92K.

ρ (300K) ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)			ξ (0K)(nm)		λ (0K)(nm)		H_{C1} (T)		H_{C2} (T)	
ρ_a	ρ_b	ρ_c	ξ_{ab}	ξ_c	λ_{ab}	λ_c	$H_{C1}(ab)$	$H_{C1}(c)$	$H_{C2}(ab)$	$H_{C2}(c)$
160	70	5200	1.64	0.3	49	600	0.1-0.2	$2 \cdot 10^{-2}$	140	29

Tableau II-2. Principales données du composé YBaCuO [37]

II-6. Macrostructure, Jonctions faibles

Les propriétés d'un supraconducteur conventionnel sont assez semblables à celles d'un monocristal ou d'un polycristal, mais ce n'est jamais le cas pour les SHTC (comme l'YBCO). Ceci est dû à l'anisotropie de la structure de ces composés qui, dans l'état polycristallin, présentent des grains orientés aléatoirement et donc des plans (ab) non parallèles. Une dégradation des performances s'ensuit. Par ailleurs, ces matériaux polycristallins sont composés de grains assemblés entre eux par des joints de grains, qui constituent au niveau de leur interface une barrière au passage du courant et se comportent comme des jonctions Josephson [38].

L'épaisseur de la barrière doit être comparée à celle de la longueur de cohérence ξ . Si les joints de grains sont plus petits que ξ , il n'y aura qu'une influence limitée, et le courant sera peu affecté par cette barrière. C'est le cas des supraconducteurs conventionnels. Par contre les SHTC étant fortement anisotropes, les longueurs de cohérence ξ sont différentes suivant la direction cristallographique choisie, et le rapport ξ_{ab}/ξ_c n'est plus négligeable. Les joints de grains peuvent alors constituer des obstacles non négligeables au passage du courant, en particulier le long de la direction c. Pour cette raison ils sont appelés jonctions faibles [1, 7, 10, 39].

Pour minimiser ce problème, on peut "texturer" ou "tisser" la céramique, c'est-à-dire orienter les plans (a, b) parallèlement, tout en éliminant les défauts de façon à pouvoir jouer le rôle de jonctions Josephson et servir à ancrer les vortex.

II-7. Détermination de la température critique

Dans les SHTC (comme YBCO), la température critique est la valeur où la résistivité chute de moitié de celle de la température T_C^{on} . Celle-ci est définie comme étant la température de début de transition de l'état normal à l'état supraconducteur (rupture de pente de la courbe $\rho(T)$ [1, 3]. En d'autre terme, si la résistivité à T_C^{on} est ρ_0 , celle à T_C est 50% de ρ_0 ($1/2 \rho_0$).

T_C^{off} est la température de fin de transition ou le matériau aura pratiquement une nulle.

La largeur de la transition ΔT_C est souvent définie comme l'intervalle de température où la résistivité varie entre 10% et 90% de ρ_0 ($\Delta T_C = 10\% T_C^{\text{on}} - 90\% T_C^{\text{on}}$) [3].

II-8. Substitution dans YBaCuO

II-8-1. Introduction

L'étude des substitutions dans les cuprates permet de mieux comprendre les propriétés supraconductrices de ces composés. De plus, les anomalies observées pour l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques constituent un autre outil pour révéler les spécificités des cuprates [21].

La substitution dans le composé YBaCuO peut se réaliser sur les différents sites des cations (Ba, Y, Cu) [29]. Mais seule la substitution en sites cuivre affecte significativement les propriétés supraconductrices puisque ce sont les plans de CuO_2 qui sont le siège de la supraconductivité [18].

II-8-2. Substitution en site cuivre

Plusieurs éléments peuvent être substitués en site cuivre, mais les plus utilisés, sont les éléments de transition (3d).

La substitution de Cu avec ces éléments (3d) a été étudiée pendant la découverte de ce composé par plusieurs chercheurs [40-55]. Les substituants utilisés peuvent se diviser en deux groupes selon qu'ils présentent ou non un moment magnétique. Parmi les impuretés magnétiques, on cite le fer, le nickel et le cobalt. Alors que l'aluminium,

le zinc et le gallium représentent les substituants non magnétiques les plus fréquemment utilisés. Les expériences ont montré que les impuretés non magnétiques engendrent de fortes effets sur les propriétés supraconductrices de ce composé que les impuretés magnétiques. Cela est tout à fait contraire à la théorie BCS où il est supposé que la supraconductivité est en premier lieu réduite par les impuretés magnétiques par un effet de brisure des paires de Cooper [56]. Cette observation montre une spécificité des cuprates, par rapport aux supraconducteurs classiques, à laquelle sont rattachés pour expliquer la valeur anormalement élevée de la T_C .

Au départ de l'intérêt pour l'étude des substitutions, il y a l'effet de ces substitutions en site cuivre sur la température critique T_C . Comme le composé YBaCuO possède des plans CuO_2 et des chaînes Cu-O , c'est-à-dire deux positions du cuivre $\text{Cu}(1)$ et $\text{Cu}(2)$, les impuretés sont substitués soit en $\text{Cu}(1)$ soit en $\text{Cu}(2)$. Dès les premières expériences dans YBaCuO , les substitutions en site Cu semblent pouvoir être classées en deux catégories : une première famille regroupe les substitutions au Fe , Co , Ga et Al qui se substituent en site des chaînes $\text{Cu}(1)$ et réduisent faiblement T_C . Une seconde famille regroupe Zn et Ni qui se substituent en site des plans $\text{Cu}(2)$ et réduisent fortement T_C . Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaîne LaSrCuO et BiSrCaCuO où tous les substituants se substituent dans les plans CuO_2 et réduisent fortement T_C . Ces expériences confirment le rôle essentiel des plans CuO_2 dans la supraconduction.

Les propriétés magnétiques sont aussi affectées par ces substitutions. Par exemple, la substitution du cuivre par Ni magnétique ou Zn non magnétique engendre l'apparition de moment magnétique obéissant typiquement à une loi de Curie. Cela a été mis en évidence par des mesures de RMN ainsi que par mesure de la susceptibilité macroscopique. La principale différence entre les deux impuretés est l'amplitude du moment effectif qui est plus fort dans le cas du Ni du fait que Ni possède un moment propre. Cependant, l'effet le plus surprenant est celui de la substitution par Zn qui induit des moments paramagnétiques. Cette tendance démontre l'existence de fortes corrélations magnétiques sur l'ensemble du diagramme de phase des SHTC. Le remplacement d'un atome de cuivre Cu^{+2} ($S=1/2$) par un atome non magnétique Zn rompt la corrélation magnétique dynamique de site à site et fait apparaître des moments locaux autour de l'impureté [21].

Un autre effet de la substitution est le changement des paramètres de la maille (a, b, c) en fonction de la concentration des substituants.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la substitution de Cu par Fe.

II-8-3. Substitution par Fe

Les limites de solubilité du fer dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ reprises dans la littérature varient entre 10 et 26.7 % at. Fe [57, 58-60]. Ces limites sont fortement liées à la teneur en oxygène. Pour un échantillon riche en oxygène, Bara et al.[61] ont trouvé que la limite de la solubilité est 25 % at. Fe, mais pour un échantillon pauvre en oxygène cette limite est 15% at. Fe. Dans sa thèse A.Lanckbeen [62] fixe cette limite à 19 % at. Fe (figure II-14).

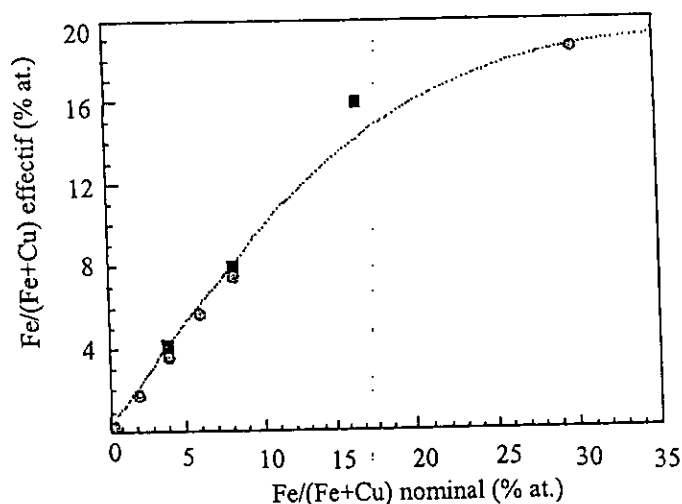


Figure II-14. Contenu en fer réellement dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la teneur de départ [62]

De plus, la position occupée par les atomes de fer ne fait pas l'unanimité. Certains auteurs sont partisans des chaînes [45, 54]. D'autres suggèrent un mélange des chaînes et des plans (Cu est substitué dans les chaînes pour les faibles concentrations x Fe, mais pour les hautes concentrations, il est substitué dans les plans) [40, 46, 48, 50, 53, 63].

La substitution de fer devrait conduire à des effets aussi bien sur la température critique que sur d'autres paramètres tels que les paramètres de la maille, la contenance en oxygène.

II-8-3-1. Température critique

L'effet de la substitution de fer sur la température critique d' YBaCuO est représenté sur la figure II-15. Cette dernière montre que l'échantillon n'est plus supraconducteur dès 10% at. Fe. Avant cette chute abrupte, la température critique diminue lentement d'environ 2K / % at. Fe.

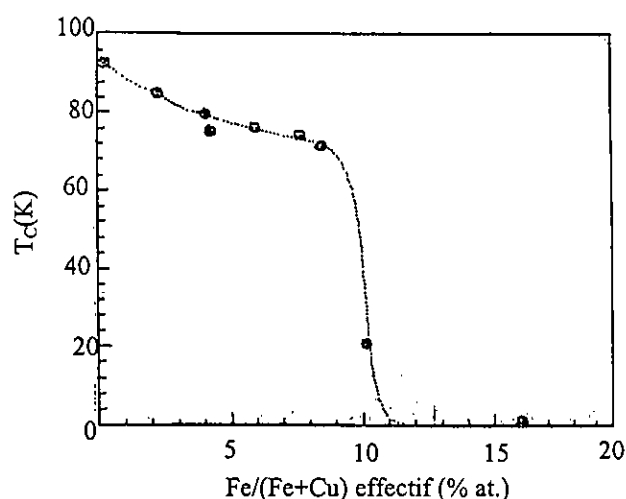


Figure II-15. Evolution de la température critique en fonction de la teneur effective en fer dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ [62].

II-8-3-2. Paramètres de la maille

La variation des paramètres de la maille (a, b, c) en fonction de la concentration du fer dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ est représenté sur la figure II-16 [53]. On remarque que l'évolution de x (concentration de Fe) s'accompagne d'une part d'une diminution du paramètre c, et d'autre part, d'une transition structurale de la symétrie orthorhombique à la symétrie tétragonale à environ $x = 0.04$. Y. Maeno et al. [48] ont trouvé que la transition structurale est à environ 0.02. Mais d'après [43, 58, 59], cette transition a lieu pour x égal environ à 0.03.

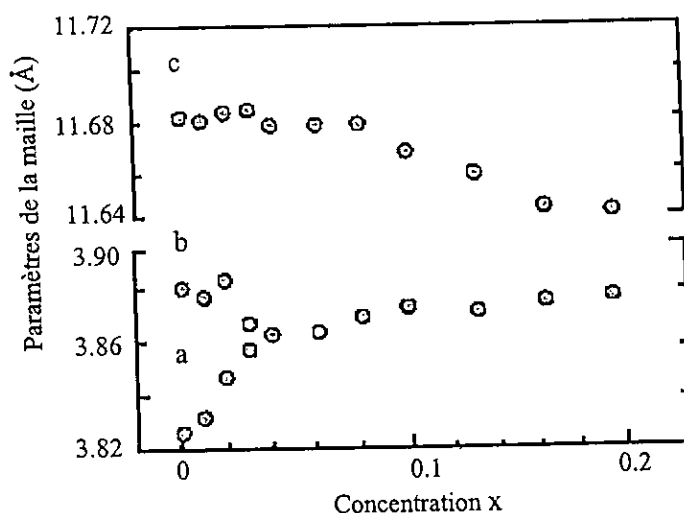


Figure II-16. Evolution des paramètres de la maille en fonction de la concentration de Fe dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ [53].

II-8-3-4. Contenance en oxygène

La quantité d'oxygène maximum contenue dans les échantillons $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ substitués par Fe (la majorité de la valence de fer dans ce composé est +3 [63]) augmente proportionnellement à la quantité de dopant incorporé dans la structure de la céramique (figure II-17).

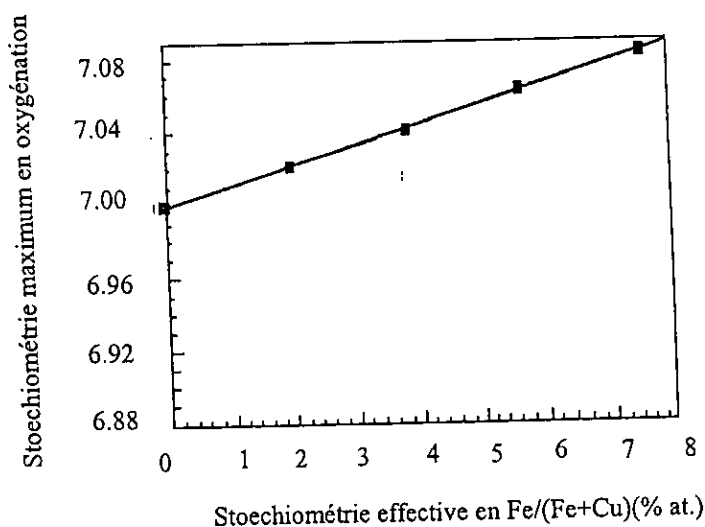


Figure II-17. Evolution de l'oxygénation maximale du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ en fonction de la concentration de fer [62].

CHAPITRE III

*Méthodes
d'élaboration et de caractérisation*

L'intérêt porté sur les propriétés des solides a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes d'élaboration. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état dans lequel il doit être utilisé. Les matériaux supraconducteurs par exemple peuvent être fabriqués à l'aide de plusieurs méthodes, la plus courante étant la réaction à l'état solide (méthode céramique conventionnelle).

III-1. Méthode de la réaction à l'état solide

C'est de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse des supraconducteurs céramiques. Elle consiste à mélanger des poudres d'oxydes et de carbonates et à les faire réagir par traitement thermique, éventuellement en plusieurs étapes (calcination suivie d'un frittage), avec des broyages intermédiaires. Cette méthode présente l'avantage d'être simple et permet, moyennant quelques précautions élémentaires, un bon contrôle de la stoechiométrie des cations [18]. Elle donne par ailleurs d'excellents résultats pour certains supraconducteurs comme l'YBCO.

III-1-1. Calcination

La calcination correspond à la chauffe du matériau. Tout d'abord, il s'agit de décomposer tous les composants volatiles (comme les carbonates). Sans cette calcination, les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient avoir une influence défavorable sur la microstructure de la céramique. Par ailleurs, la réaction entre les différents constituants se produit partiellement ou totalement pendant ce traitement [64].

III-1-2. Frittage

Le frittage est un processus céramique relativement complexe. Il s'agit d'une transformation qui conduit à la diminution de la surface spécifique donc de l'énergie de la surface par formation et évolution de joints de grains au cours du traitement thermique effectué à une température inférieure à la température de fusion. Ainsi, l'interface solide-gaz autour des grains est remplacée partiellement par une interface solide-solide. Le frittage correspond donc à un transfert de matière qui se fait via une diffusion des atomes à l'état solide. Il a trois effets [64]:

- La consolidation du matériau.
- La densification par diminution de la porosité.
- La croissance des grains.

III-2. Elaboration des échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$

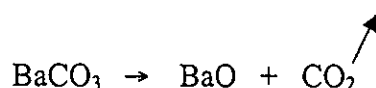
III-2-1. Introduction

Le but de notre travail consiste à élaborer des échantillons du système $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ destinés à l'étude de l'effet de la substitution de fer (Fe) en site cuivre sur les propriétés structurales, microstructurales et de transports du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pur. D'après plusieurs auteurs [21, 48-55], ces composés peuvent se former à partir de la réaction à l'état solide des réactifs Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO et Fe_2O_3 aux environs de 900-950° C.

III-2-2. Diagramme de phase

Avant d'entamer l'élaboration, une connaissance du diagramme de phase ternaire du système ($Y_2O_3 - BaO(BaCO_3) - CuO$) est nécessaire. Ce diagramme permet de connaître le mécanisme de formation et les conditions de stabilisation de la phase désirée, et aussi d'identifier les phases intermédiaires formées au cours de l'élaboration. Une étude systématique de ce diagramme, qui est représenté sur la figure III-1, a été accomplie par Roth et al.[65].

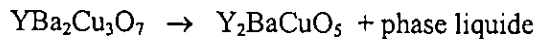
Le mécanisme de formation de la $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase est comme suit : Le mélange des composés $BaCO_3$, CuO et Y_2O_3 pris dans les proportions indiquées pour les éléments spécifiés, conduit à la formation de BaO après décomposition du carbonate de baryum suivant la réaction de décarburation :



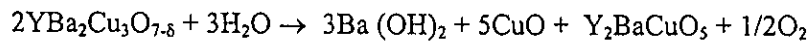
L'oxyde formé BaO , CuO et Y_2O_3 permettent la formation des phases intermédiaires telles que : Y_2BaCuO_5 (2 :1 :1) appelée phase verte en comparaison avec la phase supraconductrice qui est de couleur noire, $BaCuO_2$ et $Y_2Cu_2O_5$. Une combinaison de ces phases conduit à la formation de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1 :2 :3).

Un choix du rapport en masse Y/Ba différent de 1/2 montre la présence des phases $BaCuO_2$ ou $Y_2Cu_2O_5$ dans la poudre formée [66]. Aussi, pour des températures de traitements thermiques supérieures à 1020°C, la phase verte est la phase dominante, et

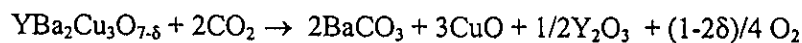
représente le produit de la décomposition péritectique de la phase supraconductrice selon la réaction suivante [67] :



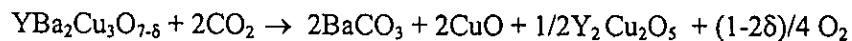
D'autre part, le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est fortement sensible à l'eau. Sa présence en milieu humide peut le décomposer suivant la réaction étudiée par Laudise et al. [68] :



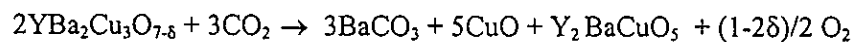
La présence du CO_2 dans l'atmosphère où se trouve le composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ lors des traitements thermiques peut aussi le décomposer [69]. En effet, pour des températures proche de 600°C , la réaction est la suivante :



Pour des températures de l'intervalle $900\text{-}930^\circ\text{C}$, cette décomposition est régie par :



Si la température dépasse 930°C , la réaction sera la suivante :



De telles études nous amènent donc à conclure que suivant le mode de préparation, le produit final peut renfermer des phases parasites autres que la phase supraconductrice désirée.

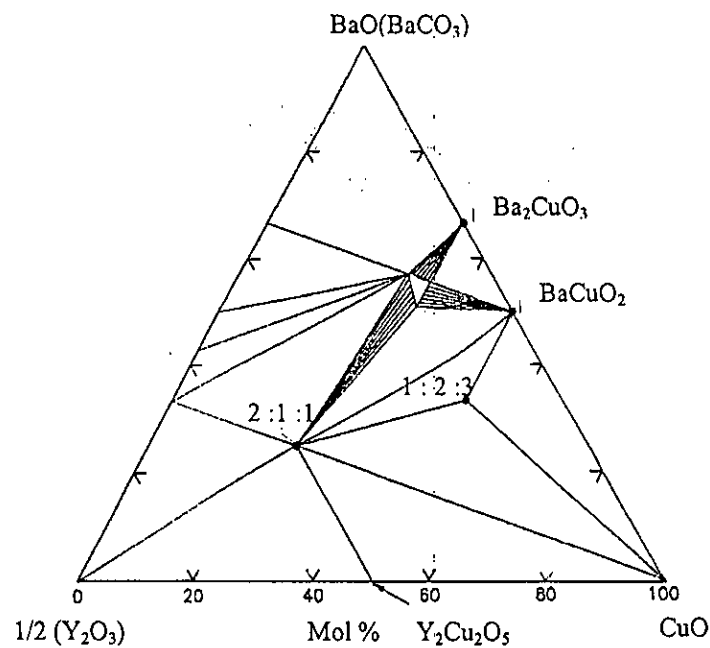


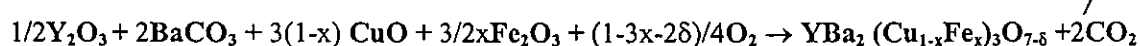
Figure III-1. Diagramme de phase ternaire du système ($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$) à 950°C [65]

III-2-3. Procédure expérimentale

Dans notre travail ; les compositions envisagées de formule générale $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08$ sont préparées par la méthode de la réaction à l'état solide selon les étapes suivantes :

III-2-3-1. Mélange des produits de départ

La première étape de l'élaboration consiste à faire mélanger les produits de départ : Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , Fe_2O_3 . Les masses sont pesées en considérant $\delta = 0$, avec une erreur de ± 0.0001 g dans les proportions stoechiométriques selon la réaction suivante :



Ce mélange est broyé manuellement dans un mortier en agate afin de le rendre plus homogène et faciliter la réaction des poudres pendant le traitement thermique (calcination) [64].

III-2-3-2. Calcination des poudres

La calcination est nécessaire dans notre cas pour éliminer les carbonates du mélange (dégagement du CO_2).

Nos échantillons sous forme de poudres sont calcinés sous air dans des creusets en alumine (Al_2O_3). Le traitement thermique s'effectue par paliers de montée puis descente en température avec un plateau maximum à $940^\circ C$ pendant 24h (figure III-2).

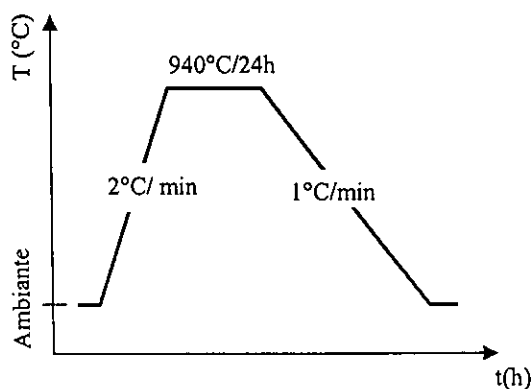


Figure III-2. Cycle thermique de la calcination

III-2-3-3. Broyage

Sachant que la vitesse de densification augmente avec la taille des cristallites[64], un autre broyage efficace des poudres est nécessaire entre la calcination et le frittage.

III-2-3-4. Mise en forme

Cette étape a le rôle de densifier les échantillons. Elle est effectuée à l'aide d'une presse hydrostatique, donnant des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur avec une pression de 2 tonnes/cm².

III-2-3-5. Frittage des pastilles

Le frittage est nécessaire puisque dans les supraconducteurs la réduction des pores entre les grains, et donc la densification, joue un rôle important dans les propriétés de transport comme la densité du courant critique J_c .

Le frittage des pastilles est effectué sous air dans les mêmes conditions de température et de temps de maintien (à 940° C pendant 24h) (figure III-3).

Ces différentes étapes sont représentées sur la figure III-4.

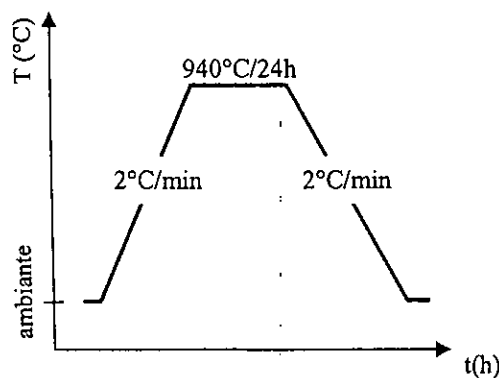


Figure III-3. Cycle thermique du frittage

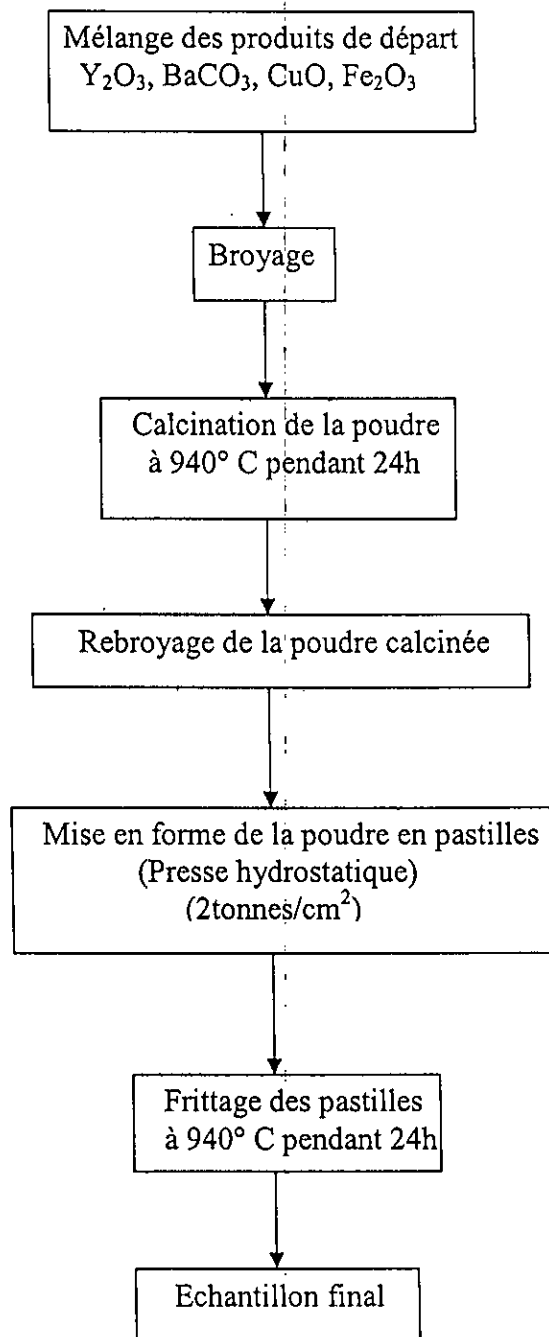


Figure III-4. Différentes étapes de la méthode de synthèse du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$

III-3. 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)
- la mesure de la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$

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

III-3-1. Diffraction des rayons X

III-3-1-1. 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 interatomiques 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-3-1-2. 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 donné par la loi de Bragg [2, 70] :

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

où d : distance interréticulaire

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier)

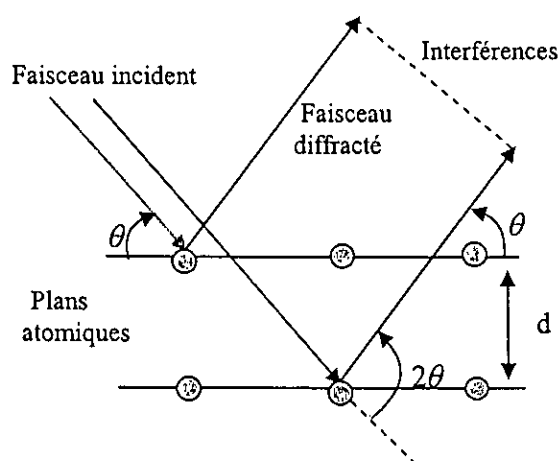


Figure III-5. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

III-3-1-3. Méthode des poudres

Dans cette méthode, le faisceau monochromatique incident frappe soit un polycristal à grains très fins, soit un échantillon finement broyé contenant un très grand nombre de petits 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 [2, 71] (figure III-6).

Les diffractogrammes de poudres sont de plus en plus souvent obtenus avec des diffractomètres automatiques. Un détecteur enregistre l'intensité des faisceaux diffractés en fonction de l'angle (la courbe obtenue est appelée le diffractogramme). 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).

III-3-1-4. Technique de mesure

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de 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

celle de l'échantillon est θ . Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

Il faut noter que dans le montage de Bragg-Brentano, il existe deux configurations :

- Thêta- thêta : l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur des rayons X tournent symétriquement
- Thêta- 2thêta : le tube est fixe, l'échantillon et le détecteur sont en rotation. le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau

III-3-1- 5. Identification de phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données (Fiches ASTM ou JCPDS). Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (h k l) diffractants, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance interréticulaire et leur intensité.

III-3-1-6. Problèmes d'identification

Plusieurs problèmes peuvent venir perturber l'analyse des résultats :

- Le décalage des pics par rapport à la position théorique (de la signature) peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'informations sur les caractéristiques physiques de l'échantillon. Plusieurs sources de décalage sont possibles :
 - Mauvais réglage de l'appareil (zéro du goniomètre).
 - Hauteur de l'échantillon : dans un diffractomètre de Bragg-Brentano la surface de l'échantillon doit se trouver à un niveau précis.
 - Contraintes internes : ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles font varier d , et donc décaler la position des pics.
 - Modifications chimiques : les plus courantes sont en solution solide. Soit les atomes de la maille sont remplacés par des atomes étrangers, on parle alors de

substitution (si l'atome étranger est plus gros, on a une dilatation de la maille, si il est plus petit, on a une contraction). Soit les atomes étrangers viennent se localiser dans les interstices de la maille, on parle d'insertion (on a une dilatation).

- Variation des hauteurs relatives des pics d'une même phase; elle a trois origines :
 - Orientation préférentielle.
 - La taille des cristallites.
 - La superposition de pics.
- La ressemblance entre les signatures de plusieurs phases.
- Une phase est présente en petite quantité. Les pics qu'elle génère dans le diffractogramme sont aussi très faibles.

III-3-1-7. Celref

Celref est un logiciel qui permet d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre de poudre. Le programme permet de choisir graphiquement ou automatiquement les raies et les indices de Miller correspondants. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës. Puis après affinement et simulation du programme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté est levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation.

Dans notre étude, on a utilisé un diffractomètre à poudre de marque D8-Advance de Bruker- AXS opérant en géométrie Bragg-Brentano. Les conditions utilisées pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont :

- La source des rayons X produits par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 40 mA.
- La radiation $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) utilisée est séparée au moyen d'un monochromateur de graphite.
- L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de configuration (thêta - 2thêta).
- Les profils des raies sont mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire (2θ) compris entre 10° et 50° .

L'affinement de nos paramètres est effectué par le logiciel CELREF fourni par CDROM NEXUS

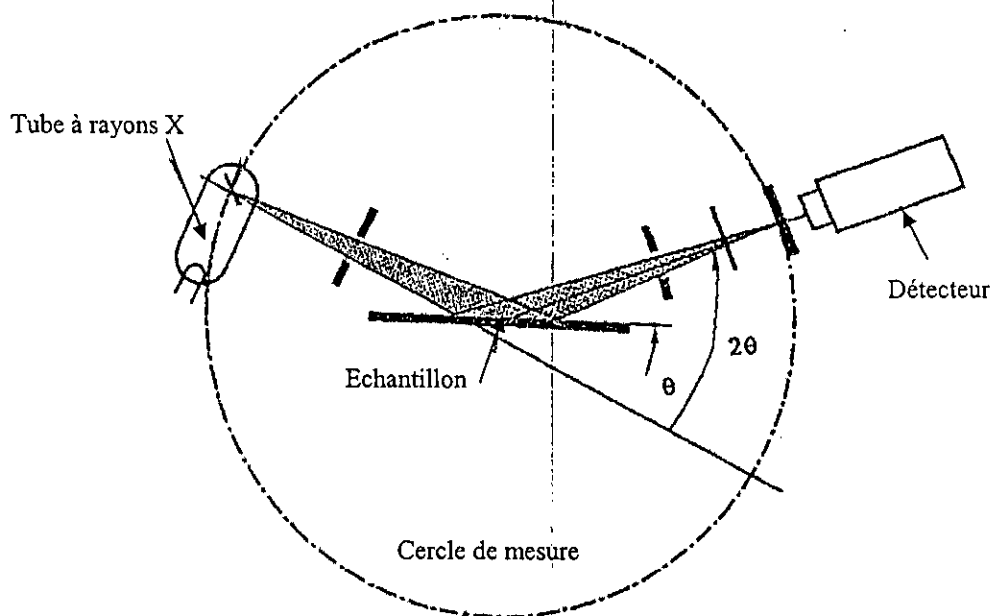


Figure III -6. Principe de la diffraction de poudres.

III-3-2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

III-3-2-1. Introduction

Les propriétés d'un matériau solide dépendent beaucoup de sa microstructure (tailles des grains, défauts.....) qui est, elle-même, entièrement déterminée par la composition chimique et par l'histoire de ce matériau (procédé d'élaboration, traitement thermique....).

La microstructure d'un échantillon peut être observée à l'aide du microscope électronique à balayage (M.E.B). Ce dernier fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

III-3-2-2. Principe de fonctionnement

Le microscope à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie rectangulairement point par point la zone observée en surface de l'échantillon. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

III-3-2-3. Appareillage

Le microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot ou sonde) qui se déplace ligne par ligne de façon à balayer la surface.

La source d'électrons est le plus souvent un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de volts, est placé à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux des électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques. Des bobines déflectrices permettent de déplacer la sonde électronique à la surface de l'échantillon (figure III-7) [70, 72, 73].

III-3-2-4. Interaction faisceau électronique/matière

Lors de l'impact du faisceau sur l'échantillon, différentes particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés...) et rayonnements électromagnétiques sont émis par l'échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et induit un volume d'interaction (poire de diffusion) qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents, donc de la tension d'accélération du microscope. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectées, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des particules et des rayonnements.

III-3-2-5. Contraste topographique

Ce contraste provient des irrégularités de la surface de l'échantillon dans le domaine des matériaux. Les images topographiques peuvent être obtenues avec des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Le contraste est lié au fait que le taux d'émission d'électrons par la surface dépend de l'angle d'incidence du faisceau primaire. Selon le cas, on choisira les images avec un type ou un autre d'électrons. Il faut garder en tête que les électrons rétrodiffusés détectés par le compteur proviennent d'un volume important de l'échantillon, et que l'image correspondante présente une résolution médiocre. La section efficace de diffusion est aussi relativement faible, si bien que l'intensité disponible sur le détecteur est plus faible qu'avec les électrons secondaires. Ces derniers ont des énergies faibles. Bien qu'ils soient produits en tout point du cristal atteint par les électrons primaires, seulement ceux qui proviennent de zones très superficielles peuvent sortir de l'échantillon. Ils seront donc porteurs d'informations concernant les couches superficielles de l'échantillon.

Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque Philips XL30. Ce dernier utilise un faisceau électronique primaire émis par un filament de tungstène (W) sous l'effet thermoélectronique, et accéléré par un système de lentilles électrostatiques avec une énergie variant entre 0 et 100KeV.

De plus, le contraste obtenu dans un microscope électronique à balayage (Philips XL30) peut être lié à la topographie de la surface de l'échantillon (détecteur des électrons secondaires), à sa nature (détecteur des électrons rétrodiffusés). L'appareil est utilisé aussi pour la caractérisation chimique (quantitative et qualitative) des échantillons à l'aide d'un détecteur de rayons X (système EDAX).

Les conditions de notre travail sont : une tension d'accélération de 30KV, un grandissement de 1300x.

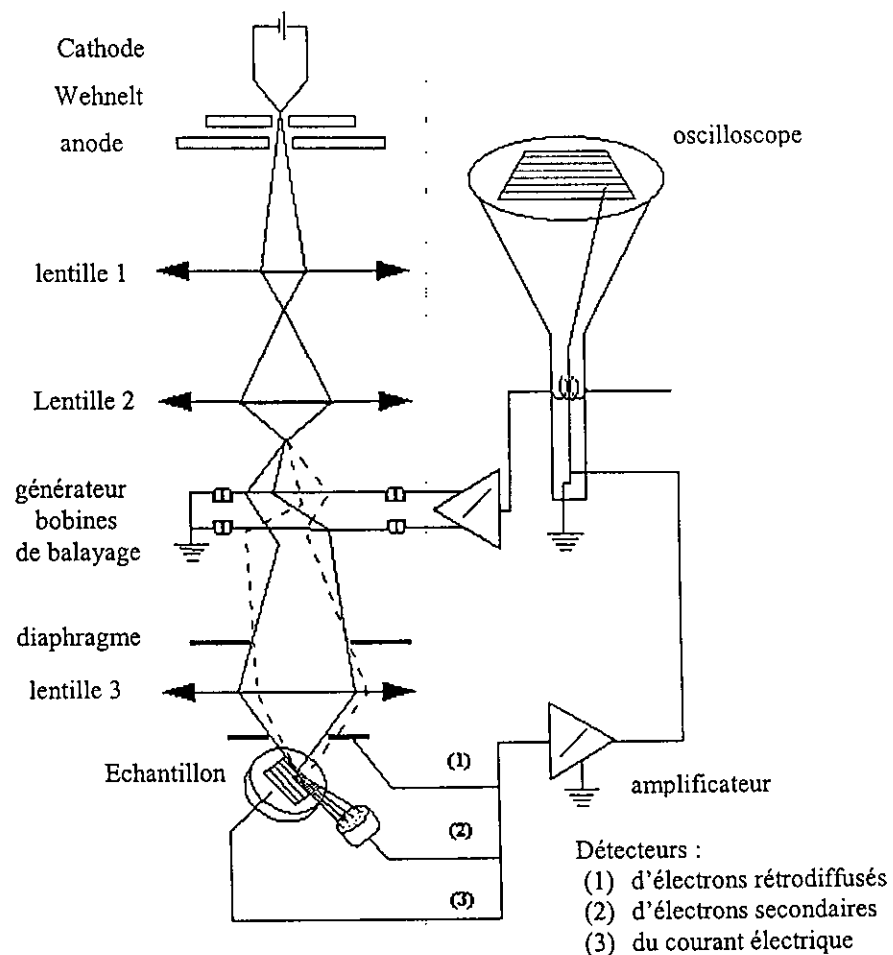


Figure III-7. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (M.E.B)

III-3-3. Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$

III-3-3-1. Introduction

La mesure de la résistivité électrique est une caractéristique importante que l'on utilise dans l'analyse d'un matériau supraconducteur. Elle permet de confirmer sa nature supraconductrice et déterminer sa température critique de transition T_C .

Pour nos échantillons, la mesure de la résistivité électrique est effectuée par la technique des quatre points (ou 4 fils) qui est fréquemment utilisée pour les supraconducteurs, avec une préparation préliminaire des contacts.

III-3-3-2. Réalisation des contacts

Les mesures de la résistivité nécessitent la réalisation des contacts de courant et de tension. La préparation de ces contacts est faite selon les étapes suivantes (figure III-8):

- découper l'échantillon sous forme parallélépipède.
- déposer la laque d'argent sur quatre pistes fines, deux sur la surface supérieure et deux sur les cotés de l'échantillon
- faire subir à l'échantillon un traitement thermique sous air. Le recuit consiste à chauffer le système $\text{Ag-YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ à 900°C pendant 30 minutes afin de permettre à la laque d'argent de diffuser dans l'échantillon.
- coller les deux fils de tension aux pistes de la surface supérieure de l'échantillon et les deux fils de courant sur les deux autres pistes littérales.
- relier les quatre fils au dispositif de mesure.

III-3-3-3. Notre dispositif et nos conditions de travail

On a utilisé un dispositif qui fonctionne jusqu'à la température l'azote liquide (77K).

La température est déduite en utilisant une résistance de platine alimentée par un courant de 10 mA. La résistance de platine et l'échantillon sont fixés à l'extrémité d'une tige en position verticale au-dessus de l'azote liquide. Un mouvement de translation de la tige, assuré par un moteur électromécanique dont la vitesse est contrôlée, permet de faire des montés et des descendes. Ceci permet ainsi de faire varier la température et de la maintenir jusqu'à sa stabilisation à une valeur donnée. L'échantillon est alimenté à son tour par un courant alternatif constant de l'ordre du milliampère et de

fréquence 18HZ à l'aide d'une source de courant alternatif. La mesure de la tension aux bornes de l'échantillon traversé par le courant, permet d'aller jusqu'à l'ordre de nV. Le schéma de dispositif utilisé pour la mesure de la résistivité avec les différentes composantes est représenté sur la figure III-9.

La résistivité électrique est déduite à partir de la relation suivante :

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

$$R = \frac{V}{I}$$

où

I est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section S .

V est la tension mesurée entre deux points distants de l (la distance entre les deux pistes qui de la surface de l'échantillon).

R est la résistance de l'échantillon.

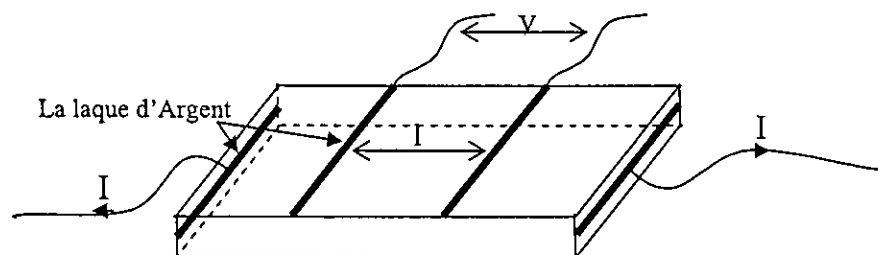


Figure III-8. Représentation schématique de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre points.

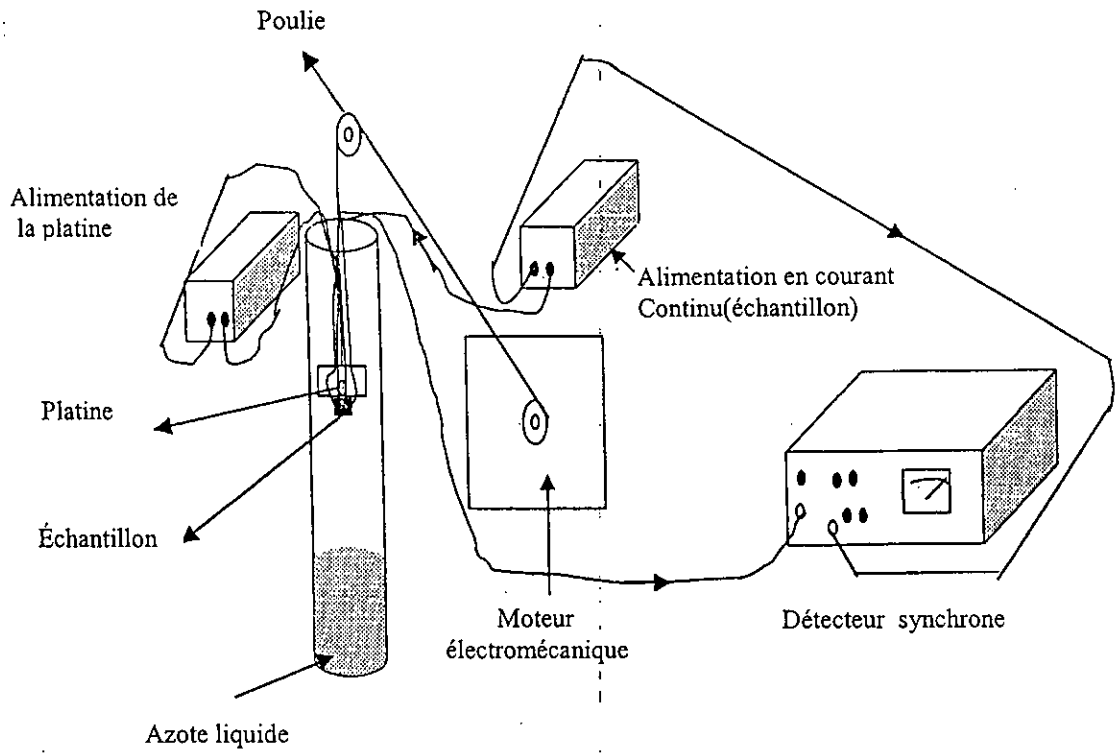


Figure III-9. Dispositif de mesure de $\rho(T)$.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de notre étude structurale, microstructurale et de transport effectué sur les échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ en incluant les différentes discussions correspondantes.

IV-1. Analyse des diagrammes de diffraction des rayons X du $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$

IV-1-1. Diagramme de diffraction de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Le diagramme de diffraction de cette phase après frittage est représenté sur la figure IV-1.

La comparaison entre les valeurs obtenues des angles de diffraction (2θ) et celles classées au fichier *JCPDS 39-0486* (1997), montre que presque tous les pics observés dans le spectre enregistré appartiennent à la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec un léger décalage que l'on attribue à la hauteur de l'échantillon où la surface de cet dernier doit se trouver à un niveau précis. Si cette surface se trouve au-dessus ou en-dessous de ce niveau (surface de référence), les pics seront décalés d'une valeur $\Delta(2\theta)$ par rapport à la leur position attendue. Cet écart varie en fonction de l'angle de déviation lui-même. De plus, ce décalage peut être dû aussi aux contraintes internes de l'échantillon.

Le diagramme montre aussi que, en plus de la phase considérée, la phase intermédiaire BaCuO_2 existe mais en faible quantité. Les pics caractéristiques de cette phase sont situés aux positions : $2\theta = 28.30^\circ, 29.44^\circ$ dont les intensités par rapport au pic principal du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont : $I (\%) = 0.2, 1.56$ respectivement. Ces pics sont représentés sur la figure IV-1 par le symbole \star .

Le composé BaCuO_2 constitue une phase secondaire prévue par le diagramme d'équilibre ternaire. Elle persiste jusqu'à la décomposition péritectique de l' YBaCuO à 1010°C [74].

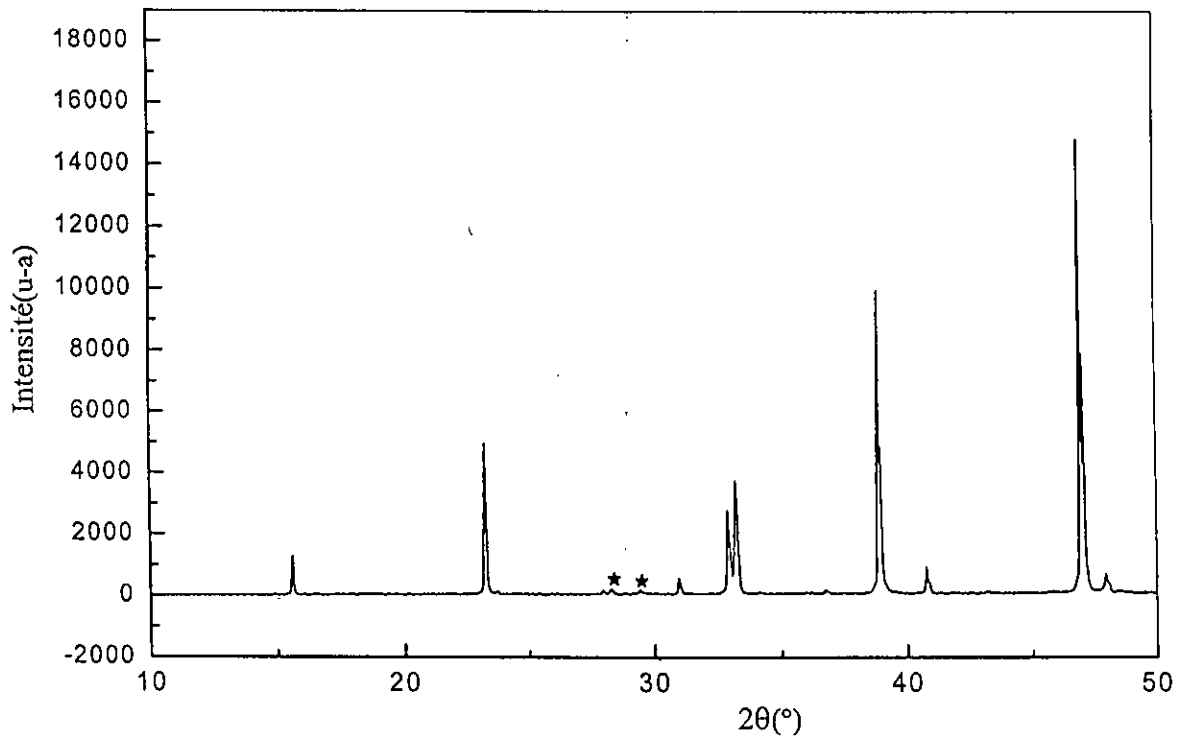


Figure IV-1. Diagramme de diffraction de l'YBa₂Cu₃O_{7.8}.

• Indexation du diagramme de diffraction

L'indexation des raies de réflexion consiste à assigner les indices hkl corrects à chaque réflexion. Les résultats de l'indexation relative à la phase YBa₂Cu₃O_{7.8} sont reportés dans le tableau IV-1. Ce dernier montre que les pics (005) et (006) sont les plus intenses. Cela veut dire que les grains s'orientent suivant une direction préférentielle, ce qui donne lieu à une texturation plus importante suivant la direction (001).

2θ (°)	hkl	I (%)
15.58	002	10.69
23.24	100	40.91
27.98	102	1.38
30.96	004	4.95
32.94	013	18.91
33.24	103	31.22
36.77	112	1.57
38.90	005	63.47
38.96	104	41.44
40.78	113	6.62
46.98	006	100
47.07	020	57.20
47.97	200	5.93

Tableau IV-1. Résultats de l'indexation des raies de diffraction de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.

IV-1-2 Diagrammes de diffraction des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$

Les diagrammes de diffraction des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ avec $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08$ sont représentés sur les figures IV-2, IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-7 respectivement. Tous les spectres contiennent pratiquement les mêmes pics que ceux de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($x = 0$), mais avec des intensités plus faibles et des angles de diffraction moins décalés.

Il faut noter que les spectres ne contiennent pas des pics correspondant à Fe_2O_3 . Cela confirme la substitution de fer en site cuivre dans la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. De plus, la phase secondaire BaCuO_2 existe également dans tous les spectres.

En effet, nous constatons une diminution considérable en intensité des pics (005) et (006) en fonction de la concentration du fer x , ce qui veut dire que la texturation dans ces échantillons suivant la direction (001) est faible. Les valeurs exprimées en pourcentage, des intensités de ces deux pics pour différents taux de substitution rapportées à celles de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ sont regroupées dans le tableau IV-2.

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08
$I_{(005)}(\%)$	100	54.4	26.06	19.33	30.35	16.28	13.55
$I_{(006)}(\%)$	100	46.82	23.04	16.54	22.85	14.40	12.08

Tableau IV-2. Intensités des pics (005) et (006) pour différents taux de substitution.

la différence entre les positions des pics (2θ) des différents échantillons peut être expliquée par la variation des paramètres de la maille qui évoluent avec la fraction du dopage Fe.

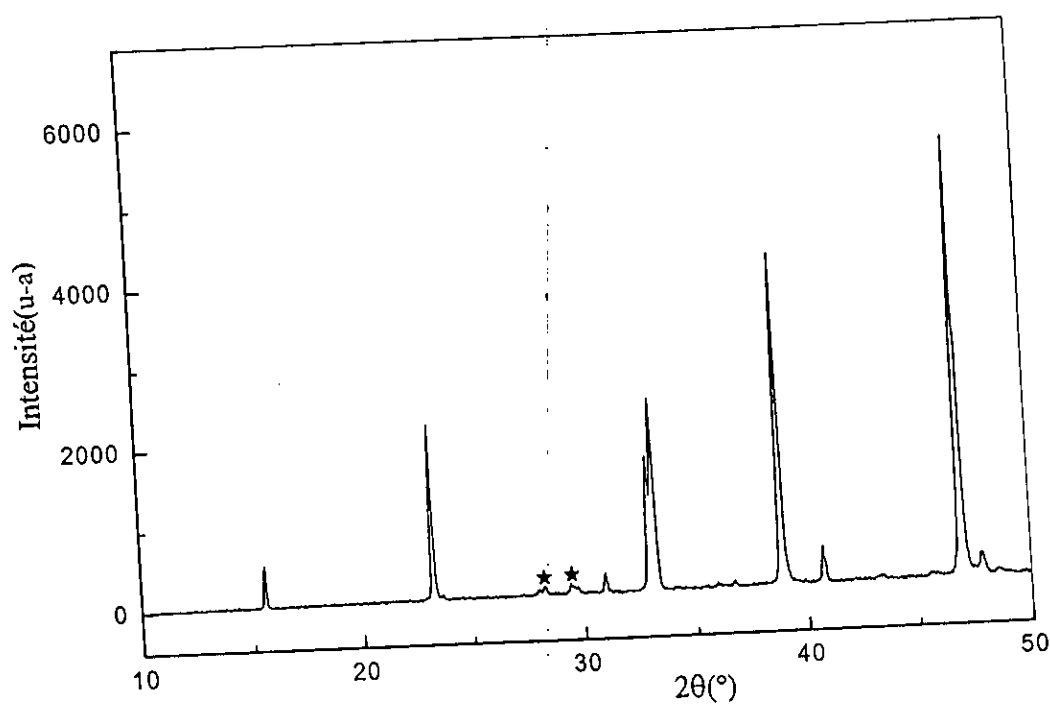


Figure IV-2. Diagramme de diffraction de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.01$.

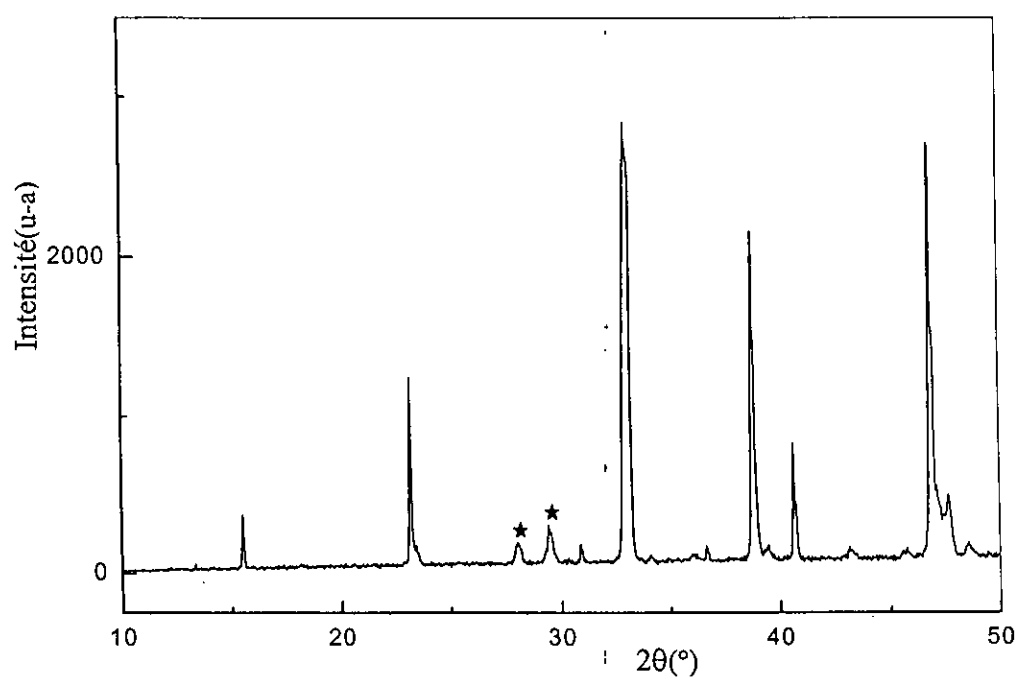


Figure IV-3. Diagramme de diffraction de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.02$.

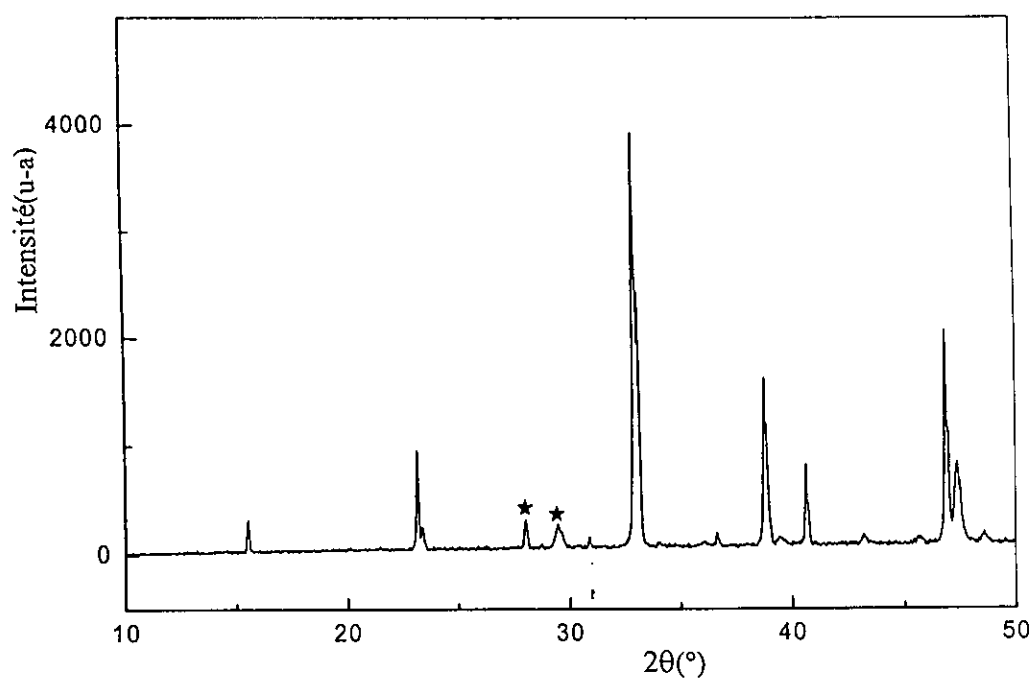


Figure IV-4. Diagramme de diffraction de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.03$.

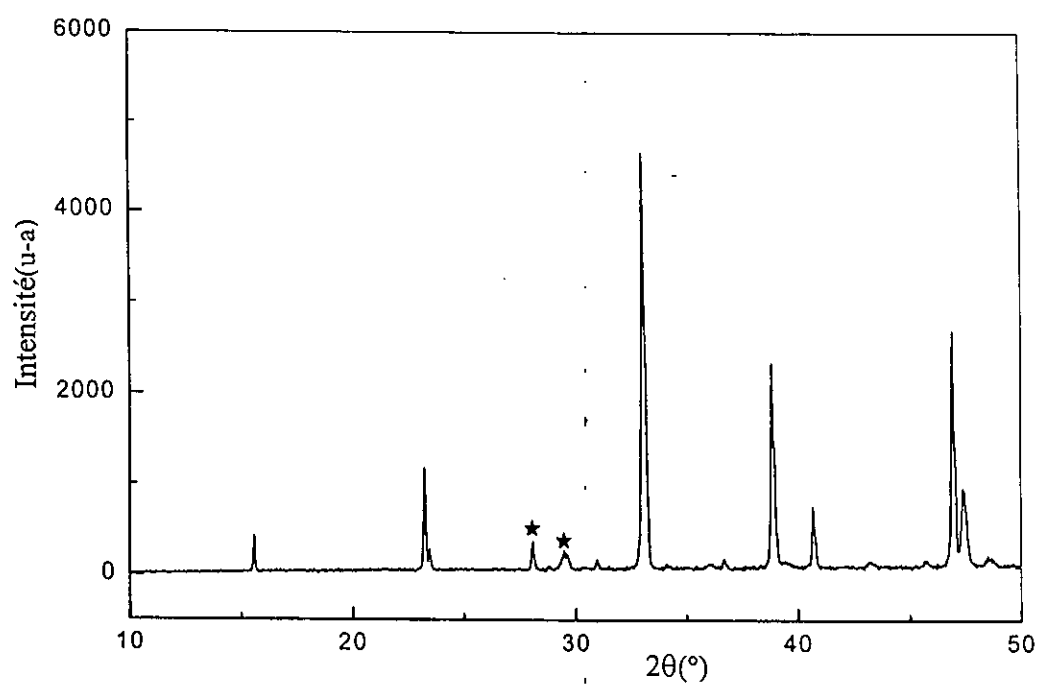


Figure IV-5. Diagramme de diffraction de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.04$.

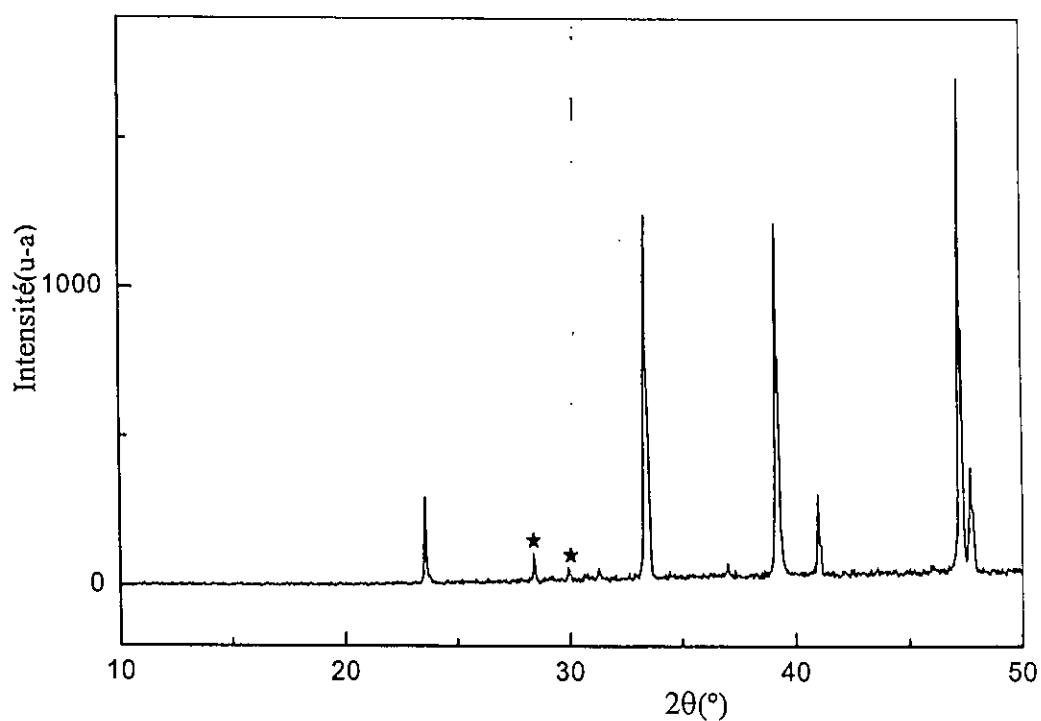


Figure IV-6. Diagramme de diffraction de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.06$.

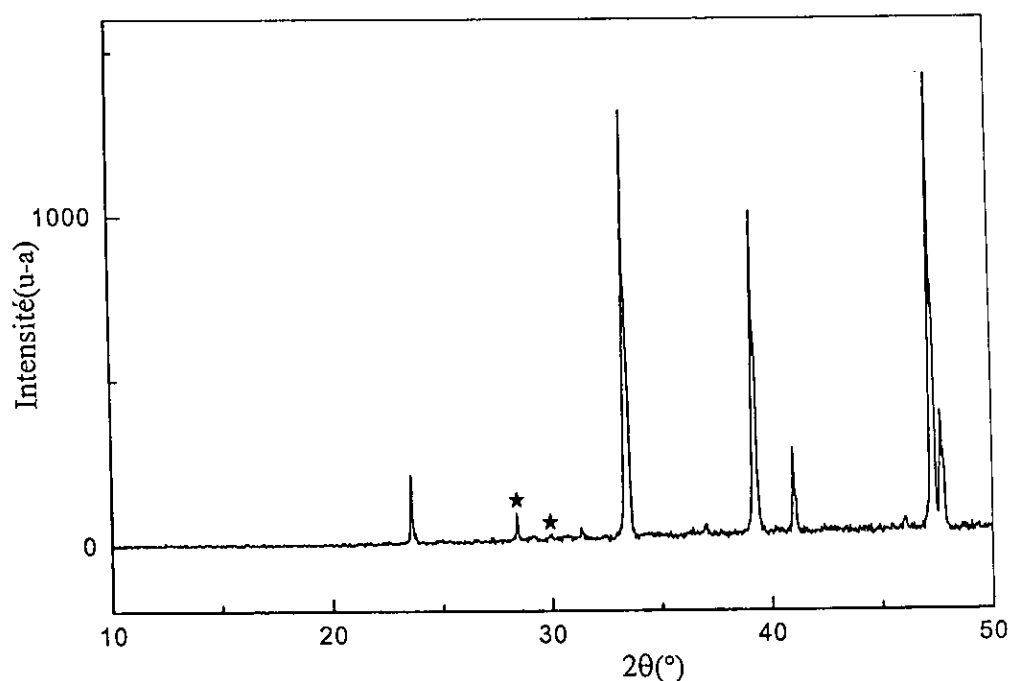


Figure IV-7. Diagramme de diffraction de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.08$.

IV- 1-3. Affinement des paramètres de maille

L'affinement des paramètres de maille est réalisé à l'aide du logiciel CLEREF.

L'affinement des paramètres de maille de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ est obtenu en faisant l'hypothèse: la structure appartenant au système cristallin orthorhombique avec les paramètres de départ : $a = 3.8214\text{Å}$, $b = 3.8877\text{Å}$, $c = 11.6930\text{Å}$, et au groupe d'espace Pmmm, conformément aux résultats du fichier *JCPDS 39-0486* (1997).

L'étude est effectuée pour les diagrammes de diffraction de différentes phases du système $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ avec $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08$ où à chaque fois la phase affinée est utilisée comme un modèle initial pour la prochaine phase pour le taux de substitution qui suit.

Le tableau IV-3 regroupe les paramètres cristallins affinés des différentes phases.

x	a(Å)	b(Å)	c (Å)
0	3.8165 (9)	3.8649 (9)	11.6616 (10)
0.01	3.8243 (10)	3.8512 (9)	11.6601 (11)
0.02	3.8356 (8)	3.8421 (8)	11.6500 (8)
0.03	3.8392 (10)	3.8411 (9)	11.6412 (10)
0.04	3.8432 (8)	3.8432 (8)	11.6217 (10)
0.06	3.8523 (9)	3.8523 (9)	11.5664 (8)
0.08	3.8562 (8)	3.8562 (8)	11.5427 (9)

Tableau IV-3. Paramètres de maille (a, b, c) de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

La figure IV-8 représente l'évolution du paramètre c avec le dopage Fe. Il est facile de remarquer la diminution de ce paramètre avec l'augmentation du taux de substitution. En effet, ce paramètre passe de la valeur 11.6616 Å pour $x = 0$ à la valeur 11.5427 Å pour $x = 0.08$, ce qui représente une diminution notable égale à environ 1%. Cette diminution peut être attribuée en partie à un effet de taille car le rayon ionique du fer est plus petit que celui du cuivre ($R_{\text{Fe}^{+3}} = 0.64 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}^{+2}} = 0.72 \text{ \AA}$).

La figure IV-9 montre l'évolution des paramètres de maille a et b en fonction de x. on constate que le paramètre a augmente alors que b diminue jusqu'à une valeur de x égale à 0.04 pour laquelle ils deviennent égaux. Ceci permet donc de conclure que notre phase s'est transformée d'une structure orthorhombique en une structure tetragonale.

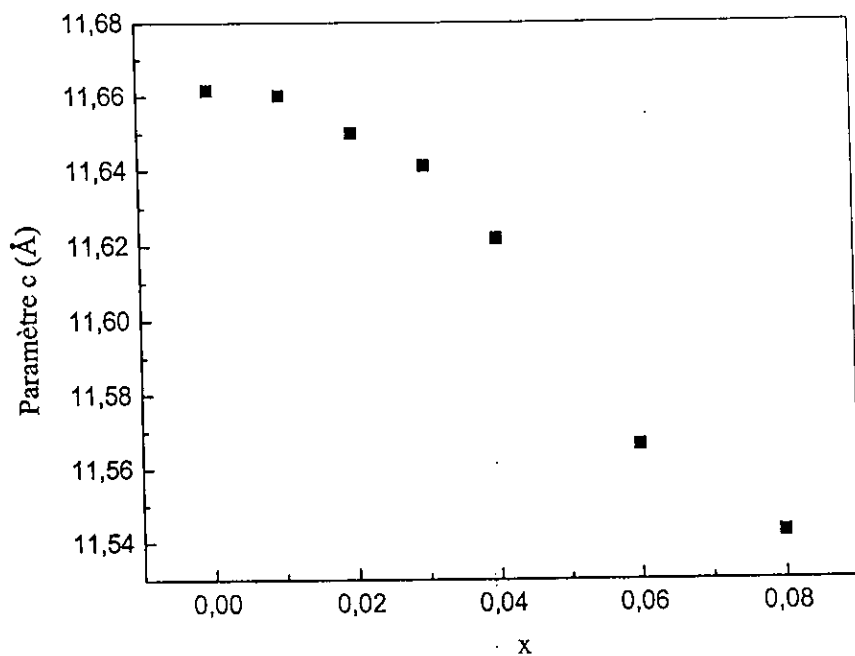


Figure IV-8. Evolution du paramètre c en fonction du taux de substitution x.

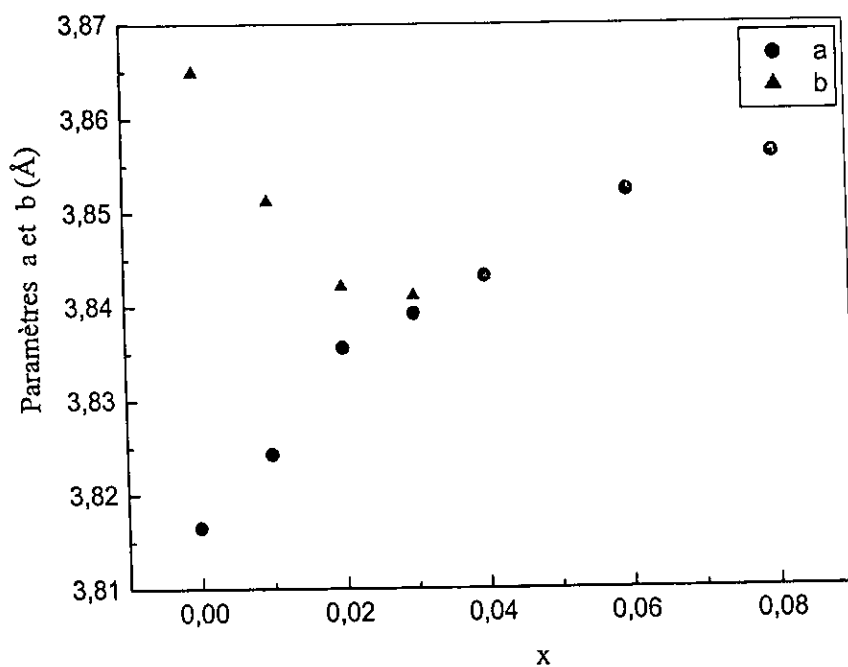


Figure IV-9. Evolution des paramètres a et b en fonction du taux de substitution x.

La variation relative du paramètre a par rapport à b définit le degré d'orthorhombicité ($(b-a) / b$) de la structure. Il est nul lorsque la structure est totalement tétragonale.

Les valeurs du degré d'orthorhombicité pour différents taux de substitution sont données sur le tableau IV-4. La figure IV-10 illustre clairement cette dépendance $(b-a) / b(x)$.

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08
b-a / b	0.0125	0.0069	0.0005	0.0004	0	0	0

Tableau IV-4. Degré d'orthorhombicité ($(b-a) / b$) pour différents x .

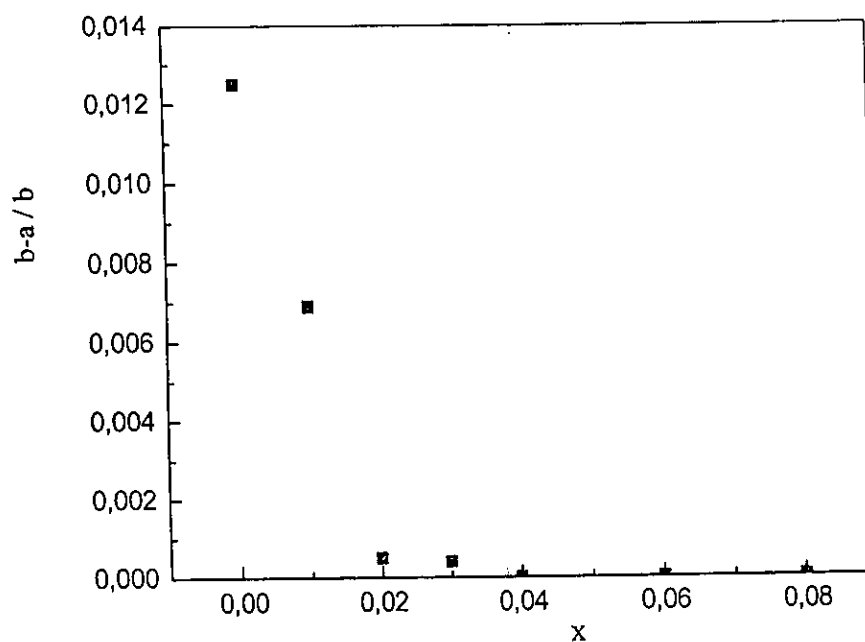


Figure IV-10. Variation du degré d'orthorhombicité ($(b-a) / b$) en fonction de x .

Cette transition structurale peut se voir aussi sur les diagrammes de diffraction à partir de la position des raies 013 et 103 des différents échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. La diminution de la distance entre ces deux raies (figure IV-11) en fonction de la concentration de fer (x) confirme le rapprochement entre les paramètres a et b .

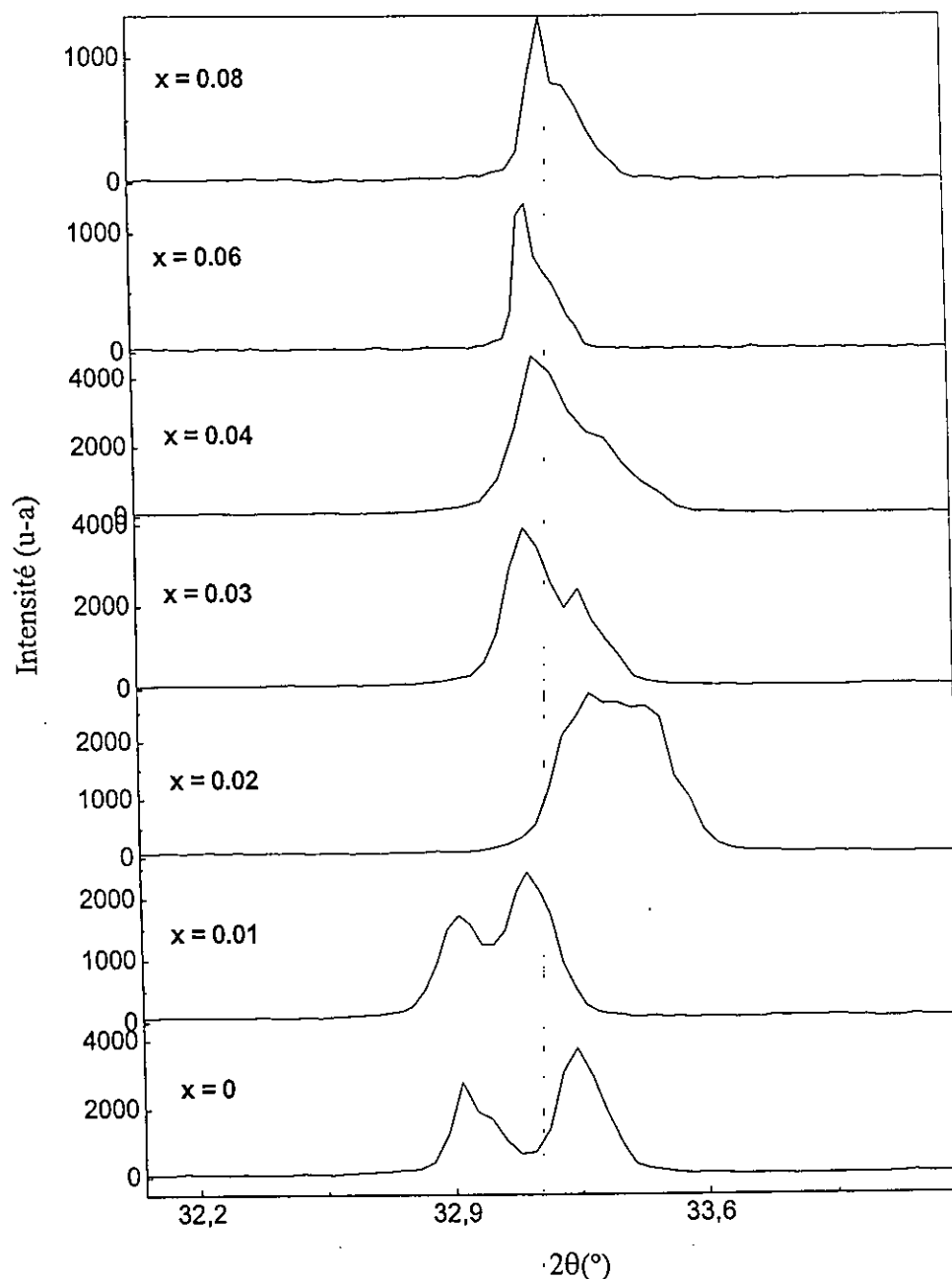


Figure IV-11. Rapprochement entre les deux pics (013) et (103) en fonction de x

Donc, on peut dire que la substitution de cuivre par le fer favorise la transition orthorhombique-tetragonale dans la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ces résultats confirment bien ceux déjà obtenu par plusieurs chercheurs [40, 45, 46, 48, 50, 53, 54].

H. Shimizu et al. [53] ont expliqué cette transition comme suit :

Le fer à l'état trivalent substitue le cuivre (Cu^{+2}) dans les chaînes où les atomes d'oxygène supplémentaires viennent se placer dans les lacunes, pour assurer l'électroneutralité, qui sont trouvés dans les faces du haut et du bas de la maille suivant l'axe a, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire aux chaînes. Par conséquent, la transition orthorhombique-tetragonale a lieu pour la fraction de dopage Fe supérieur ou égale à 0.04.

IV-2. Photographies au M.E.B des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$

D'une manière générale, les grains de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont une forme aplatie et en bâtonnets [75]. La figure IV-12 correspondant à $x = 0$ confirme cette microstructure. Les bâtonnets ont une taille variant entre 15 et $23\mu\text{m}$, alors que les grains aplatis ont une dimension qui se situe entre 10 et $25\mu\text{m}$. la distribution de ces grains est aléatoire et leur jointure est telle que la porosité soit faible.

Des grains sous forme de très petites taches 'brillantes', et réparties d'une façon homogène, correspondraient à la phase secondaire BaCuO_2 .

Les figures IV-13, IV-14, IV-15 et IV-16 montrent les photographies MEB des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour des valeurs du taux de substitution $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$. L'examen de ces clichés révéler une nette évolution de la microstructure de ces échantillons. En effet, on remarque une diminution des pores, et donc une amélioration de la densification, avec l'augmentation de la fraction du fer. Parallèlement à cela, on constate la transformation progressive de la forme des grains en bâtonnets quand x croit.

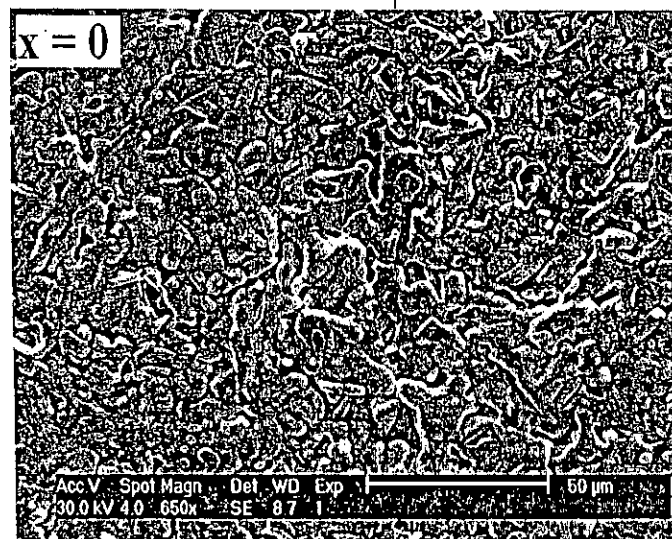
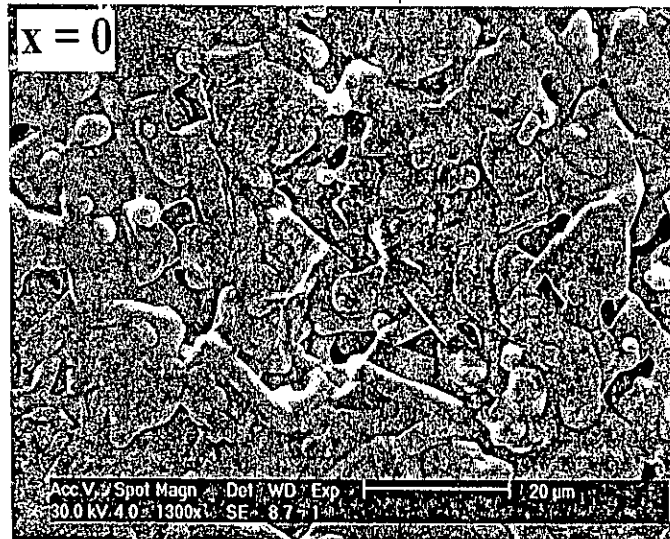


Figure IV-12. Photographie au M.E.B de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$

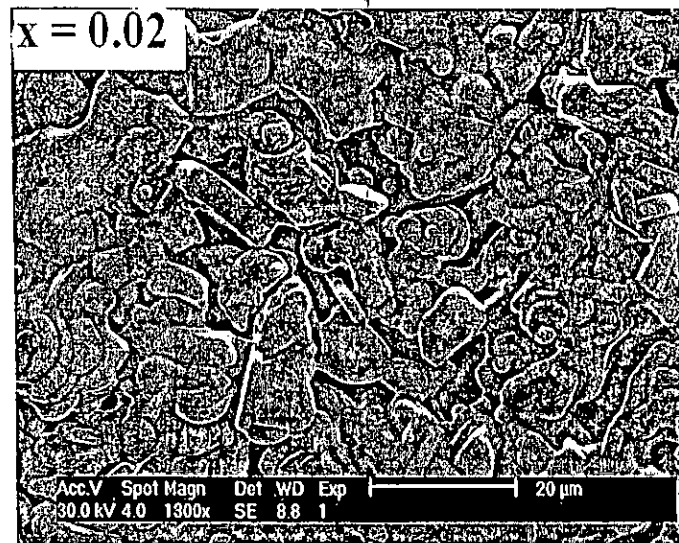


Figure IV-13. Photographie au M.E.B de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.02$

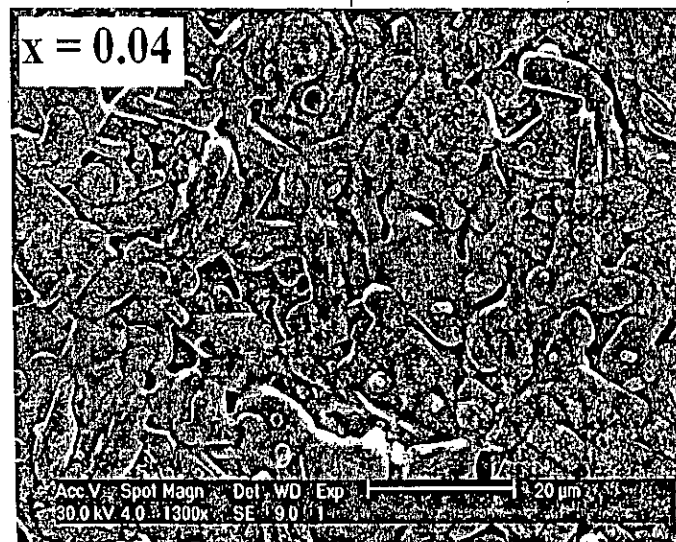


Figure IV-14. Photographie au M.E.B de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x = 0.04$



Figure IV-15. Photographie au M.E.B de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.6}$ pour $x = 0.06$

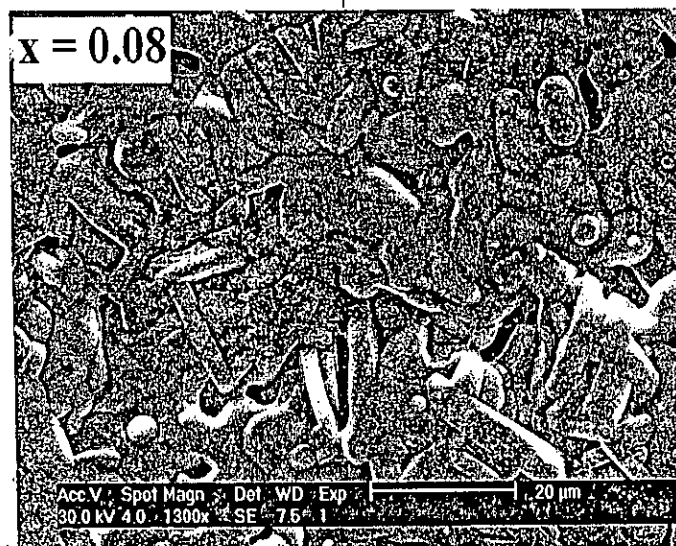


Figure IV-16. Photographie au M.E.B de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.6}$ pour $x = 0.08$

IV-3. Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$

Le principe des mesures des propriétés de transport est basé sur l'étude de la transition résistive d'un matériau en champ magnétique nul. La mesure de la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ permet de déterminer la température critique en deçà de laquelle les échantillons deviennent supraconducteurs.

IV-3-1. Courbe de résistivité $\rho(T)$ de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$

La figure IV-17 représente la variation de la résistivité électrique en fonction de la température de l'échantillon $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x = 0$). On voit clairement que la courbe comporte deux régions :

- La première région est un domaine qui s'étend de 300K jusqu'à la température de début de transition ($T_C^{\text{on}} = 90.4\text{K}$). Dans ce domaine le comportement de l'échantillon est métallique. La résistivité varie presque linéairement en fonction de la température.
- La deuxième région est celle de la transition. La température de début de transition T_C^{on} est de 90.4K. Cette valeur de la température critique est raisonnable dans la mesure où elle s'approche de la température admise pour ce composé. Ce faible écart ($\approx 1.6\text{K}$) est certainement associé à la stoechiométrie de l'oxygène (l'échantillon n'ayant pas subi de recuit d'oxygénation).

Par ailleurs, La résistivité n'atteint pas le zéro avant 77K (température d'ébullition de l'azote liquide), mais sans doute à une température inférieure qu'on ne peut atteindre à cause de la limite du dispositif utilisé. Cette limite empêche donc la mesure de la température critique de fin de transition T_C^{off} , par conséquent, la largeur de transition ΔT .

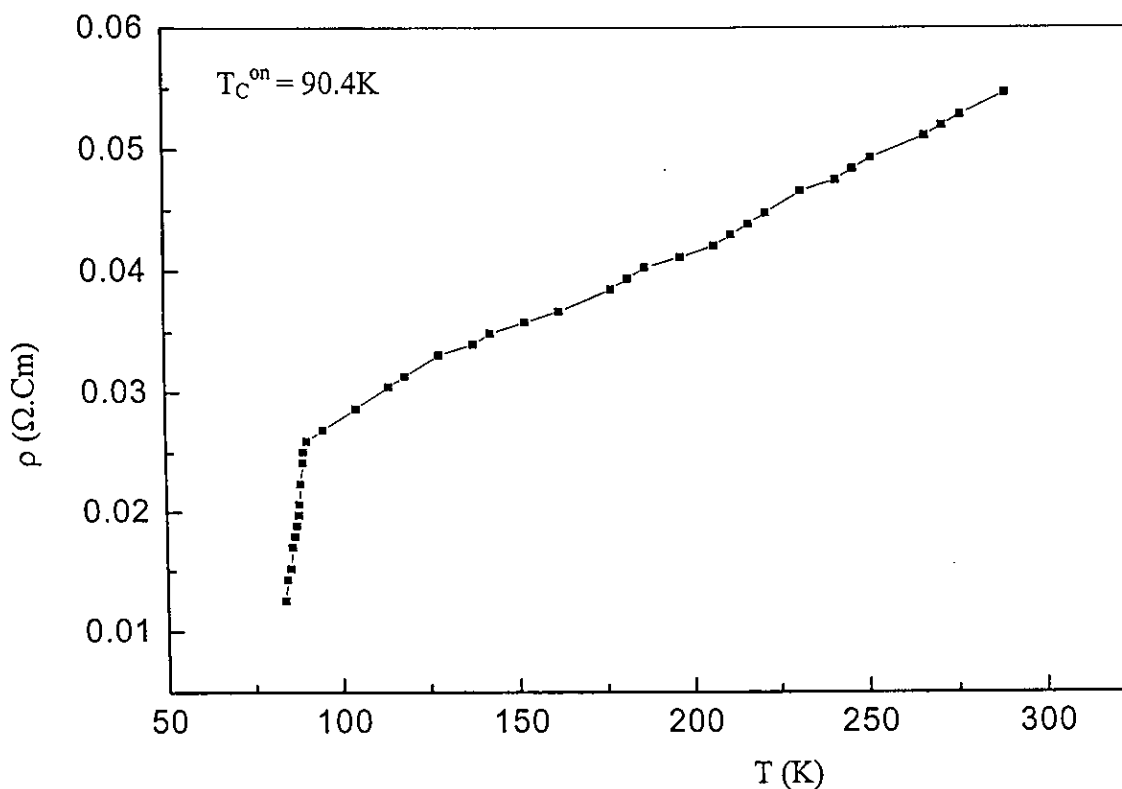


Figure IV-17. Résistivité électrique $\rho(T)$ de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

IV-3-2. Courbes de résistivité $\rho(T)$ des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$

Les courbes IV-18, IV-19, IV-20 et IV-21 représentent les courbes de la résistivité $\rho(T)$ de différents échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ dopés avec $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ respectivement. On remarque que l'augmentation de la concentration de fer (x) entraîne une diminution de la température de début de transition et une augmentation de la résistivité de l'état normal.

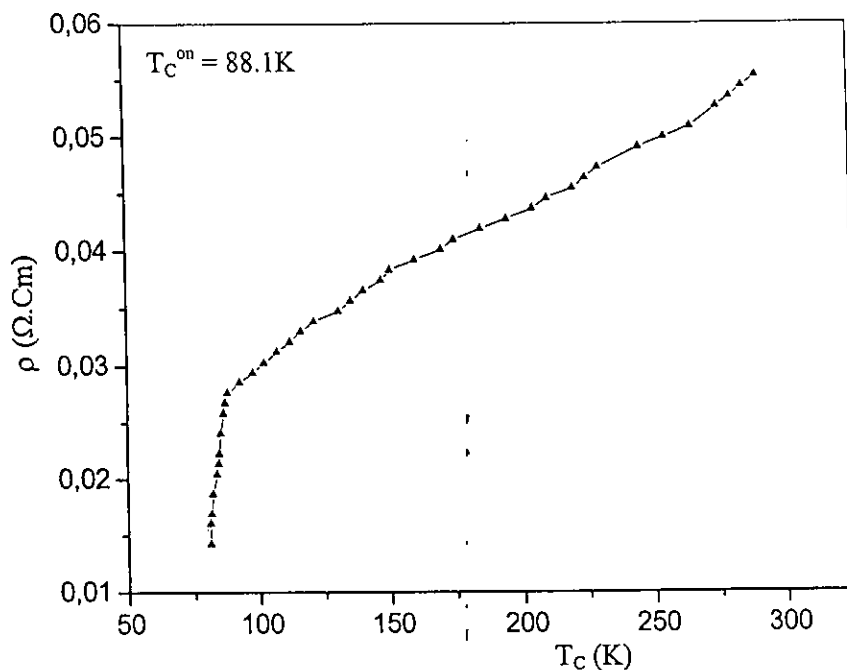


Figure IV-18. Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x=0.01$

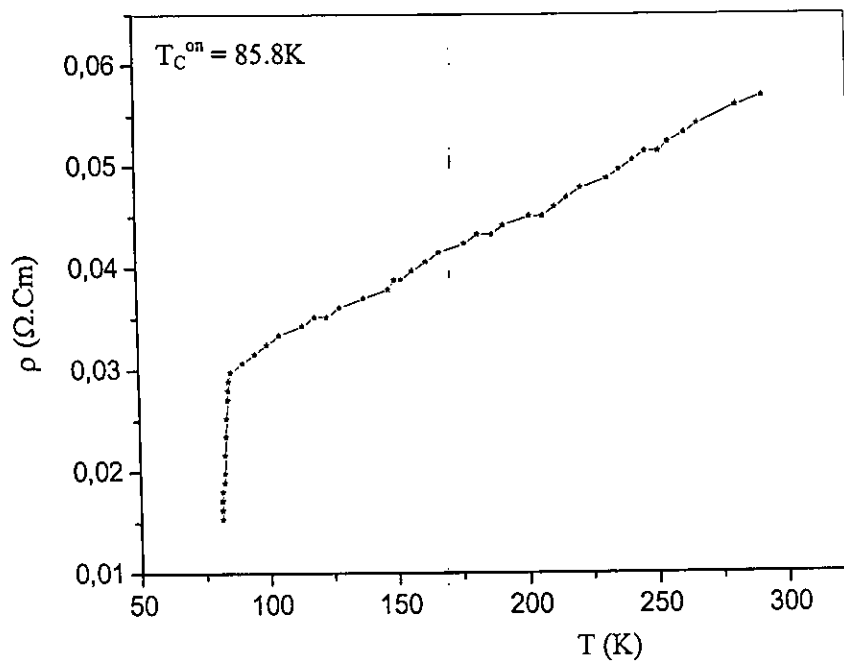


Figure IV-19. Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x=0.02$

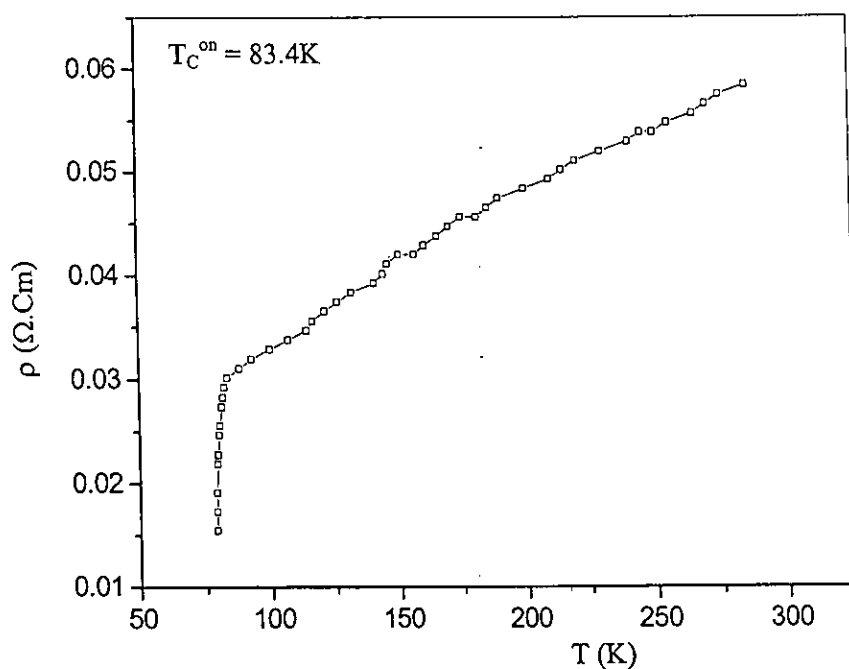


Figure IV-20. Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x=0.03$

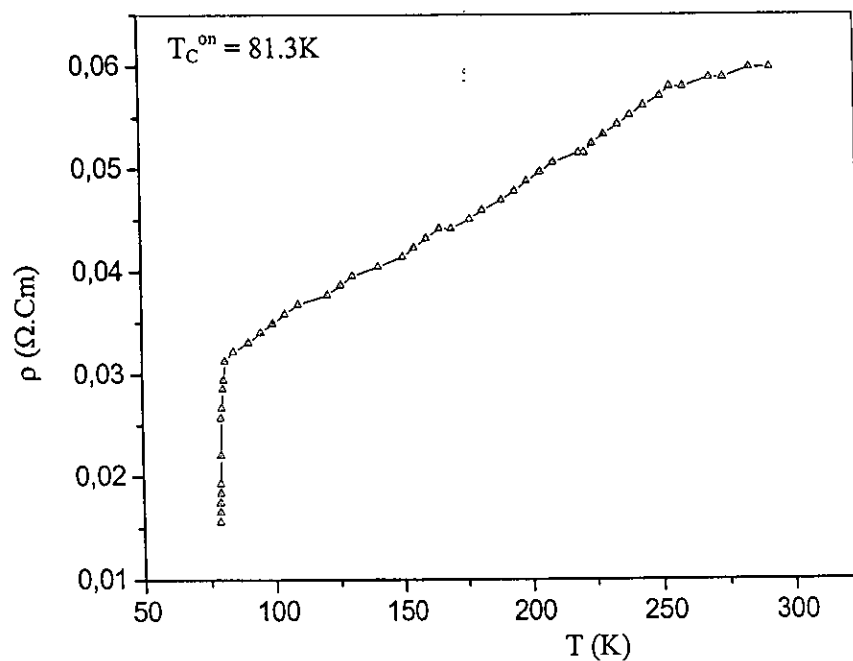


Figure IV-21. Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ pour $x=0.04$

La figure IV-22 montre la variation de la résistivité en fonction de la température de l'échantillon $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ correspondant à $x=0.05$. Il est évident que la figure comporte qu'une seule partie qui correspond à la partie métallique. La partie de transition n'existe pas. Cela veut dire que la transition résistive dans cet échantillon se produit à une température inférieure à 77K. Pour la même raison, la courbe $\rho(T)$ mesurée sur deux autres échantillons pour $x = 0.06$ et 0.08 montre un comportement analogue. La température de début de transition est en dessous de la température d'ébullition de l'azote liquide.

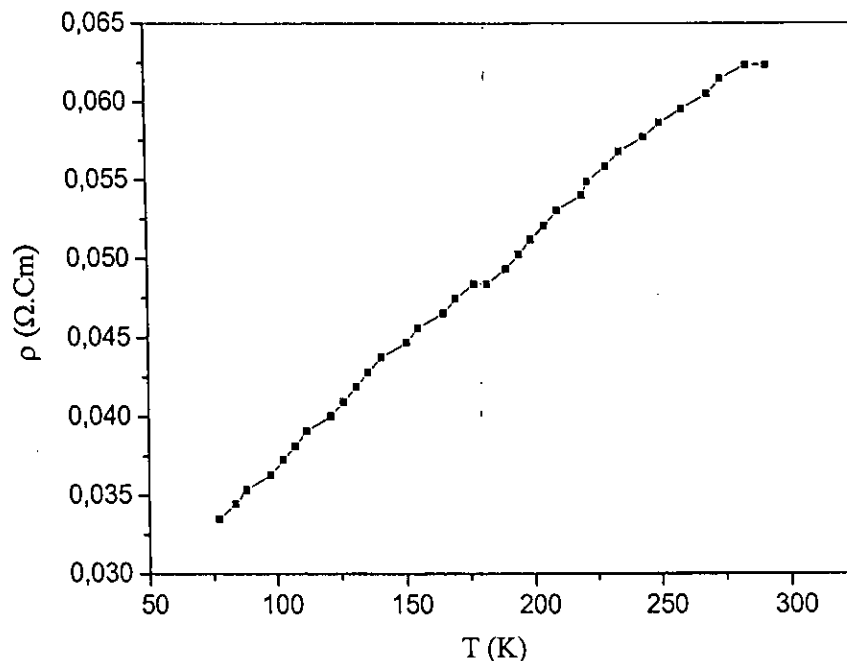


Figure IV- 22. Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $x=0.05$

IV-3-3. Température de début de transition (T_C^{on})

Les résultats des mesures de résistivités $\rho(T)$ pour les différents échantillons sont regroupés dans le tableau suivant :

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08
$T_C^{on}(K)$	90.4	88.1	85.8	83.4	81.3	---	---	---

Tableau IV-5. Température de début de transition (T_C^{on}) pour différents taux de substitution x dans l' $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$

Ces résultats sont représentés sur la figure IV-23 qui résume clairement l'évolution de la température de début de la transition, (T_C^{on}) en fonction de la fraction du dopage Fe. Elle traduit une diminution linéaire de la T_C^{on} avec l'augmentation de la quantité du dopant.

On remarque que la température diminue lentement à environ de 2K / 1% at. Fe. Ce résultat est comparable à celui relatif à la température critique T_C obtenu par A. Lanckbeen [62]. Cette diminution de la température confirme la substitution du fer dans les chaînes Cu-O qui jouent le rôle de réservoir de charges. Sachant que la température critique est fortement liée au nombre des porteurs de charges transférées des plans réservoirs aux plans CuO_2 . Donc, La diminution de T_C^{on} dans notre cas peut être attribuée à un changement dans la structure électronique locale des plans CuO_2 sous l'effet de la substitution par le fer.

L'analyse par DRX montre que la structure cristallographique du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ substitué par le fer subit une transformation structurale d'une forme orthorhombique vers une forme tétragonale pour une concentration de fer supérieur ou égale 0.04. Aussi, il est bien établi que la transition structurale orthorhombique-tétragonale de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction de la teneur en oxygène s'accompagne par la disparition de la supraconductivité pour $\delta \geq 0.6$. Ce n'est pas le cas dans notre présente étude où les mesures de la résistivités électrique en fonction de la température confirment l'état supraconducteur des échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ investigués

même si leur structure est tétragonale ($x \geq 0.04$). Cela est dû au fait que la supraconductivité dans ce composé est fortement liée à la distance entre les plans CuO_2 et les chaînes Cu-O donc à la longueur du paramètre c . Dans le premier cas où la transition structurale est produite sous l'évolution de la stoechiométrie en oxygène, ce paramètre augmente avec l'augmentation de δ , il varie de 11.67\AA pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à 11.81\AA pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [27]. La distance entre les plans et les chaînes augmente et la transformation des charges devient donc difficile, et comme conséquence, la supraconductivité disparaît. Par contre, la substitution de cuivre par le fer provoque la transition structurale mais sans disparition de la supraconductivité. Cela est dû à la diminution du paramètre c en fonction du taux de substitution. Dans notre cas, il varie de 11.6616\AA pour une fraction de fer $x = 0$ à 11.6217\AA pour $x = 0.04$. La distance entre les plans et les chaînes est donc faible, qui permet un transfert facile de charges depuis les plans réservoirs aux plans CuO_2 responsable de la supraconductivité.

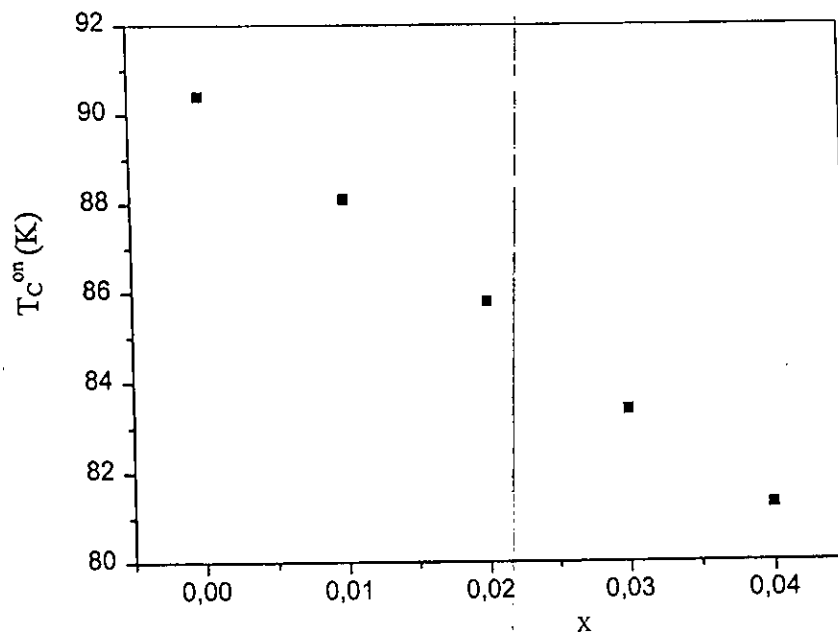


Figure IV-23. Variation de la température de début de transition de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7.8}$ en fonction de la concentration de fer

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire porte sur la synthèse des composés céramiques de formule générale $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. On s'est intéressé à l'étude de l'effet de la substitution de cuivre par le fer sur les propriétés structurales, microstructurales et de transport du composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

La synthèse est basée sur la technique de la réaction à l'état solide par des processus de calcination et de frittage à partir d'un mélange de carbonate et d'oxydes (Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO , Fe_2O_3) chauffé à 940°C pendant 24h.

Diverses techniques de caractérisation sont mises en œuvre, notamment la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la résistivité électrique en fonction de la température.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

L'analyse de diffractogramme enregistrée sur la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ confirme la bonne formation et cristallisation de cette phase avec la présence d'une très faible quantité de la phase intermédiaire BaCuO_2 .

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06$ et 0.08 montre que tous les spectres reforment les mêmes pics que ceux de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec une légère différence dans les angles de diffraction qui traduit l'évolution des paramètres de maille. Aussi, les intensités des pics diminuent avec l'augmentation du taux de substitution. L'évolution des intensités des pics (005) et (006) met en évidence la texturation de l'échantillon suivant la direction (001).

L'affinement des paramètres de maille à l'aide du logiciel Celref confirme l'appartenance de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au système orthorhombique avec les paramètres de maille :

$$a = 3.8165\text{\AA} \quad , \quad b = 3.8649\text{\AA} \quad , \quad c = 11.6616\text{\AA}$$

Le même logiciel permet de pouvoir suivre l'évolution des paramètres de maille des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08$) en fonction du taux de substitution. Les résultats obtenus montrent une transition structurale de la structure orthorhombique à la structure tétragonale pour $x \geq 0.04$.

Les photographies au M.E.B, montrent que la microstructure des échantillons est composée de grains hétérogènes (aplaties et sous forme bâtonnets) avec des tailles variables. Ils montrent aussi que tous les échantillons présentent une faible porosité, et que cette dernière décroît avec l'augmentation de la fraction du dopant Fe. De plus, ils montrent la présence des grains sous forme de très petites taches qui correspondraient la phase secondaire BaCuO_2 .

Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$ confirment le caractère supraconducteur des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ qui possèdent une symétrie orthorhombique et également pour l'échantillon $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0.04$ dont la symétrie est tétragonale. Ceci est lié directement à la distance entre les plans CuO_2 et les chaînes Cu-O, donc à la longueur du paramètre c .

La température de début de transition diminue lentement avec l'augmentation du taux de substitution à environ $2\text{K} / 1\% \text{ at. Fe}$. Cette diminution lente confirme la substitution de fer dans les chaînes Cu-O.

Cependant, pour les échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x \geq 0.05$, les mesures de la résistivité $\rho(T)$ n'offrent pas la possibilité d'observer la partie de transition de ces échantillons et de mesurer leur température de début de transition T_C^{on} . Cette limitation est liée directement au dispositif expérimental qui fonctionne jusqu'à la température d'ébullition de l'azote liquide.

En perspective, on compte poursuivre le travail en essayant de faire des microanalyses chimiques afin de déterminer la teneur effective du fer dans ce composé supraconducteur et sa solubilité limite après différents traitements thermiques de frittage et d'oxygénation. Aussi, on estime important de connaître la localisation des ions Fe au sein de la maille supraconductrice. Pour cela, l'analyse des échantillons par la technique de la spectroscopie Mössbauer, par exemple, est largement soutenable.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] P. Tixador, "Les supraconducteurs", Hermis, Paris (1995).
- [2] L. Smare, E. Moore, "Introduction à la chimie du solide", Masson, Paris (1997).
- [3] A. Boubeghal, "Thèse de Magister", Université Mentouri de Constantine (2003).
- [4] H. Stocker, F. Jurdt, G. Guillame, "Toutes la Physique", Ecoles d'ingénieurs, Dunod, Paris (1999).
- [5] E.C. Morelli, "Les supraconductivités HT_C et flux magnétique", Notice de travaux avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1999).
- [6] J.D. Doss, "Engineer's guide to high temperature superconductivity", Ed. John Willeys & Sons. Inc (1989).
- [7] J. Baixeras, "Les supraconducteurs : Applications à l'électronique et à l'électrotechnique", Science et Technique de l'Ingénieur, Ed. CNRS (1998).
- [8] A. Amira, "Thèse de Magister", Université Mentouré de Constantine (1996).
- [9] C. Kittel, "Physique de l'état solide", Ed. Dunod, France(1983).
- [10] C. Simon, "Les supraconducteurs à haute température critique", CRISMAT-ISMRA, Caen-France.
- [11] V.L. Ginzburg, L.D. Landau, Zh-Eksp. Teor.Fiz., 20 (1950).
- [12] B. Leridon, J.P. Contour, "Supraconducteur à haute température critique et applications", Technique de l'Ingénieur, Ed. CNRS, France (1999).
- [13] M. Brousseau, "Physique du solide : propriétés électroniques", Masson, Paris (1992).
- [14] A.A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP, 5 (1957).
- [15] M.Mimouni, "Thèse de Magister", Université Mentouré de Constantine (2001).
- [16] M.N. Wiest, J. Lemoine, E. Solt, "Les matériaux supraconducteurs", Rapport d'Epistémologie (2002).
- [17] T. Klein, K.V.D. Beek, "Transition de phase dans l'état mixte des supraconducteurs de type II", LEPES et SESI, CNRS, Grenoble (2000).
- [18] C.de Boeck, "Thèse de Doctorat", Université libre de Bruxelles (1997).

- [19] S. Stavrev, "Thèse de Doctorat en science", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2002).
- [20] J. Bobroff, "Impuretés et systèmes corrélés des chaînes aux cuprates supraconducteurs", Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université Paris XI, France (2004).
- [21] J. Bobroff, "Thèse de Doctorat en science", Université Paris XI, France (1997).
- [22] T. Reuss, "Thèse de Doctorat", Université Joseph Fourier, CNRS, Grenoble (2000).
- [23] R. Hazen, "Les pérovskites", pour la Science N° 130 (1988).
- [24] C. Michel, B. Raveau, "De nouveaux supraconducteurs", pour la Science (1987).
- [25] V. Berseth, "Thèse de Doctorat en science", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1999).
- [26] R.J. Cava et al., Nature, 329 (1987) 423-425.
- [27] J.D. Jorgensen et al., Phys. Rev. B, 41 (1990) 1863-1877.
- [28] R.J. Cava et al., Physica C, 153-155 (1988) 560-565.
- [29] J.M.S. Skakle, "Materials Science and Engineering", R, 23 (1998) 1-40.
- [30] S. Savard, "Mémoire de Maîtrise en Science", Université de Sherbrooke (2004).
- [31] A. Sulpice, CNRS-CRTBT
- [32] M. Marezio, Acta Cryst. A, 47 (1991) 640.
- [33] W.M. Temmerman et al., Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 2435.
- [34] L.L. Cheng et al., Physica C, 341-348 (2000) 199-200.
- [35] A.K. Tayagi, "Ph.D. Thesis", Meerut University (1994).
- [36] D. Braithwaite et al., J. Low Temp. Physics (1993) 92-295.
- [37] M.K. Malik et al., Appl. Phys. Lett., 52 (1988) L1525.
- [38] J.Y. Laval, M. Drouet, W. Swiatnicki, J. Physique, (1994) 2195-2203.
- [39] D. Dimos et al., Phys. Rev. Lett., 61(1988).
- [40] J.B. Boyce, Physica C, 153-155 (1988) 852-853.
- [41] J.P. Ströbel et al., Physica C, 153-155 (1988) 1537-1538.
- [42] R. Kuentzler et al., Physica C, 153-155 (1988) 1032-1033.
- [43] K. Westerholt et al., Physica C, 153-155 (1988) 862-863.
- [44] M. Affronte et al., Physica C, 162-164 (1989) 1007-1008.

- [45] H.L. Dewing, E.K.H. Salje, *J. Sol. Stat. Chem.*, 100 (1992) 363-370.
- [46] L. Horng, T.J. Watsonyang, *Chin. J. Phys.*, 31 (1993) 6-11.
- [47] E. Mendoza et al., *Physical C*, 372-376 (2002) 1622-1625.
- [48] Y. Maeno et al., *Physica B*, 148 (1987) 357-359.
- [49] M. Veit et al., *Physica C*, 153-155 (1988) 900-901.
- [50] M. Kurisu, Y. K. Kumagal, *Physica C*, 152 (1988) 339-344.
- [51] M. Mehdod, P. Wyder, *Physica C*, 153-155 (1988) 856-857.
- [52] P. Fournier, R. Gagnon, M. Aubin, *Physica C*, 177 (1991) 159-164.
- [53] H. Shimizu, T. Kiyama, J. Arai, *Physica C*, 196 (1992) 329-334.
- [54] S.B. Ogale et al., *Physica C*, 257 (1996) 375-381.
- [55] F. Shi et al., *J. Phys. Condens. Matter*, 9 (1997) L 307-313.
- [56] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, *Sov. Phys. JETP*, 12 (1961) 1243.
- [57] J.M. Tarascon et al., *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 7458.
- [58] P.H. Andersen et al., *Acta Chem. Scand.*, 45 (1991) 698.
- [59] B.D. Dunlap et al., *Physica C*, 153-155 (1988) 1100.
- [60] B. Ullman et al., *Physica C*, 153-155 (1988) 872.
- [61] J.J. Bara et al., *Supercond. Sci. Tech.*, 4 (1991) 102.
- [62] A. Lanckbeen, "Thèse de Doctorat", U.L.B (1995).
- [63] F. Bridges et al., *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 11603.
- [64] V. Hornebecq, "Thèse de Doctorat", Université de Bordeaux XI (2000).
- [65] R.S. Roth et al., *Publ. American Ceramic Society*, 13 (1988).
- [66] R.J. Cava et al., *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 16676.
- [67] K. Oka et al., *Japn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L1065-1067.
- [68] R.A. Laudise et al., *App. Phys. Lett.*, 51 (1987) 1373.
- [69] T.L. Aselage, *Physica C*, 233 (1994) 292-300.
- [70] X. Lansiaux, "Thèse de Doctorat", Université de Valenciennes (2001).
- [71] N. Broll, "Caractérisation des solides cristallisés par diffraction de rayons X", *Technique de l'ingénieur*, Ed. CNRS, France (1995).
- [72] B. Jouffrey, A. Bourret, C. Colliex, "Cours de l'école de microscopie électronique en science des matériaux", Ed. CNRS, France (1983).

- [73] C.L. Gressus, "Microscopie électronique à balayage", Technique de l'ingénieur, Ed. CNRS, France (1995).
- [74] M. Dembiki et al. , J. Less Comm. Metals, 164-165 (1990) 177.
- [75] Kris Rossecl, "Thèse de Doctorat", University Catholique Leuven (1998).

تحضير و دراسة الخزفيات الفائقة الناقلية $YBaCuO$: تأثيرات تطعيم Fe

ملخص

في هذا العمل قمنا انطلاقاً من الأحاسيد و الكربونات الأولية بتحضير المساحيق الخزفية الفائقة الناقلية $YBaCuO$ النقية والمطعمة بعنصر الحديد بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة.

تحليل نتائج الأشعة السينية بعد التليد يبين :

- تكوين وتبلور جيد للطور $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ مع وجود كمية ضئيلة جداً للطور الثنائي $BaCuO_2$.
- تكوين جيد للأطوار $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7.8}$ لكل قيم x المستعملة.
- انخفاض في شدة خطوط الإنعراج مع زيادة نسبة الاستبدال خاصة الخطوط (005) و(006) التي تصف نسيج العينات في الاتجاه (001).

نتائج التسوية لثوابت الشبكة تبين :

- انتماء الطور $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ إلى النظام المعيني القائم.
 - تطور ثوابت الشبكة بحالة معدل الاستبدال.
 - انتقال بنيوي من النظام المعين القائم إلى النظام الرباعي من اجل $x \geq 0.04$.
- ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح تبين تكون التركيبة المصيرية لمختلف العينات من حبيبات ذات أشكال و أحجام مختلفة.

قياس الناقلية الضوئية بحالة درجة الحرارة يبين :

- خاصية الناقلية المبردة للعينات $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7.8}$ من اجل :
 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$
- انخفاض بطيء لدرجة حرارة بداية الانتقال T_C^{on} مع ارتفاع نسبة الاستبدال بحوالي $2K / 1\% \text{ at. Fe}$.

الظلمات المفتاحية : النواقل المبردة $YBa_2Cu_3O_{7.8}$, النسيج , الاستبدال Fe , درجة حرارة بداية الانتقال , المقاومة الضوئية , انعراج الأشعة السينية , المجهر الإلكتروني الماسح.

Elaboration and study of YBaCuO superconducting ceramic: Effects of Fe doping

Abstract

In this work, we have elaborated, from oxides and carbonates starting powders materials (Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , Fe_2O_3), superconducting YBaCuO ceramics pure and doped with Fe by the solid state reaction method.

The results given by X-rays diffraction analysis after sintering show:

- Good formation and crystallization of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase with presence of a small quantity of the intermediate $BaCuO_2$ phase.
- Good formation of the $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ phases for all used x values.
- Reduction the intensity of the peaks with the increase of the substitution rate, in particular the intensities of the (005) and (006) lines describe the texturation of the sample according to the direction (001).

The results of the refinement of the lattice parameters show:

- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase forms part of the system orthorhombic.
- Evolution of the lattice parameters with substitution rate.
- The orthorhombic to tetragonal phase transition occurs at $x \geq 0.04$.

The SEM observations show that the microstructure of the various samples is composed by heterogeneous grains with variable sizes.

Electrical resistivity measurement dependence on temperature show:

- The superconducting character of $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ samples with $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$.
- A slow reduction of the temperature of beginning of the transition with the increase of the substitution rate to about 2K / 1 Fe at. %.

Key words :

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor, Texturation, Fe Substitution, Temperature of transition beginning, Electrical resistivity, X-ray diffraction, Scanning electron microscopy.

Résumé

Dans ce travail ; nous avons pu, à partir de carbonate et des oxydes primaires, élaborer des poudres céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pures et dopées au fer par la méthode de la réaction à l'état solide.

L'analyse des résultats de diffraction de rayons X après frittage montre :

- une bonne formation et cristallisation de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec la présence de la phase intermédiaire BaCuO_2 en très faible quantité.
- une bonne formation des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour toutes les valeurs de x utilisées.
- une diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation du taux de substitution en particulier celles des pics (005) et (006) révélant la texturation des échantillons suivant la direction (001).

Les résultats d'affinement des paramètres de maille montre :

- l'appartenance de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au système orthorhombique.
- une évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution.
- une transition structurale du système orthorhombique vers le système tétragonale pour $x \geq 0.04$.

Les observations au M.E.B, montrent que la microstructure des échantillons est composée par des grains hétérogènes aplatis et en forme bâtonnets avec des tailles variables.

Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température montrent :

- un caractère supraconducteur des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$.
- une diminution lente d'environ 2K /1% at. Fe de la température de début de transition (T_C^{on}) avec l'augmentation du taux de substitution.

Monts clés :

Supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Texturation, Substitution Fe, Température de début de transition, Résistivité électrique, Diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage.

Résumé

Dans ce travail ; nous avons pu, à partir de carbonate et des oxydes primaires, élaborer des poudres céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pures et dopées au fer par la méthode de la réaction à l'état solide.

L'analyse des résultats de diffraction de rayons X après frittage montre :

- une bonne formation et cristallisation de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec la présence de la phase intermédiaire BaCuO_2 en très faible quantité.
- une bonne formation des phases $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour toutes les valeurs de x utilisées.
- une diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation du taux de substitution en particulier celles des pics (005) et (006) révélant la texturation des échantillons suivant la direction (001).

Les résultats d'affinement des paramètres de maille montre :

- l'appartenance de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au système orthorhombique.
- une évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution.
- une transition structurale du système orthorhombique vers le système tétragonale pour $x \geq 0.04$.

Les observations au M.E.B, montrent que la microstructure des échantillons est composée par des grains hétérogènes aplatis et en forme bâtonnets avec des tailles variables.

Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température montrent :

- un caractère supraconducteur des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$.
- une diminution lente d'environ 2K /1% at. Fe de la température de début de transition (T_c^{on}) avec l'augmentation du taux de substitution.

Monts clés :

Supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Texturation, Substitution Fe, Température de début de transition, Résistivité électrique, Diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage.