

Zeitschrift: Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société
Band: 44 (1991)
Heft: 3: Archives des Sciences

Artikel: Temps de vie des positrons dans l'YBa₂(Cu_{1-x}ZN_x)₃O₇- en fonction de la température
Autor: Gauthier, Matthieu
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-740208>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

TEMPS DE VIE DES POSITRONS
DANS L' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

PAR

Matthieu GAUTHIER¹

ABSTRACT

This work accomplished for a diplôme degree at the University of Geneva, presents a description of the positron lifetime method and measurements as a function of temperature.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics doped with zinc are characterized and their positron lifetimes compared with those in a monocrystal.

RÉSUMÉ

Ce travail, effectué dans le cadre d'un diplôme à l'Université de Genève, expose une description des mesures de temps de vie des positrons dans un matériau en fonction de la température.

Des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopées avec du zinc sont caractérisées, puis leurs temps de vie positronique comparés avec ceux d'un monocristal.

INTRODUCTION

La mesure du temps de vie des positrons dans un matériau est couramment utilisée pour la caractérisation non destructive d'un mono- ou polycristal. En effet, le temps de vie est très sensible à la présence de défauts capables de piéger la particule, à leur concentration autant qu'à leur nature. Le positron peut être dépiégé si l'énergie thermique est suffisante. L'arrivée d'un cryostat adaptable au spectromètre de temps de vie positronique permet pour la première fois à Genève d'effectuer des mesures en fonction de la température.

Le groupe de recherche des positrons de Genève mesure actuellement le spectre de corrélation angulaire dans des cristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, et il semblait intéressant de connaître les temps de vie caractérisant ce matériau. Le dopage en zinc substituant le cuivre permet de varier la température critique et la fonction d'onde positronique. Ce dopage a été effectué dans des céramiques et les mesures de leurs temps de vie positronique ont été comparées avec celles d'un monocristal.

Il a fallu dans ce travail:

- comprendre les quantités mesurées et modifier des programmes d'analyse,
- mettre au point l'automatisation dans l'acquisition des mesures,
- produire et analyser des échantillons,

¹ D.P.M.C., 24 quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4.

- mesurer des spectres de temps de vie et les analyser,
- déduire des conclusions à partir de ces résultats.

1. TEMPS DE VIE

1.1 Annihilation de positrons.

Le positron est l'antiparticule de l'électron, ayant la même masse, les mêmes nombres quantiques mais une charge et un moment magnétique opposés. Il a été prévu théoriquement par Dirac en 1930, et a été observé deux ans plus tard par Anderson dans une chambre à bulle. La rencontre avec un électron provoque une annihilation et l'émission de photons.

Les positrons pénétrant dans un cristal cèdent leur énergie cinétique en ionisant des atomes, puis par interaction avec les photons. Ils sont ralentis jusqu'à ce que leur énergie soit comparable à l'énergie thermique. Après cette phase de thermalisation qui dure quelques picosecondes, leur fonction d'onde est délocalisée.

Dans un milieu de densité effective n^* , les positrons de vitesse v relative aux électrons supposée non relativiste s'annihilent avec taux:

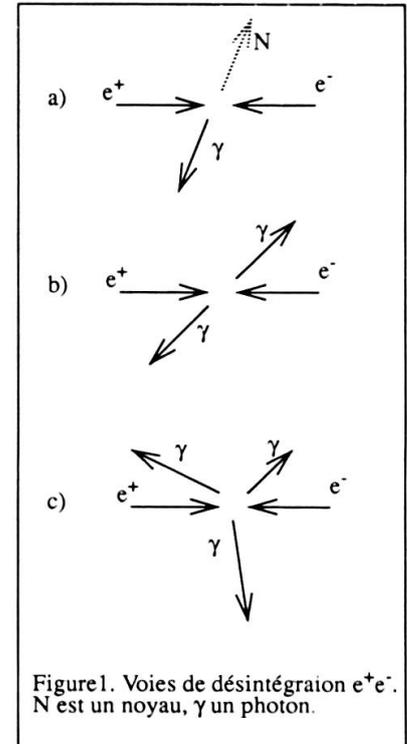
$$\lambda_i = \sigma_i v n^*$$

La section efficace σ_i relative à la voie de désintégration i diminue beaucoup lorsque le nombre de photons émis croît. Or l'émission d'un seul photon n'est possible qu'en présence d'une troisième particule — en général un noyau — pouvant absorber une partie de la quantité de mouvement initiale, (figure 1a) ce qui diminue sa probabilité d'apparition. L'émission la plus courante est donc celle de deux photons γ anticollinéaires dans le centre de masse (figure 1 b) avec une énergie d'au moins 511 keV, masse au repos de chacune des particules initiales. La section efficace de cette annihilation est

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{\pi r_0^2 c}{v}, \text{ alors } \lambda_{2\gamma} = \pi r_0^2 c n^*.$$

r_0 est le rayon classique de l'électron, c la vitesse de la lumière. Beaucoup moins probable, la désintégration peut donner trois photons d'énergies et de directions d'éloignement variables (figure 1c).

La densité effective $n^* = \int_{\text{cellule}} d^3r |\psi^+(r)|^2 n(r) \gamma(r)$ d'un milieu est la moyenne du recouvrement de la fonction d'onde du positron ψ^+ et de la densité électronique locale



n. Elle tient aussi compte de la redistribution de cette densité due à l'écrantage coulombien positron-électron par un facteur de correction γ . Ce n'est donc pas directement la moyenne de la densité qui est mesurée, mais cette grandeur modifiée par la présence d'une charge étrangère et pondérée par la probabilité de présence de cette charge.

Le milieu étudié, l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, a une transition de phase normale – supraconductrice. Le but idéal de la mesure serait l'observation de la variation de densité électronique effective à la température critique.

MASSIDA¹ a calculé la densité positronique (figure 2) à partir d'une densité électronique obtenue de manière itérative. On voit que le positron a tendance à s'annihiler dans les interstices entre les chaînes de CuO. BHARATHI *et al.*² ont calculé la même quantité avec une méthode de superposition des fonctions d'onde électroniques de chaque atome. Ils ne considèrent pas le phénomène de redistribution des charges lorsqu'elles interagissent. Alors que Massida trouve entre les plans de CuO une densité positronique très faible, Bharathi *et al.* montrent que les positrons s'y annihilent autant qu'entre les chaînes. Mais ils ne tiennent pas compte du fait que l'Y se trouvant entre ces plans est un ion très positif (3^+). Il semble que la méthode de Massida soit plus fiable.

JEAN *et al.*³ ont calculé selon le principe utilisé par Bharathi *et al.* la modification de la distribution positronique avant et après substitution du cuivre des chaînes ou des plans par des atomes de zinc. D'après ces calculs, la densité positronique s'amenuise alors entre les chaînes au profit de l'espace inter-plan. Ainsi, la concentration croissante du dopant permettait un déplacement progressif du lieu d'annihilation. On ne considère pas la substitution des atomes d'Y ou de Ba: les mélanges sont dosés de manière à ce que les atomes de Zn ne substituent que ceux de Cu.

1.2 *Modèle à plusieurs états.*

Le positron peut former avec un électron un état lié singulet ou triplet dit para- ou orthopositronium (description de WEST⁴). Dans le premier cas, le temps de vie de la paire

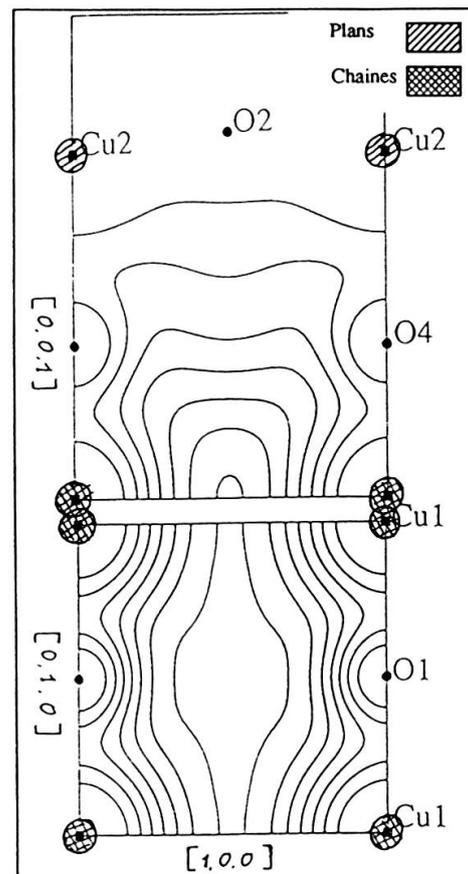


Figure 2. Calcul de densité positronique dans l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.1}$.

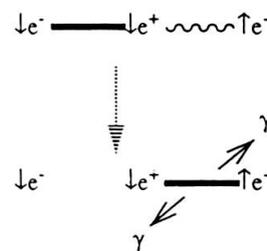


Figure 3. Principe du "pick-off".

— état lié
 ~~~~~ capture d'un électron libre.

approche 125 psec, s'annihilant en deux  $\gamma$ . Dans le deuxième, il vaut 140 nsec, et la paire s'annihile en trois  $\gamma$ . Ce temps de vie est fortement diminué par le phénomène de «pick-off» illustré figure 3. Un électron libre de spin opposé à celui du positron vient former avec lui un parapositronium se désintégrant par la voie classique. Ceci abaisse le temps de vie à 2 nsec.

Le positron est piégé par un défaut dans un de ces états liés. Sur la figure 4 se trouvent les calculs des temps de vie du positron dans la matrice cristalline du matériau et dans les pièges formés par des lacunes. Les résultats de BARBIELLINI *et al.*<sup>6</sup> sont obtenus à partir d'une densité électronique calculée de manière itérative et un facteur de correction  $\gamma$  du type Jarlborg & Singh. JENSEN *et al.*<sup>5</sup> et BHARATHI *et al.*<sup>2</sup> considèrent des fonctions d'onde électroniques décrites au paragraphe précédent, mais n'utilisent pas la même répartition, pour le facteur  $\gamma$ , entre les électrons de valence et ceux de cœur, d'où leurs résultats différents. Les lacunes dans lesquelles le positron vit le moins longtemps sont celles d'O, puis viennent celles du Cu des plans, des chaînes, celles d'Y et enfin de Ba. On voit curieusement que le temps de vie dans la lacune d'O calculé par Bharathi *et al.* est inférieur à celui de la matrice, comme si la densité électronique était plus importante lorsqu'il manque un atome que lorsqu'il y est.

| Type de lacune            |                              | O     | Cu(2) | Cu(1) | Y   | Ba  | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> |
|---------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-----|-----|-------------------------------------------------|
| Temps<br>de vie<br>(psec) | Barbiellini ( <sup>6</sup> ) | 162 * |       |       |     |     | 139                                             |
|                           | Jensen ( <sup>5</sup> )      | 170   | 182   | 207   | 206 | 263 | 159                                             |
|                           | Bharathi ( <sup>2</sup> )    | 168   |       |       |     |     | 190                                             |

Figure 4. Temps de vie comparés pour des lacunes et pour la matrice de l'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

La présence de lacunes introduit des temps de vie autres que le temps de vie matriciel. Pour un spectre avec plusieurs composantes, le temps de vie moyen des positrons est  $\bar{\tau} = \sum I_j \tau_j$ , centre de masse du spectre,  $I_j$  sont les intensités relatives.

On introduit le modèle à plusieurs états qui suit<sup>4</sup>. On suppose que:

– les temps de vie dans la matrice du matériau  $\tau_m = \lambda_m^{-1}$  et dans une lacune  $j \geq 2$ ,  $\tau_j = \lambda_j^{-1}$  sont fixes,

– les  $n_0$  positrons présents au temps  $t=0$  sont tous dans un état délocalisé (onde de Bloch),

– un positron peut être piégé dans une lacune  $j$  avec un taux de piégeage  $\kappa_j$ ,

– le dépiégeage est nul, c'est-à-dire qu'un positron pris dans un piège  $y$  meurt.

Alors,  $n_m$  et  $n_j$ , nombre de positrons dans la matrice ou le piège  $j$ , sont solutions de

$$\frac{d}{dt} n_m(t) = -\lambda_m n_m(t) - \sum_k \kappa_k n_m(t) \text{ et de } \frac{d}{dt} n_j(t) = -\lambda_j n_j(t) + \kappa_j n_m(t).$$

\* Dans ce cas, la lacune d'oxygène est périodique sur tout le réseau. Il s'agit en quelque sorte de l'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> sous forme orthorhombique.

Après intégration, on a:

$$n_m(t) = n_0 e^{-(\lambda_m + \sum_k \kappa_k)t} \quad \text{et} \quad n_j(t) = \frac{n_0 \kappa_j}{\lambda_m - \lambda_j + \sum_k \kappa_k} \left( e^{-\lambda_j t} - e^{-(\lambda_m + \sum_k \kappa_k)t} \right)$$

Le nombre de positrons toujours vivants au temps t:

$$n(t) = n_m(t) + \sum_{j \geq 2} n_j(t) = n_0 \left( I_1 e^{-\lambda_1 t} + \sum_{j \geq 2} I_j e^{-\lambda_j t} \right)$$

$$\text{où } I_j = \frac{\kappa_j}{\lambda_m - \lambda_j + \sum_k \kappa_k}, \quad I_1 = 1 - \sum_j I_j \quad \text{et} \quad \lambda_1 = \lambda_m + \sum_k \kappa_k.$$

S'il n'existe qu'un seul type de piège,  $I_2 = \frac{\kappa_2}{\lambda_m - \lambda_2 + \kappa_2}$  d'où  $I_1 \kappa_2 = I_2 (\lambda_m - \lambda_2)$ . Comme

$I_1 \lambda_m = I_1 \lambda_1 - I_1 \kappa_2$ , le taux d'annihilation matriciel  $\lambda_m = \lambda_m (I_1 + I_2) = I_1 \lambda_1 + I_2 \lambda_2$ , ou

le temps de vie matriciel  $\tau_m = \left( \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1}$ . On remarque qu'un piégeage important

donne une valeur de  $\tau_1$  telle que la valeur de  $\tau_m$  est par la suite difficilement estimable, et une trop petite valeur de  $\tau_1$  peut rendre le résultat de l'analyse d'un spectre instable. Ceci explique que l'efficacité propre aux mesures de temps de vie réside essentiellement dans l'observation de défauts.

### 1.3 Composition d'un spectre et déconvolution

a) Composition.

Un spectre de temps de vie est théoriquement une somme d'exponentielles convoluées avec la fonction de résolution de l'appareil de mesure, à laquelle est ajouté un bruit de fond constant, et enregistrée dans n canaux<sup>7</sup>. Ce bruit de fond est dû à des coïncidences fortuites, provenant par exemple de la présence simultanée de deux positrons dans le matériau.

On appelle  $N(t) = \sum_j I_j \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right)$  (pour  $t > 0$ ) la somme de ces exponentielles décroissantes.

La fonction de résolution supposée gaussienne, est de la forme:

$$R(t) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{t-t_0}{\sigma} \right)^2}$$

où  $\sigma = \frac{\text{FWHM}}{\sqrt{2 \ln 2}}$  avec FWHM, sa largeur à mi-hauteur.

Le bruit de fond par unité de temps B ajouté au spectre N convolué avec cette fonction de résolution donne le spectre théorique f:

$$f(t) = (N \bullet R)(t) + B = \int N(t') R(t-t') dt' + B$$

Chaque canal  $i$  accueille les coups compris entre le temps  $t_i = c_i$  et  $t_{i+1} = t_i + c$  ( $c$  est l'intervalle de temps par canal). La convolution associée à la discrétisation, ajoutée au bruit de fond constant donne alors une répartition dans le canal  $i$  du type:

$$f_i = (N \bullet R)_i + Bc \quad \text{où} \quad (N \bullet R)_i = \int_{t_i}^{t_{i+1}} (N \bullet R)(t) dt .$$

La quantité convoluée  $N \bullet R$  peut s'écrire pour chaque composante de temps de vie sous la forme d'un produit d'une partie linéaire et d'une autre non linéaire, convolution de la gaussienne et de l'exponentielle:

$$(N \bullet R)_i = \sum_j \alpha_j u_{i,j}(\beta) \quad \text{où}$$

- $\alpha_j = \frac{I_j}{2\lambda_j}$  sont les constantes d'intensité qui, normalisées, sont égales aux nombres de coups relatifs pour chacune des  $k_0$  constantes de désintégration  $\beta_j$ ,
- $\beta_{k_0} = t_0$ , l'origine du temps,
- $\beta = (\beta_j, j=1..k_0)$ ,  $k_0 = k_0 + 1$ , est le vecteur "paramètres non linéaires" à ajuster,
- $u_{i,j} = Y_{i,j} - Y_{i+1,j} - \text{erf}\left(\frac{t_i - t_0}{\sigma}\right) + \text{erf}\left(\frac{t_{i+1} - t_0}{\sigma}\right)$  est le résultat de la convolution pour chaque temps de vie et chaque canal,
- $Y_{i,j} = \exp\left(-\lambda_j \left(t_i - t_0 - \frac{1}{4} \lambda_j \sigma^2\right)\right) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{1}{2} \lambda_j \sigma - \frac{t_i - t_0}{\sigma}\right)\right)$ , et
- $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$

Afin que le bruit de fond ajouté soit de la même forme, on définit:

- $\alpha_{k_0} = Bc$ , et  $u_{i, k_0} = 1$ .

#### b) Déconvolution.

Posfit, développé par KIRKEGAARD *et al.*<sup>8</sup>, est le programme de base de calcul de temps de vie. Il permet l'ajustement sur une courbe expérimentale du modèle théorique vu ci-avant. Soient  $y_i$  le nombre de coups mesurés dans le canal  $i$  avec une statistique supposée de Poisson.

On définit  $\phi = \sum_i \frac{(y_i - f_i)^2}{w_i}$ , la somme du carré des écarts  $f_i - y_i$  pondérée par les poids

statistiques  $w_i = \sigma_i^{-2}$ , où  $\sigma_i$  sont les écarts standards pour chaque canal. Afin d'alléger la notation, ce poids est sous-entendu dès qu'une somme sur les canaux est effectuée. Les  $\sigma_i$  sont inconnus, mais dans le cas où le nombre de coups par canal excède dix, on considère que la statistique se rapproche d'une gaussienne, alors  $w_i = y_i^{-1}$ , ou  $w_i = f_i^{-1}$

lorsque les  $f_i$  sont connus. La variance  $V = \phi/n$  a été choisie comme critère de l'efficacité de l'ajustement.

Par méthode variationnelle, on cherche de manière itérative le minimum de  $\phi$ . On dispose de deux types de convergence:

type gradient 
$$\delta\beta_j = \sum_i (y_i - f_i) \frac{\partial f_i}{\partial \beta_j}$$

type Gauss-Newton 
$$\sum_i \left( \sum_{j_1} \frac{\partial f_i}{\partial \beta_{j_1}} \delta\beta_{j_1} \right) \frac{\partial f_i}{\partial \beta_j} = \sum_i (f_i - y_i) \frac{\partial f_i}{\partial \beta_j}$$

La recherche dans le premier cas s'effectue dans la direction opposée au gradient de  $\phi$ . Dans le deuxième cas, la fonction est développée en série de Taylor dont l'approximation linéaire propose un minimum. La première méthode est sûre, mais pas très rapide. La deuxième n'est efficace que lorsque le développement est valable, c'est-à-dire dans le voisinage du minimum.

L'algorithme se divise comme suit (voir figure 5):

1. On calcule les  $u_{i,j}$  à partir de  $\beta$  donné par l'utilisateur. En vue du point 5., on calcule  $\frac{\partial u_{i,j}}{\partial \beta_j}$ .

2.  $\alpha_j$  sont calculés tels que  $\sum_i u_{i,j} \left( \sum_{j_1} \alpha_{j_1} u_{i,j_1} \right) = \sum_i u_{i,j} y_i$

3.  $f_i$  est calculée puis  $\phi$ .

4. En vue du point 5., on calcule  $\frac{\partial \alpha_{j_1}}{\partial \beta_{j_1}}$  en utilisant  $\frac{\partial}{\partial \beta_{j_1}} \sum_i u_{i,j} (y_i - f_i) = 0$ .

5. On calcule  $\frac{\partial f_i}{\partial \beta_j} = \sum_{j_1} \left( \frac{\partial \alpha_{j_1}}{\partial \beta_j} u_{i,j_1} + \alpha_{j_1} \frac{\partial u_{i,j_1}}{\partial \beta_j} \right)$ .

6.  $\delta\beta$  est calculé avec les deux types de convergence présents dans le même calcul:

$$\left( (1 - \kappa) \sum_{i,j_1} \frac{\partial f_i}{\partial \beta_j} \frac{\partial f_i}{\partial \beta_{j_1}} + \kappa \delta_{j,j_1} \right) \delta\beta_{j_1} = \sum_i (f_i - y_i) \frac{\partial f_i}{\partial \beta_j}$$

L'option pour l'un ou l'autre est déterminée par le facteur  $\kappa$  (Gauss-Newton pour un  $\kappa$  petit, gradient pour un  $\kappa$  grand) qui est modifié en cours de programme suivant le comportement de  $\phi$ :

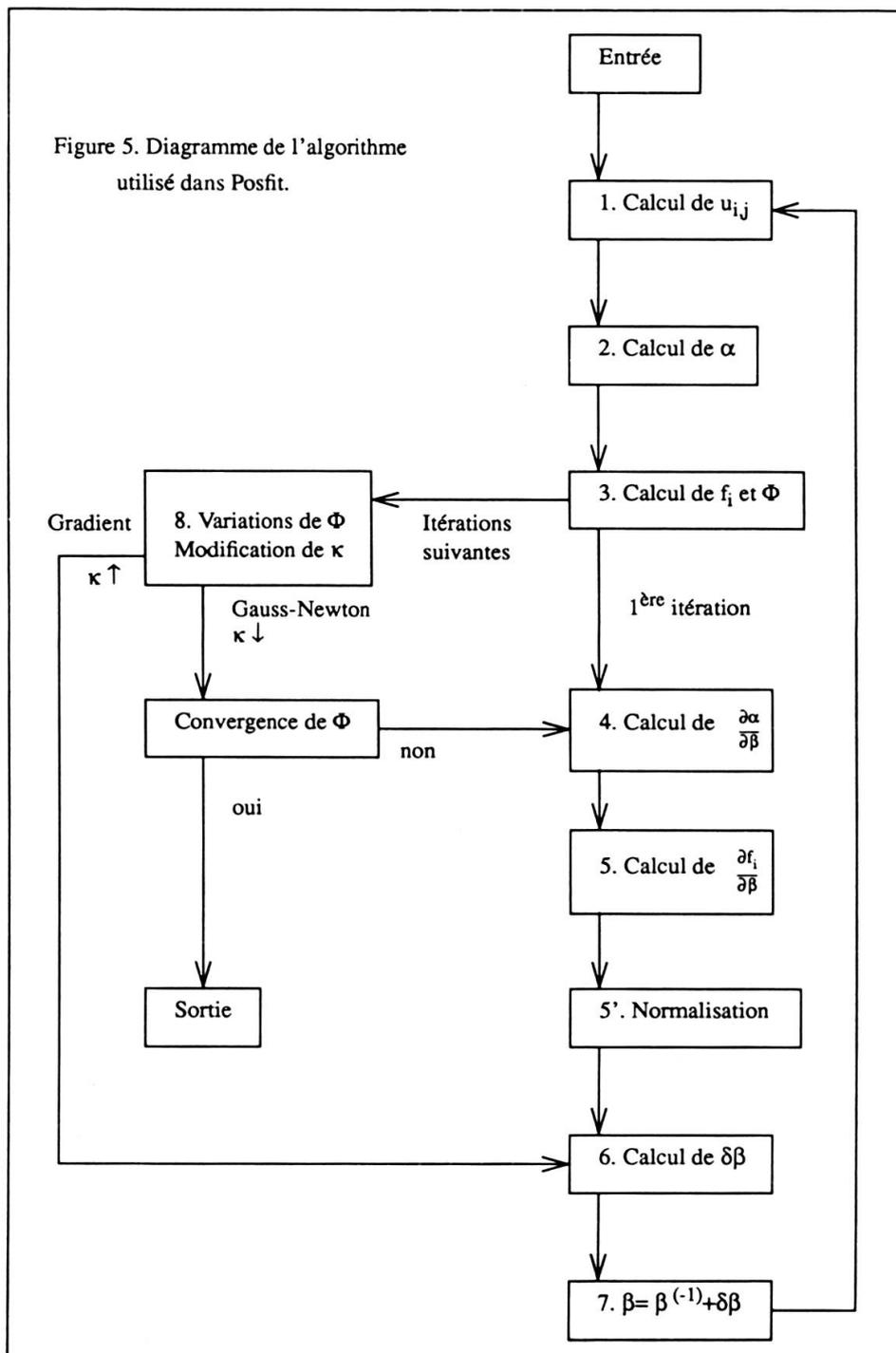
Si  $\phi_{it} > \phi_{it-1}$ ,  $\kappa$  augmente et la convergence devient de type gradient.

Si  $\phi_{it} \leq \phi_{it-1}$ ,  $\kappa$  diminue et la convergence devient de type Gauss-Newton.

(it est le compteur d'itérations).

7. Le  $\beta$  donné par l'utilisateur est remplacé par  $\beta + \delta\beta$  où  $\delta\beta = (\delta\beta_j, j=1..k_\beta)$ .

Les calculs de dérivées dans les points 1. et 4. ainsi que ceux des coefficients des points 2. et 5. sont effectués par l'inversion d'une matrice symétrique. En cas de matrice non



inversible, le calcul est arrêté et l'utilisateur en est averti. Si par ailleurs on trouve un  $j$  tel que  $\delta\beta_j$  est plus grand que  $\beta_j$ , cette dernière valeur est conservée pour l'itération suivante. Ce cas est indiqué par l'expression "changement de signe" (ou "sign excursion").

Une matrice de dispersion  $D$  des variables  $b_j$  où  $b = (\alpha_j, \beta_j, j=1..k_\alpha, j'=1..k_\beta)$  est définie à partir de la matrice Hessienne de  $\phi$  qui est de la forme

$$H_{j,j'}^{\phi} = \sum_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial b_j} \frac{\partial f_i}{\partial b_{j'}} - (y_i - f_i) \frac{\partial^2 f_i}{\partial b_j \partial b_{j'}} \right)$$

et dont le deuxième terme est négligeable pour un modèle idéal où  $\sum_i f_i - y_i \approx 0$ .

Alors  $D = \left( \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial b_j} \frac{\partial f_i}{\partial b_{j'}} \right)^{-1}$ , et  $\sigma_{b_j} = D_{j,j} \cdot \sigma_b$  donne la stabilité de l'ajustement autour du minimum de  $\phi$  pour chaque paramètre.

## 2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

### 2.1 Principe de la mesure

Les positrons sont produits lors de la désintégration du noyau de certains radioéléments. Le spectre d'émission en est continu. L'élément radioactif est choisi tel que, simultanément à chaque positron, un photon soit émis. Sa réception constitue le signal de la "naissance" du positron. L'annihilation  $e^+e^-$  produit une paire de  $\gamma$ . La détection de l'un d'eux constitue le signal de la "mort" du positron. Deux scintillateurs, chacun jumelé avec un photomultiplicateur, transforment l'énergie des photons détectés en signal électrique. Ceux-ci sont sélectionnés en fonction de leur énergie. Celle caractérisant une "naissance" pour la voie enclenchement et une "mort" pour la voie déclenchement

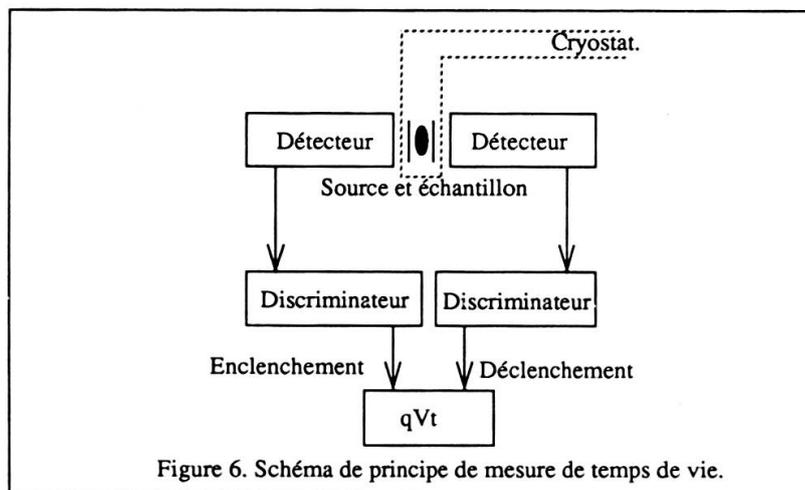


Figure 6. Schéma de principe de mesure de temps de vie.

doivent être distinctes. Le "qVt" est un analyseur multicanal contenant 1024 canaux, chacun comptant le nombre d'événements dont la caractéristique  $C$  est comprise dans l'intervalle  $[C_i ; C_i + \Delta C]$ . Cette caractéristique peut être au choix la charge ( $q$ ), la tension ( $V$ ) du signal entrant dans la voie enclenchement -la voie déclenchement sert alors d'impulsion autorisant le comptage-, ou le temps ( $t$ ) qui sépare l'arrivée du signal enclenchement de celle du signal déclenchement. Ce temps correspond au temps de vie du positron dans le matériau. Le qVt commuté en mode  $t$ , la donnée de l'ensemble des canaux constitue un spectre de temps de vie.

## 2.2 Production de positrons et détection des photons

### a) La source

L'isotope  $^{22}\text{Na}$  utilisé se désintègre dans neuf cas sur dix dans la voie indiquée sur la figure 7; les désintégrations restantes se font par capture électronique et ne produisent pas de positrons. Il a une demi-vie de 2.7 années, assez longue pour ne pas avoir à changer de source trop souvent.

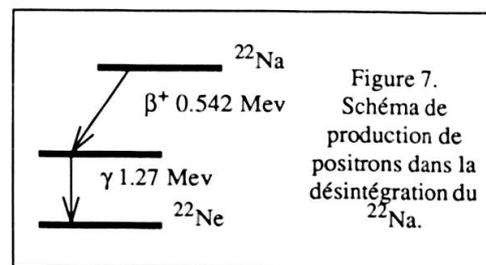


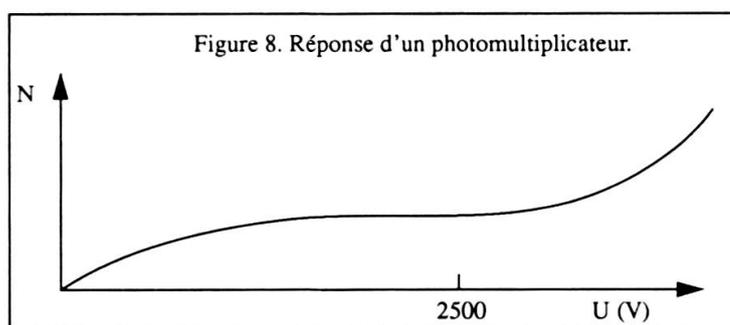
Figure 7.  
Schéma de production de positrons dans la désintégration du  $^{22}\text{Na}$ .

Les sources utilisées sont fabriquées au laboratoire à partir d'une solution de chlorure de sodium de forte activité ( $1\text{mCu.ml}^{-1}$ ). On évite la désintégration de positrons dans son propre volume en la faisant la plus petite possible. Prélevée à l'aide d'une seringue, la solution est déposée goutte par goutte sur une feuille de métal très fine ( $0.75\ \mu\text{m}$ ). Chacune d'elle est séchée aux infra-rouges. La feuille est ensuite pliée et coupée. Leur activité est assez faible pour considérer qu'un seul positron à la fois pénètre dans l'échantillon.

L'impédance d'un milieu dans lequel se déplace un positron est proportionnelle à son numéro atomique moyen. L'enveloppe de la source est en aluminium de numéro atomique 13. Afin qu'à l'interface entre l'échantillon et la source il ne soit pas réfléchi, il vaudrait mieux employer le nickel de numéro atomique 28, pas trop différent de celui de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (22.5).

### b) Les détecteurs

Ce sont des scintillateurs plastiques d'un temps de relaxation voisin de 2psec, jumelés avec des photomultiplicateurs (pm) alimentés d'une tension de 2300 V pour le canal enclenchement et 2400 V pour le canal déclenchement. Ce choix a été guidé par le comportement de la courbe caractéristique des photomultiplicateurs indiquant le nombre



total de coups enregistrés dans le  $qVt$  dans une configuration donnée en fonction de la tension d'alimentation (voir figure 8). Une trop faible tension empêche la détection des signaux d'une faible amplitude; une tension excessive provoque des avalanches, et donc

l'observation de phénomènes étranges à ceux qui nous intéressent. En revanche, une variation de tension sur le plateau n'engendre qu'un faible changement du nombre de coups mesurés.

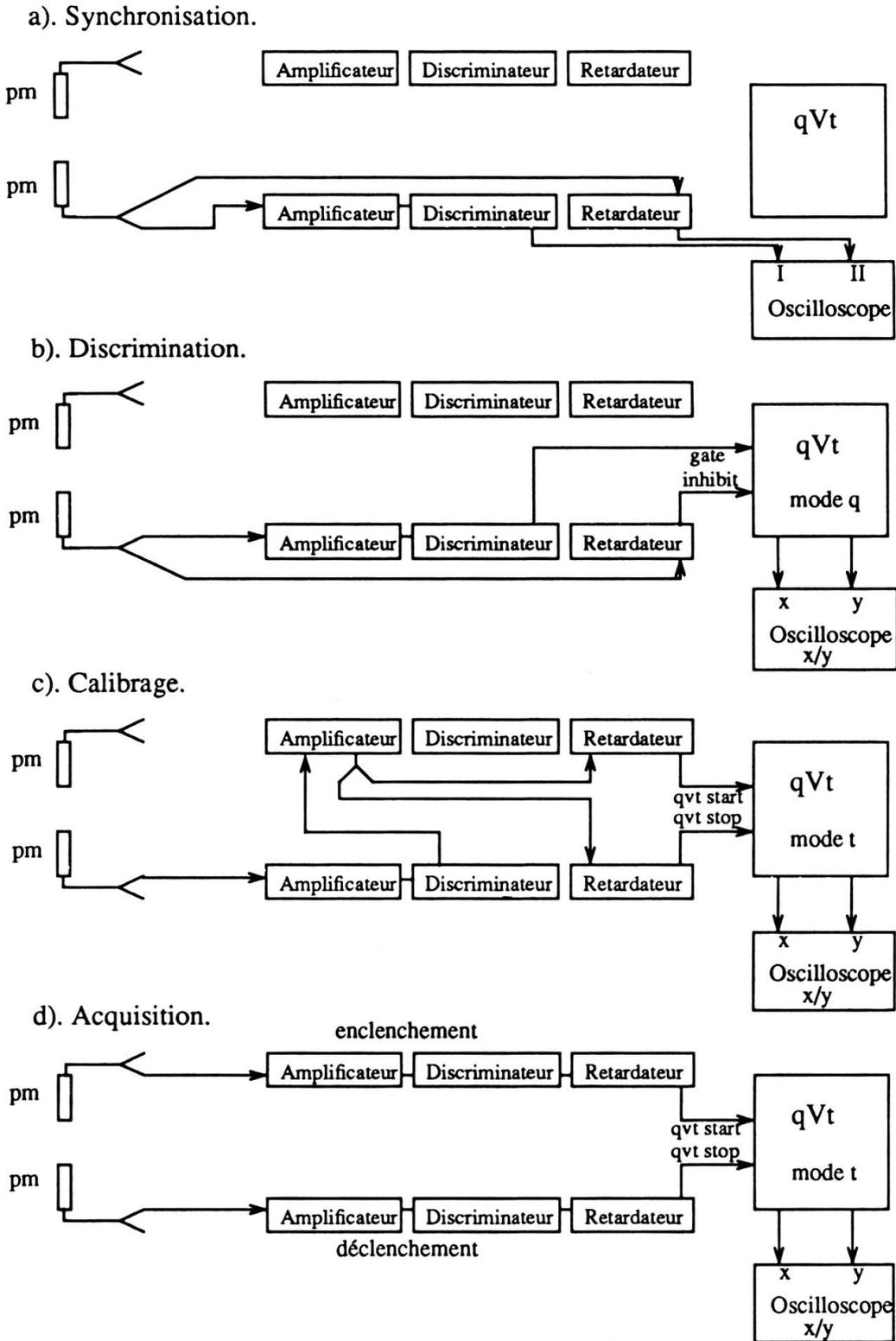


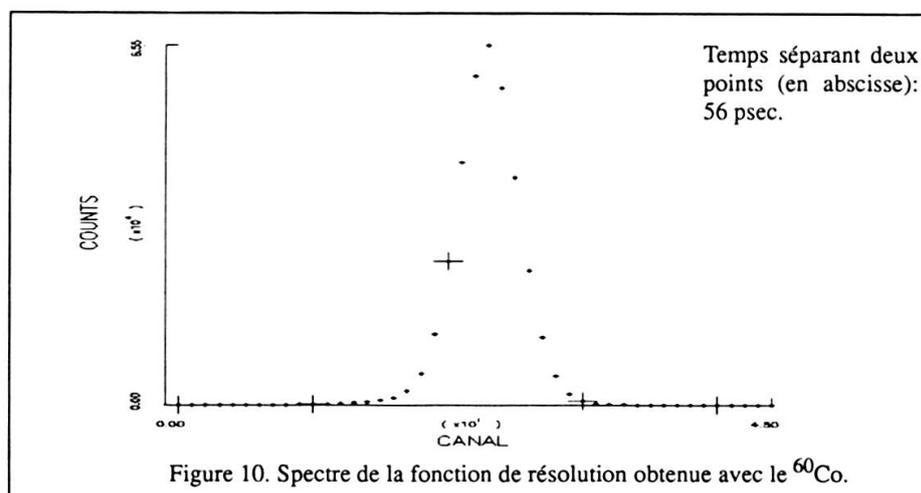
Figure 9. Connexions pour le calibrage de la voie déclenchement et l'acquisition.

### 2.3 L'électronique

Le réglage des fenêtres de sélection en énergie des discriminateurs se fait en deux étapes. La figure 9 (a, b et c) illustre les connexions pour le réglage de la voie déclenchement. Il faut bien entendu effectuer un travail analogue sur l'autre voie. En premier les signaux doivent être synchronisés à la sortie du discriminateur et du retardateur (environ 40 nsec) avec les signaux I et II de l'oscilloscope en surimpression (figure 9 a). Le signal brut doit être inclus dans le signal carré sortant du discriminateur. Puis le qVt commuté en mode q (b) enregistre un spectre en charge (c'est-à-dire en énergie des photons). Un discriminateur transforme en signal carré toute impulsion électrique dont la tension est incluse dans sa "fenêtre", c'est-à-dire entre un maximum et un minimum qu'on peut lui imposer avec deux molettes de réglage. Le discriminateur de la voie enclenchement doit sélectionner les signaux d'une énergie de l'ordre de 1.27 MeV, et celui de la voie déclenchement, autour de 511 keV. Une tolérance est acceptée dans cette discrimination, vu que les photons, avant d'être détectés, peuvent subir des pertes d'énergie par diffusion Compton. La fenêtre de chaque discriminateur est disposée afin d'obtenir un spectre avant et après la discrimination comparable à ce que montre la figure 11. Une sélection très restrictive augmente le temps de mesure et la résolution. Inversement, l'origine du photon n'est plus discernable si les deux fenêtres se superposent.

Avec la configuration c), le qVt commuté en mode t, le dispositif est prêt à être calibré en temps, le retardateur stop d'abord synchronisé, puis décalé de 32 nsec. Dans le programme d'analyse, le temps par canal est défini comme le quotient de ces 32 nsec et du nombre de canaux les séparant.

Le branchement indiqué en d) est opérationnel pour la mesure du temps de vie. Il est conseillé de retarder d'environ 8 nsec l'arrivée du signal arrêt afin de conserver les temps qui auraient été rendus négatifs par la fonction de résolution du dispositif expérimental. On peut mesurer approximativement la largeur à mi-hauteur de celle-ci en mesurant un spectre avec du  $^{60}\text{Co}$  (voir figure 10). Ce n'est pas une mesure de temps de vie positronique, vu que la désintégration de ce composé ne donne que deux  $\gamma$  simultanés d'une énergie proche de 1,3 MeV. Celle-ci donne une idée du paramètre à entrer dans le programme d'analyse de spectre lors de la recherche avec variance minimum. La largeur à mi-hauteur est typiquement de 260 à 280 psec.



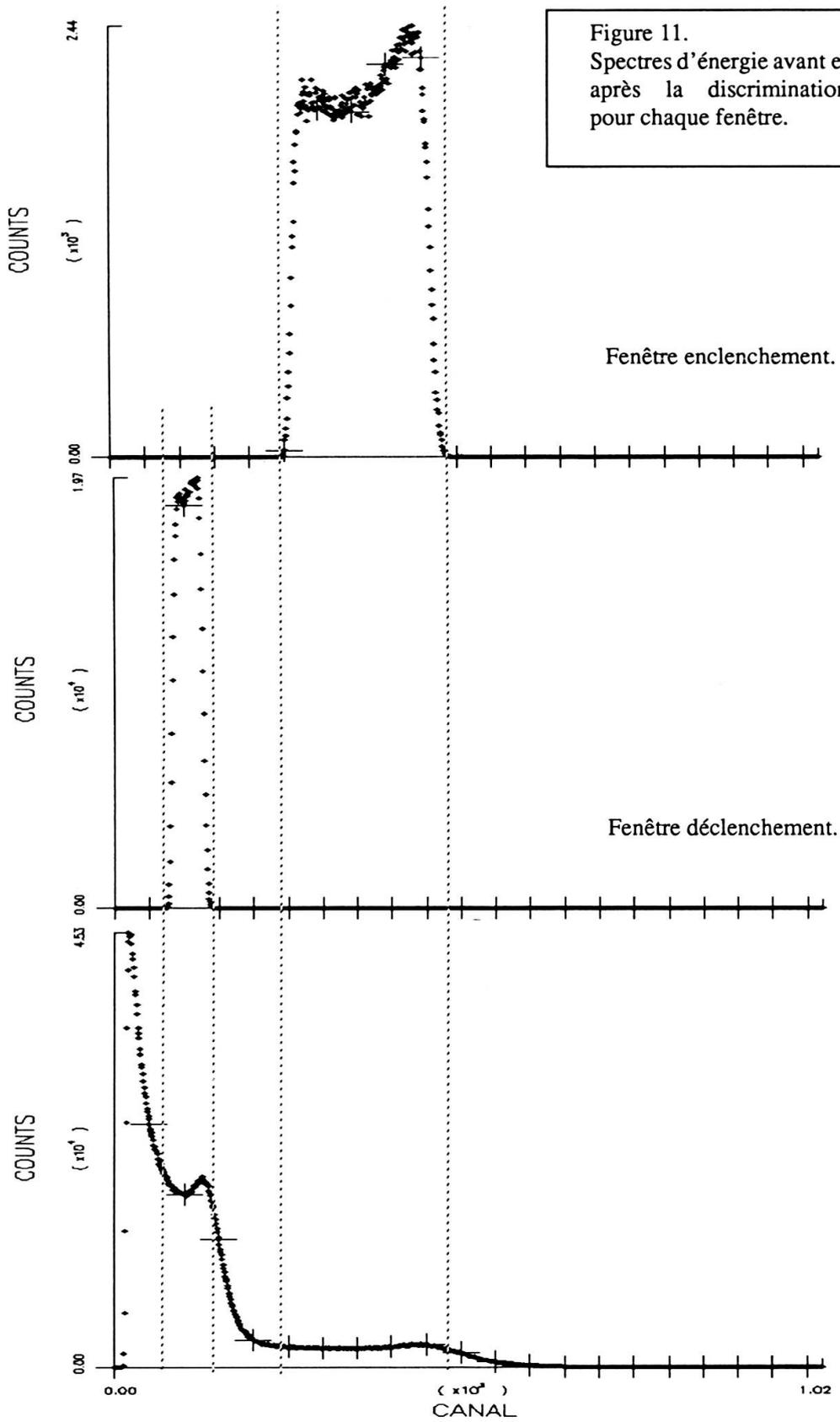
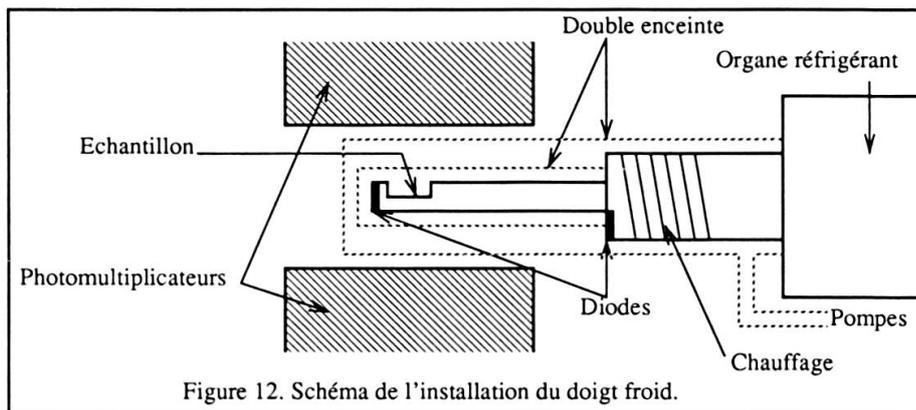


Figure 11.  
Spectres d'énergie avant et après la discrimination pour chaque fenêtre.

#### 2.4 Le cryostat

Le principe de fonctionnement du cryostat est comparable à tout réfrigérateur ménager. Un fluide circule dans un circuit fermé comportant un lieu de détente au contact du volume à refroidir et un lieu de compression d'où il est possible d'évacuer de la chaleur. Le fluide détendu refroidit le volume avec lequel il est en contact. Puis à distance de ce lieu, il est comprimé et la chaleur issue de cette compression est évacuée. A basses températures, l'hélium est le seul fluide utilisable. Notre cryostat, construit par Cryogenics, est monté sur rail. Jumelé avec un compresseur, il permet d'abaisser la température depuis l'ambiante jusqu'à 13 K.

L'organe réfrigérant est prolongé par un doigt froid (figure 12) qui a été conçu le plus fin possible afin de conserver maximum l'angle solide couvert par les détecteurs. Une pompe préliminaire et une pompe turbomoléculaire assurent l'isolation thermique par un vide de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr à température ambiante. L'enceinte interne écran les radiations susceptibles de transférer l'énergie thermique. Deux diodes au silicium permettent la lecture de la température, l'une à proximité des résistances chauffantes, l'autre près de l'échantillon.



Un contrôleur de température régule la puissance de chauffage des résistances jusqu'à obtenir, au dixième de Kelvin près, la température de référence qui lui est donnée. Pour rendre l'acquisition de spectres en fonction de la température automatique, il a pu être programmé, car il obéit aux commandes qui lui sont adressées par voie GPIB. A une question, le contrôleur répond par une série de caractères dont le format est indiqué par le constructeur, à condition que la longueur de la commande soit toujours bien spécifiée. En effet, si le programme s'arrête de lire alors que la série de caractères n'a pas été entièrement décodée, l'interface reste bloquée, et toute tentative d'une nouvelle lecture sera sanctionnée d'une erreur et de l'interruption du programme. Afin d'éviter à ce dernier d'avoir à prévoir toutes les réponses possibles, le contrôleur émet les caractères CR,LF à la fin de chaque série, et la lecture est arrêtée dès qu'ils sont reconnus.

### 3. ECHANTILLONS

#### 3.1 Production

Les échantillons confectionnés sont des céramiques d'  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dont les atomes de cuivre sont en partie remplacés par du zinc. Ils sont produits à partir de poudres de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$ . L'équation chimique pour l'obtention du composé voulu est:



Ces poudres, pesées et mélangées dans les proportions stoechiométriques, subissent un ou deux fritages à  $900^\circ\text{C}$ , puis sont broyées, comprimées, et frites à nouveau à une température variable suivant les séries de production.

Cinq séries d'échantillons ont été produites, nommés de A à E. Avant la compression, A, B et E sont frites une fois pendant 15 heures à atmosphère ambiante. C et D le sont deux fois d'abord pendant 48 heures, puis pendant 36 heures après avoir été remélangées, le tout sous flux d' $\text{O}_2$ .

Le frittage après compression a lieu sous flux d' $\text{O}_2$  pendant 24 heures pour A,B et E et pendant 48 heures pour C et D. Sur la figure 13 se trouvent les différentes températures de ce dernier frittage, ainsi que les concentrations de zinc par rapport au cuivre des échantillons produits dans chaque série.

| Concentration en Zn: x | 0 | 0.008 | 0.025 | 0.04 | 0.07 |
|------------------------|---|-------|-------|------|------|
| Température maximale   |   |       |       |      |      |
| 900°C (A)              |   |       |       |      |      |
| 930°C (B)              |   |       |       |      |      |
| 940°C (C)              |   |       |       |      |      |
| 960°C (D)              |   |       |       |      |      |
| ≈980°C (E)             |   |       |       |      |      |

Figure 13. Température de traitement final pour les échantillons différemment dopés. Les zones hachurées correspondent aux échantillons produits.

Les comprimés obtenus sont découpés en tranches de deux millimètres d'épaisseur. Une de ces tranches est broyée, la poudre qui en est issue est déposée sur un ruban adhésif double face fixé sur une plaque de verre, sur laquelle des rayons X sont diffractés. Un morceau d'environ un gramme est réservé à la mesure de susceptibilité ac. Une autre tranche est fixée sur un support de résine, polie en surface pour l'observation au microscope à lumière polarisée, puis recouverte d'une couche atomique d'argent pour l'analyse avec la microsonde.

Un monocristal a été fourni par E. Walker et W. Sadowski.

### 3.2 Analyse au microscope optique

L'observation au microscope à lumière polarisée met en évidence la structure générale des céramiques.

La première observation remarquable est leur porosité très importante. Les grains reconnus comme de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sont de taille assez différente en fonction de la température de frittage ou de la concentration en Zn. De manière générale, ils sont plus grands pour les hautes températures à même concentration et pour les faibles concentrations à même température. On trouve dans les cas extrêmes des grains de  $200 \times 50 \mu\text{m}^2$  dans l'échantillon pur fritté à  $980^\circ\text{C}$ , d'autres de  $50 \times 15 \mu\text{m}^2$  dans l'échantillon avec 7% de zinc fritté à  $930^\circ\text{C}$ .

Les composés frités à 940, 960 et  $980^\circ\text{C}$  contiennent tous des grains de CuO facilement reconnaissables. On trouve quelques grains différemment colorés sans mâcles qui pourraient être une phase parasite. Une phase indésirable supplémentaire a été trouvée dans les séries C et D. Vu sa forme irrégulière, elle pourrait venir de la solidification d'une phase liquide d'origine encore inconnue.

Les mâcles des grains des échantillons E pur et avec 0.8% de zinc sont très apparents. Les composés à 2.5, 4 et 7% de zinc de la série E présentent deux structures distinctes. L'une formant la surface ont ces grains mâclés et enrobés de matériau ayant probablement fondu. L'autre, dans le volume, est faite de grains allongés non mâclés. Il existe, dispersés, quelques grains mâclés dans les autres céramiques.

La présence de phase verte est de plus en plus grande à mesure que la température de frittage ou que la concentration du dopage croissent. Paradoxalement, les grains des céramiques des séries C et D sont petits, conséquence de la faible température, mais celles-ci contiennent une grande quantité de phase verte, preuve d'une température élevée. La cause en reste inconnue.

Ces observations montrent que la température du dernier frittage idéale n'est pas la même pour tous les taux de dopage. La présence probable d'un point eutectique dans le diagramme de phase Zn/Cu provoque la fusion à une température inférieure pour une concentration en zinc supérieure. A l'inverse, une température trop faible ne suffit pas pour obtenir un frittage suffisant, donc des grains de taille acceptable. Les conditions de préparation des séries C et D ont été prévues pour satisfaire ces exigences. Leur échec reste une énigme. Le temps de vie positronique des échantillons frités à  $900^\circ\text{C}$  ne peut pas être mesuré, car leurs grains sont trop petits. Ils ont été utilisés pour des mesures de thermogravimétrie.

### 3.3 Analyse des résultats de diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X donnent une probabilité de trouver certaines phases dans le matériau étudié. Un programme analyse les spectres d'intensité des rayons diffractés en les comparant avec des spectres de référence de cristaux composés des éléments Y, O, Ba, Cu et Zn. Les phases suivantes ont été identifiées:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$ , qui sont orthorhombiques,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , qui est tétra-

gonale,  $Y_2BaCuO_5$ , phase verte semiconductrice, et  $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ . Il existe deux types de phase  $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ . L'un est orthorhombique, l'autre, tétragonal. Il faut donc interpréter prudemment les données concernant cette phase. Il est d'ailleurs admis que la concentration d'O dans l' $YBa_2Cu_3O_y$  ne peut dépasser 7. On ne sait pas exactement ce que représente le x de  $9-x$ .

Les concentrations d'oxygène indiquées dans les composés  $YBa_2Cu_3O_y$  ne définissent pas précisément des phases séparées par une concentration critique. Au contraire, on y trouve toutes les configurations permises qui varient continuellement. La présence de chacune de ces concentrations montre l'inhomogénéité de la concentration d'O dans les grains. Le spectre de l' $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  ressemble beaucoup à celui de l' $YBa_2Cu_3O_7$ . Celui de l' $YBa_2Cu_3O_{6.56}$  est intermédiaire entre  $YBa_2Cu_3O_7$  et  $YBa_2Cu_3O_6$ .

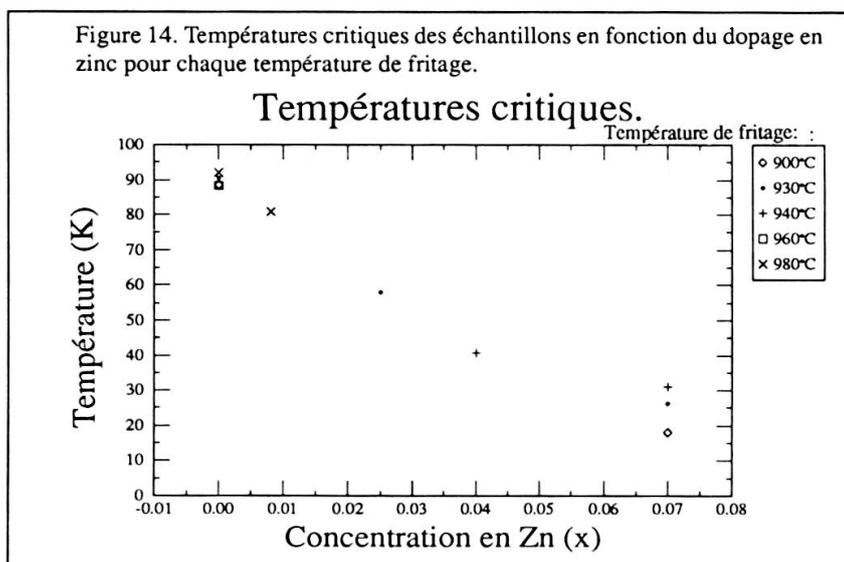
Alors que, d'après les mesures précédentes, la qualité des échantillons paraît être médiocre, les résultats des diffractions de poudres sont rassurants, mise à part la phase verte apparemment majoritaire du 7% frité à  $980^\circ C$  (on n'en voit que des reflets au microscope polarisé).

On trouve quelques éléments parasites contenant du zinc dans les échantillons des séries C et D, et en faible quantité pour les composés dopés à 2.5 et 7% à  $900^\circ C$ , le pur et 2.5% de zinc à  $930^\circ C$ . Ceci indique que le zinc n'a pas complètement intégré la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Il n'y a d'oxyde de cuivre en quantité significative que dans le 7% à  $900^\circ C$  et en quantité non négligeable dans les séries C et D. Pourtant, on en voit au microscope surtout dans la série E, et des traces dans tous les autres échantillons. Ceci montre avec quelle prudence il faut considérer ces résultats.

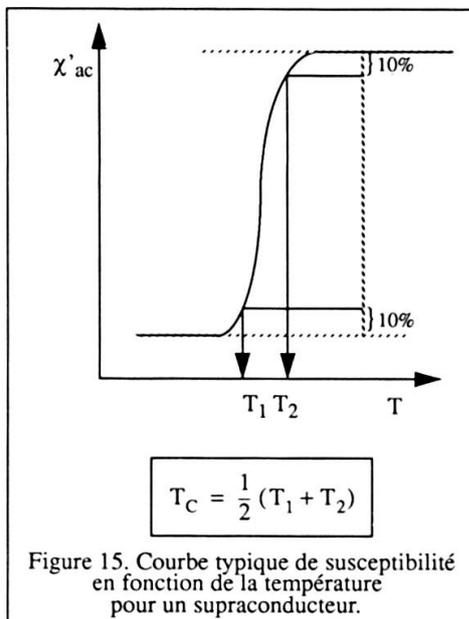
### 3.4 Analyse de la susceptibilité

La température critique de ces supraconducteurs est mesurée par susceptibilité complexe  $\chi$  dans un champ magnétique alternatif. La partie réelle  $\chi'$  de  $\chi$  baisse lorsque le matériau devient diamagnétique. Cette mesure ne permet pas de donner des informations



sur la quantité de matière qui est supraconductrice, mais renseigne sur la qualité de la transition et éventuellement sur la présence de différentes phases supraconductrices si elles ont des températures critiques différentes. La température critique en fonction du dopage et de la température de frittage maximale (figure 14) est calculée d'après la courbe de la partie réelle de la réponse de la susceptibilité (voir figure 15). La largeur de la transition est définie par  $T_2 - T_1$ .

La température critique diminue lorsque la concentration en Zn augmente, et on suppose par extrapolation que la phase supraconductrice disparaît lorsque le dopage devient trop important. Ces variations permettront de voir s'il existe un changement de temps de vie à la transition de phase. De plus, la transition se produit à une température plus élevée pour un frittage plus important, ce qui est visible pour les échantillons à 7% de zinc et une température de frittage de 900, 930 et 940°C.



Les largeurs de transition sont de l'ordre de 2 K pour les échantillons purs et dopés à 0.8%, de l'ordre de 8 K pour ceux contenant 2.5 et 7% de zinc des séries A et B, et de 30 K pour le plus dopé fritté à 940°C. Le zinc se répartit de moins en moins uniformément dans les différents grains quand sa concentration croît, mais avec de grandes différences suivant le mode de préparation des céramiques.

Les échantillons dopés frittés avec 2.5, 4 et 7% de zinc à 980°C ont trois températures critiques différentes, montrant leur inhomogénéité. Ils sont formés d'un mélange de phases pure ( $T_c = 91.7$  K) et différemment dopées. On remarque que la majorité de la transition a lieu entre 53 et 55 K. D'après la figure 14, ceci correspond à des grains

contenant entre 2.5 et 3.5% de zinc par atomes de cuivre, si on néglige l'effet de la concentration en oxygène dans la température critique — ce qui n'est pas a priori justifié.

### 3.5 Analyse avec la microsonde

La microsonde permet la mesure à un endroit donné de l'échantillon de la quantité relative de chaque élément en nombre d'atomes ou en masse. La mesure peut être faite au choix avec un pointeur d'une résolution d'un  $\mu\text{m}$  ou sur une fenêtre de taille variable. Seuls les éléments Y, Ba, Cu, Zn peuvent être reconnus. Le spectre d'émission électronique de l'oxygène se superpose avec celui de l'argent, utilisé pour conduire le courant à la surface. Il n'est donc pas possible de le distinguer. Seuls les échantillons pur et avec 0.8 et 7% de zinc frittés à 980°C, et avec 2.5 et 7% de zinc frittés à 930°C ont été sondés. La microsonde identifie des éléments à un ou deux pour cent près.

Une partie de la céramique non dopée de taille 600x400  $\mu\text{m}$  est utilisée pour une analyse globale de la présence des divers composants. Il est étonnant de trouver des traces

de zinc dans un échantillon où il n'en a pas été introduit pendant la synthèse. Ceci est probablement dû à l'erreur faite sur la mesure. Ceci engendre une certaine prudence dans l'analyse de ces résultats.

Le pointeur a sondé des grains de toute sorte dans les échantillons. La moyenne des concentrations de zinc relatives au cuivre des phases reconnues d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  est comparée avec le résultat de l'analyse globale et avec la concentration introduite pendant la synthèse (voir la figure 16). On remarque que celle-ci est, sauf une exception, inférieure à celle qui a été mesurée.

Il apparaît dans ce tableau que l'inhomogénéité de la présence du zinc semble être aussi importante que le laissent croire les mesures de susceptibilité. Il y a en effet d'importantes variations d'un endroit à un autre, même de structures apparemment identiques. On constate que l'oxyde de cuivre est aussi dopé au zinc. Deux grains dans l'échantillon dopé à 7% fritté à  $980^\circ\text{C}$  contiennent 1.83 et 2.18% de zinc. Celui-ci s'est répandu partout.

Figure 16. Comparaison de la concentration en atome de zinc:  
-prévue pour la synthèse.  
-de l'analyse globale  
-de la moyenne de phases  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pointées (1.2.3)

| Type d'éléments                      | Zn(%Cu)       |
|--------------------------------------|---------------|
| Pur ( $980^\circ\text{C}$ )          | 0             |
| Analyse globale.                     | 0.5           |
| Moyenne des phases<br>1.2.3 pointées | $1.7 \pm 1.2$ |
| 0.8% ( $980^\circ\text{C}$ )         | 0.8           |
| Analyse globale.                     | 1.4           |
| Moyenne des phases<br>1.2.3 pointées | $1.5 \pm 0.5$ |
| 2.5% ( $930^\circ\text{C}$ )         | 2.5           |
| Analyse globale.                     | 3.3           |
| Moyenne des phases<br>1.2.3 pointées | $2.3 \pm 1.2$ |
| 7% ( $930^\circ\text{C}$ )           | 7             |
| Analyse globale.                     | 10.3          |
| Moyenne des phases<br>1.2.3 pointées | $7.7 \pm 0.3$ |
| 7% ( $980^\circ\text{C}$ )           | 7             |
| Analyse globale.                     | 5.9           |
| Moyenne des phases<br>1.2.3 pointées | $3.7 \pm 1.1$ |

Enfin, les clichés montrent à nouveau les multiples défauts de ces céramiques: porosité, petitesse des grains, phases parasites. La phase différemment colorée remarquée au microscope semble être du  $\text{BaCuO}_2$  ou du  $\text{BaCu}_2\text{O}_7$ .

En conclusion, la production de céramiques dopées de bonne qualité est beaucoup plus délicate qu'il était supposé tout d'abord.

## 4. RÉSULTATS ET ANALYSE

### 4.1 *Caractéristiques des mesures*

Les spectres des séries B et E ont été mesurés avec une première source d'activité 35  $\mu\text{Ci}$ , calculé d'après le bruit de fond des spectres. Le nombre de coups obtenus pour chaque spectre approche un million et demi. Pour les séries C et D mesurées avec une deuxième source d'activité 4  $\mu\text{Ci}$ , il n'est que d'un demi million pendant un temps nettement plus long. Or la fiabilité de l'ajustement augmente avec le volume total de la mesure<sup>9</sup>. La simulation<sup>10</sup> d'un spectre synthétisé avec deux composantes pouvait être ajusté avec une seule si le nombre de coups était inférieur à un million. Une faible statistique influe sur la matrice de dispersion donnant la stabilité du minimum de  $\phi$  (voir chapitre 1) et engendre des erreurs importantes, en particulier sur les intensités. Par conséquent, celles des temps de vie matriciels et moyens sont très grandes, et atteignent parfois 40 psec. Des mesures de spectres différents d'un même échantillon à la même température ont été enregistrés afin d'observer la fiabilité des résultats. On a rapporté leur moyenne dans les graphes exposés, accompagnée d'une barre d'erreur.

La majorité des analyses ont été faites avec deux composantes et un niveau de signification supérieur à 5%, c'est-à-dire dans notre configuration avec une variance inférieure à 1.16. Il n'y a pas de relation directe entre la variance de l'ajustement et la matrice de dispersion, la première dépendant surtout du décalage du canal zéro au cours de la mesure, la deuxième du temps de mesure et de l'activité de la source. En revanche, la variance diminue quand le nombre de composantes ajustées augmente.

On essaie pour chaque spectre un ajustement à une composante, puis à deux ou à trois si la variance est trop grande. Il a été impossible pour certains spectres d'avoir un ajustement correct. Il a paru néanmoins préférable de les prendre en compte plutôt que de ne pas avoir de valeurs du tout. Pour d'autres, un ajustement à une seule composante a suffi. Ces cas de figure sont spécifiés dans les graphes.

### 4.2 *Variations du temps de vie moyen*

#### a) en fonction du traitement thermique

Les mesures sur les échantillons purs et avec 7% de zinc permettent la comparaison des temps de vie en fonction de la température de frittage pour une même concentration de dopant.

Aucune des courbes de temps de vie moyen des supraconducteurs non dopés, visibles dans la figure 17, n'ont le même comportement global. Pourtant, certains échantillons ont des valeurs analogues dans des domaines restreints de température. Le temps de vie de

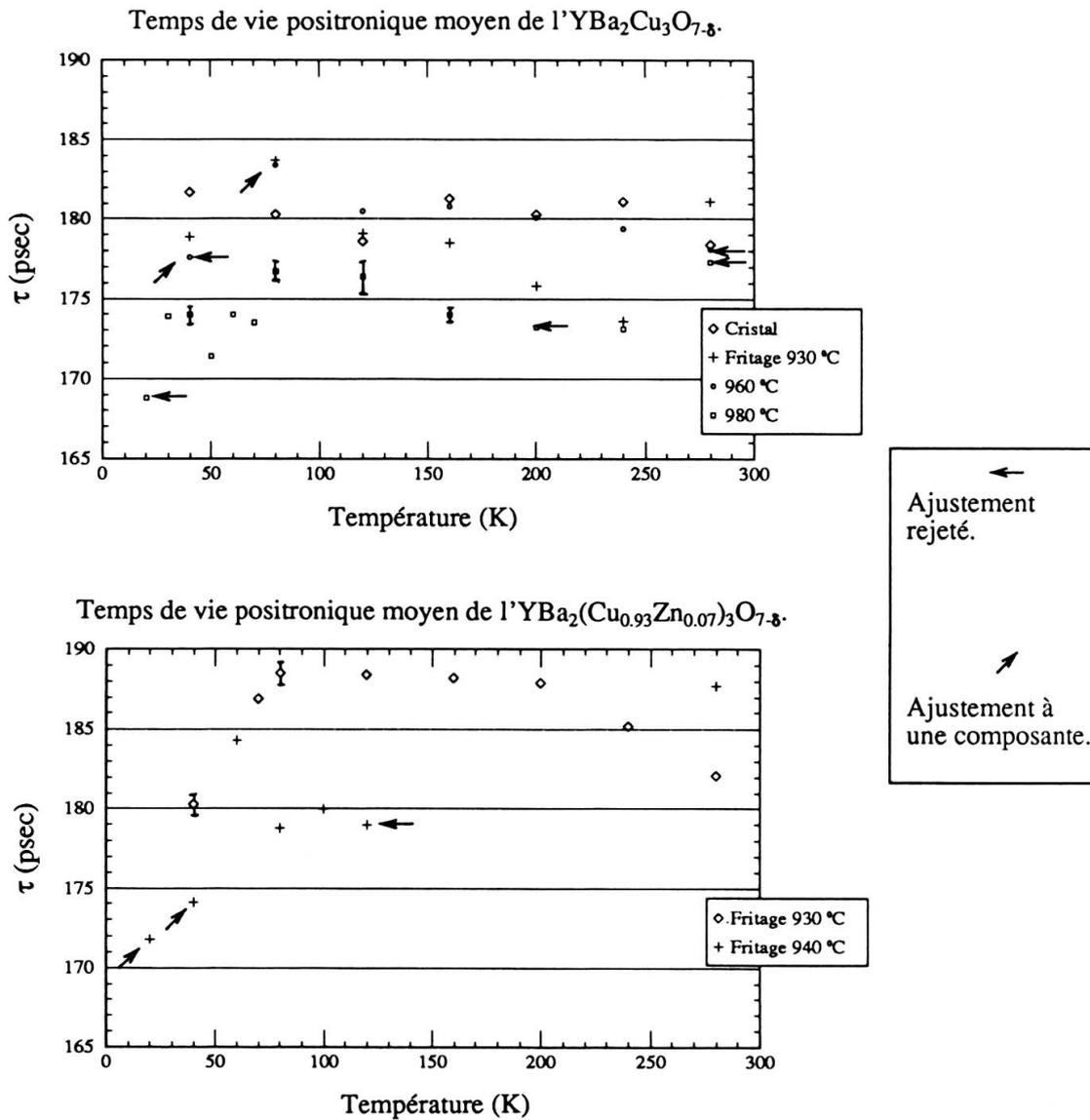


Figure 17. Temps de vie moyen des positrons dans l'YBaCuO pour les diverses températures de frittage des échantillons purs et dopés avec 7% de zinc.

chaque céramique décroît avec la température en dessous de 80 K. Près de la température ambiante, les quatre mesures sont incluses dans un faible intervalle de 4 psec.

Les temps de vie des deux échantillons dopés avec 7% de zinc sont très différents. Il est seulement possible de remarquer qu'ils diminuent avec la température en dessous de 60 K. On peut rappeler ici la qualité douteuse des céramiques frittées à 940°C, ainsi que la statistique insuffisance pour ces mesures.

Certaines publications étudient les temps de vie pour des échantillons produits avec plusieurs méthodes. Elles montrent une variété importante des comportements. CORBEL *et al.*<sup>11</sup>, pour trois céramiques recuites à diverses températures, trouvent des temps de vie moyens variant de 175 à 115 psec à température ambiante. Cet écart s'amointrit à plus

basse température. MOSER *et al.*<sup>12</sup> obtiennent les mêmes valeurs à 200 K, et cette fois l'écart est plus faible à 300 K. La diversité des résultats de nos mesures n'est donc pas une exception.

b) en fonction du dopage.

Comme il a été vu que les échantillons produits de manières différentes pour une même concentration avaient des comportements peu semblables, il ne va être discuté ici que des temps de vie se rapportant aux échantillons dopés différemment pour une même température de traitement (figure 18).

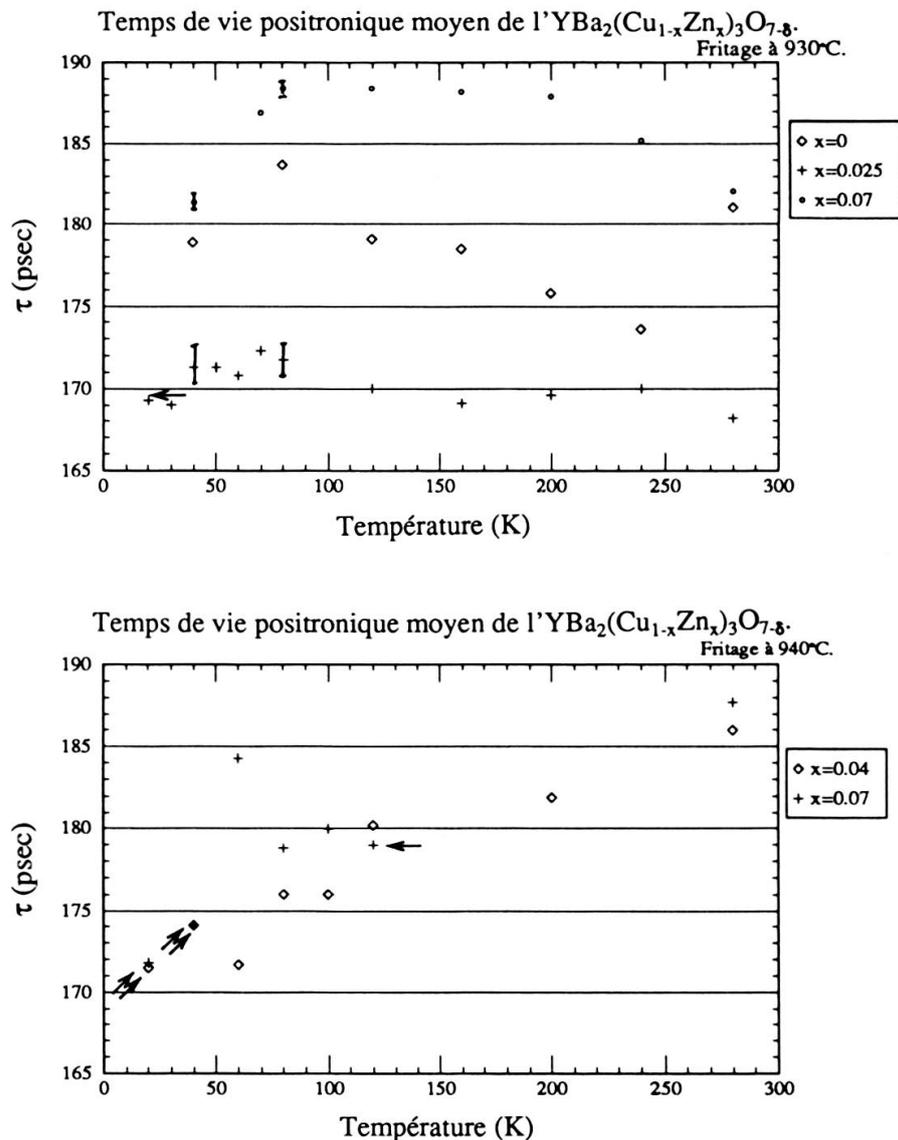


Figure 18. Temps de vie moyen des positrons dans l' $\text{YBaCuO}$  pour les diverses concentrations de zinc des échantillons frités à 930 et 940°C.

Les échantillons frités à 930°C ont des valeurs de temps de vie bien différenciées en fonction de la concentration de dopant. On trouve dans l'ordre croissant celui avec 2.5% de zinc, pur, et avec 7%. Même si les temps de vie varient en fonction de la température, les trois courbes ne semblent pas se chevaucher ni se croiser. La baisse du temps de vie de l'échantillon dopé avec 2.5% de zinc par rapport au non dopé peut indiquer soit un piégeage plus faible, soit un temps de vie matriciel plus court. On va discuter au paragraphe 4.4 la deuxième éventualité. La valeur élevée du temps de vie moyen de l'échantillon dopé avec 7% peut être interprétée par un piégeage plus important ou dans d'autres types de lacunes, métalliques par exemple. On remarque à nouveau, peu marqué pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopé à 2.5%, beaucoup plus pour le pur et 7%, que le temps de vie baisse avec la température en dessous de 80 K.

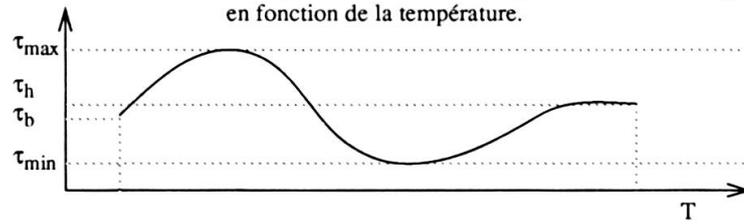
Au contraire, les deux céramiques fritées à 940°C ont des temps de vie moyens presque confondus. Ayant les mêmes défauts de fabrication, ils ont probablement aussi les mêmes lacunes.

#### 4.3 Généralités sur le comportement en fonction de la température

Les principales caractéristiques de la variation en fonction de la température des temps de vie matriciel  $\tau_m$  et moyen  $\tau$  sont résumées dans la figure 19. Leur analyse laisse apparaître que la grande majorité des courbes ne sont pas monotones. Mais, vu les erreurs faites sur les temps de vie et sur les intensités dans les ajustements, on peut considérer comme non significatives les variations en fonction de la température qui ne dépassent pas 4 à 5 psec. On remarque que les échantillons frités à 940°C ont les temps de vie qui varient le plus. Dans les autres cas,  $\tau_{\max} - \tau_{\min}$  sont rapprochés et il est difficile de les classer; on ne trouve pas de corrélation apparente avec le dopage.

Il y a peu de différence entre les temps de vie positronique des céramiques à basse température et à 280 K, sauf pour les échantillons frités à 940°C et celui pur frité à 980°C. Les courbes dont cette différence est négative n'ont qu'un extremum. Tous les maxima ont lieu dans le voisinage de 80 K, comme il a été déjà plusieurs fois remarqué. Les minima n'ont pas tous lieu à la même température, mais aucune corrélation avec la température critique ne peut être remarquée. Une étude récente et complète menée par HILL *et al.*<sup>13</sup> sur des céramiques non dopées aboutit aussi à la conclusion qu'il n'y a pas de changement de comportement des temps de vie observable à la transition de phase.

Le monocristal a un comportement un peu particulier. Il est le seul pour lequel le maximum a lieu pour une température plus élevée que le minimum. Il possède les variations de temps de vie les plus faibles, à la limite négligeables. Les travaux effectués sur des monocristaux<sup>14, 15</sup> ne mettent en évidence qu'une composante. Elle est alors considérée comme un temps de vie matriciel, mais sa valeur est élevée (175 psec) relativement aux temps de vie calculés. En dessous d'une valeur comprise entre 70 et 100 K, elle augmente de 15 psec lorsque la température baisse de 70 à 10 K. Dans ces cas, le changement est aussi attribué à la transition de phase.

Figure 19. Résumé des caractéristiques des courbes de temps de vie matriciel  $\tau_m$  et moyen  $\bar{\tau}$  en fonction de la température.

| Echantillons<br>(% de dopant,<br>temp. frittage) | Minimum |               | Maximum |               | $\tau_{\max}-\tau_{\min}$<br>(psec) | $\tau_h$ (psec)<br>T=280 K | $\tau_h-\tau_b$<br>(psec) |
|--------------------------------------------------|---------|---------------|---------|---------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|                                                  | T (K)   | $\tau$ (psec) | T (K)   | $\tau$ (psec) |                                     |                            |                           |
| Cristal $\tau_m$                                 | 120-200 | 175           | 250     | 179           | 6                                   | 173                        | -5                        |
| $\bar{\tau}$                                     | 120     | 178           | 160-240 | 181           | 4                                   | 178                        | -4                        |
| Pur (930 °C) $\tau_m$                            | 240     | 165           | 80      | 175           | <b>10</b>                           | 172                        | 1                         |
| $\bar{\tau}$                                     | 240     | 173           | 80      | 184           | <b>11</b>                           | 181                        | 2                         |
| Pur (960 °C) $\tau_m$                            |         |               | 80      | 184           | <b>10</b>                           | 174                        | -4                        |
| $\bar{\tau}$                                     |         |               | 80      | 184           | 6                                   | 178                        | 1                         |
| Pur (980 °C) $\tau_m$                            | 200     | 168           | 50-120  | 174           | 7                                   | 175                        | 7                         |
| $\bar{\tau}$                                     | 200-240 | 173           | 80-120  | 177           | 8                                   | 177                        | 8                         |
| 0.8% (980 °C) $\tau_m$                           | 200     | 166           | 40-80   | 173           | 8                                   | 169                        | 4                         |
| $\bar{\tau}$                                     |         |               | 50-80   | 177           | 9                                   | 172                        | 4                         |
| 2.5% (930 °C) $\tau_m$                           | 160     | 160           |         |               | 8                                   | 163                        | -4                        |
| $\bar{\tau}$                                     |         |               | 40-80   | 172           | 5                                   | 168                        | -1                        |
| 4% (940 °C) $\tau_m$                             |         |               |         |               | <b>10</b>                           | 171                        | 0                         |
| $\bar{\tau}$                                     | 100     | 164           |         |               | <b>15</b>                           | 186                        | <b>15</b>                 |
| 7% (930 °C) $\tau_m$                             |         |               | 80      | 182           | 7                                   | 177                        | 2                         |
| $\bar{\tau}$                                     |         |               | 80      | 189           | 8                                   | 182                        | 1                         |
| 7% (940 °C) $\tau_m$                             | 120     | 169           | 60      | 179           | <b>15</b>                           | 185                        | <b>13</b>                 |
| $\bar{\tau}$                                     | 80-120  | 174           | 60      | 184           | <b>15</b>                           | 188                        | <b>16</b>                 |

Une constante de la dépendance en fonction de la température semble ressortir: le maximum local à 80 K dans une grande majorité des cas. JEAN *et al.*<sup>3</sup> qui ont effectué des mesures avec de l' $\text{YBaCuO}$  dopé de manière analogue à ce qui a été fait dans ce travail ont considéré des variations du temps de vie matriciel dépendantes de la température critique.

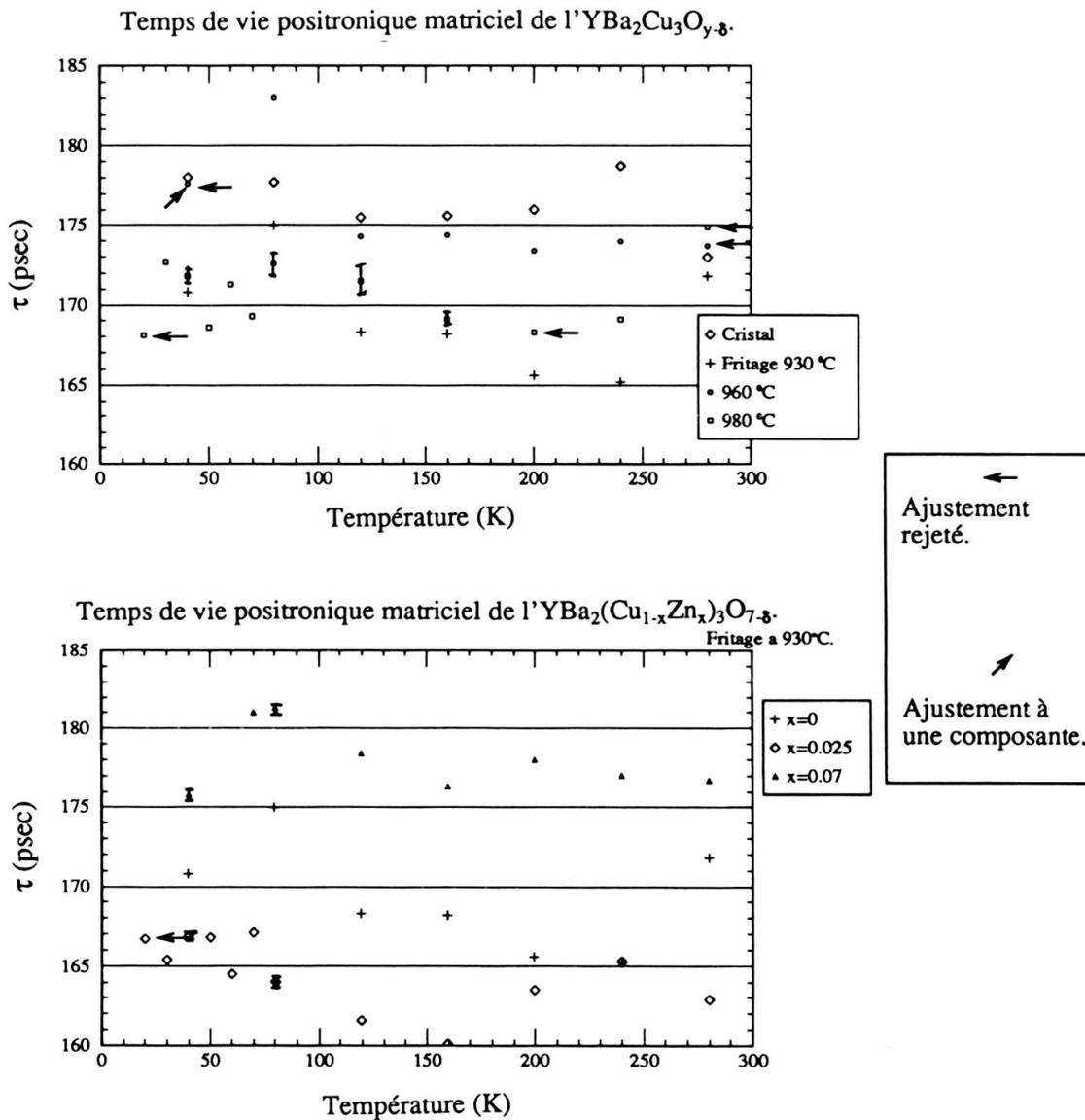


Figure 20. Temps de vie "matriciels" des positrons dans l' $\text{YBaCuO}$  pour les échantillons purs et ceux frités à 930°C.

Or les seules variations suffisamment marquées (entre 80 et 110 K) ont lieu pour deux échantillons à faible concentration, qui ont leur température critique à 80 et à 95 K. Il est possible que ce ne soit là qu'une coïncidence, puisque nous avons trouvé des variations près de ces températures pour des céramiques ayant une température critique plus basse.

#### 4.4 Analyse du temps de vie matriciel

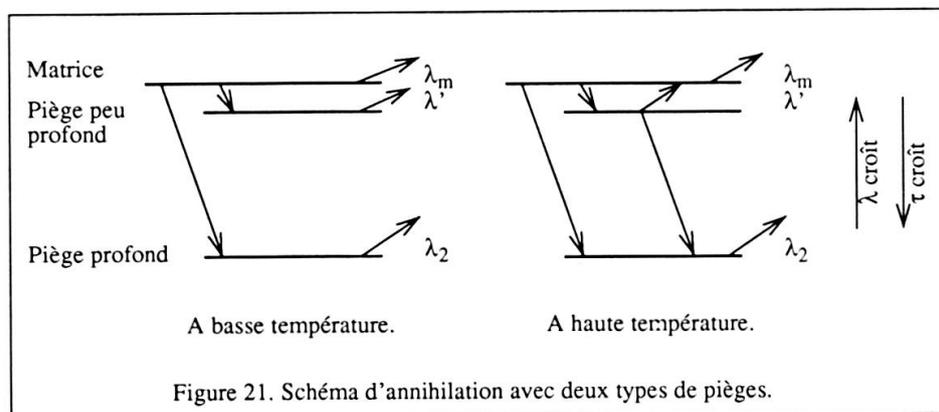
Les temps de vie dits matriciels ont un comportement (voir figure 20) qui diffère peu de celui des temps de vie moyen, qui peuvent être comparés sur la figure 17 pour les échantillons purs, et sur la figure 18 pour ceux qui ont été frités à 930°C. Pour ces

derniers, on peut comparer qualitativement les deux premières courbes avec les résultats de JEAN *et al.*<sup>3</sup>, qui observent une baisse progressive de temps de vie lorsque la concentration de zinc augmente (60 psec entre l'échantillon pur et dopé avec 7% de zinc), mais la baisse de nos temps de vie positronique entre l'échantillon pur et celui dopé à 2.5% est loin d'être aussi importante que celle qu'ils trouvent. Leurs calculs théoriques ne montrent pas une aussi grande différence même avec un dopage à 60% de zinc. Ils proposent comme explication la redistribution des charges de valence des lacunes. Pour obtenir de si grandes variations, celle-ci, d'après JENSEN<sup>5</sup>, devrait être beaucoup trop importante pour être physiquement plausible.

On observe que les temps de vie matriciels sont en général plus courts que les temps de vie moyens. Malgré cela, ils sont trop élevés pour correspondre aux calculs du temps de vie matriciel de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  vus au chapitre 2. Pour expliquer cette augmentation, P. Hautojärvi<sup>9</sup> suggère d'introduire un nouveau type de pièges (qui pourraient être l'oxygène) dans lesquels les positrons sont très peu localisés et sondent donc une partie de la matrice cristalline. De ce fait, ils ont un taux d'annihilation  $\lambda'$  proche de  $\lambda_m$ . On obtient alors un modèle à trois états de type pièges profonds et peu profonds<sup>16, 17</sup>. La composante issue de cette désintégration est trop semblable à celle issue de la désintégration dans la matrice pour être distinguée par le programme d'ajustement. Ce temps de vie

$$\tau_0 = \left( \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1}$$

est un nouveau temps moyen dépendant de  $\lambda_m$ ,  $\kappa_2$  et  $\kappa'$ , où  $\kappa'$  est le taux de piégeage dans les pièges peu profonds. Ceux-ci sont sensibles aux effets de la température: un positron piégé peut être dépiégé si l'énergie thermique est suffisante. Ce dépiégeage laisse disponibles des positrons pour être capturés par des pièges profonds, les autres redeviennent complètement délocalisés (figure 21). A basse température où les positrons ne se libèrent pas des pièges peu profonds, le temps de vie  $\tau_0$  est augmenté par cette composante  $\tau' = (\lambda')^{-1}$ . A haute température, les positrons dépiégés peuvent s'annihiler dans les pièges profonds, ce qui augmente l'insensibilité  $I_2$ . La résultante de ces



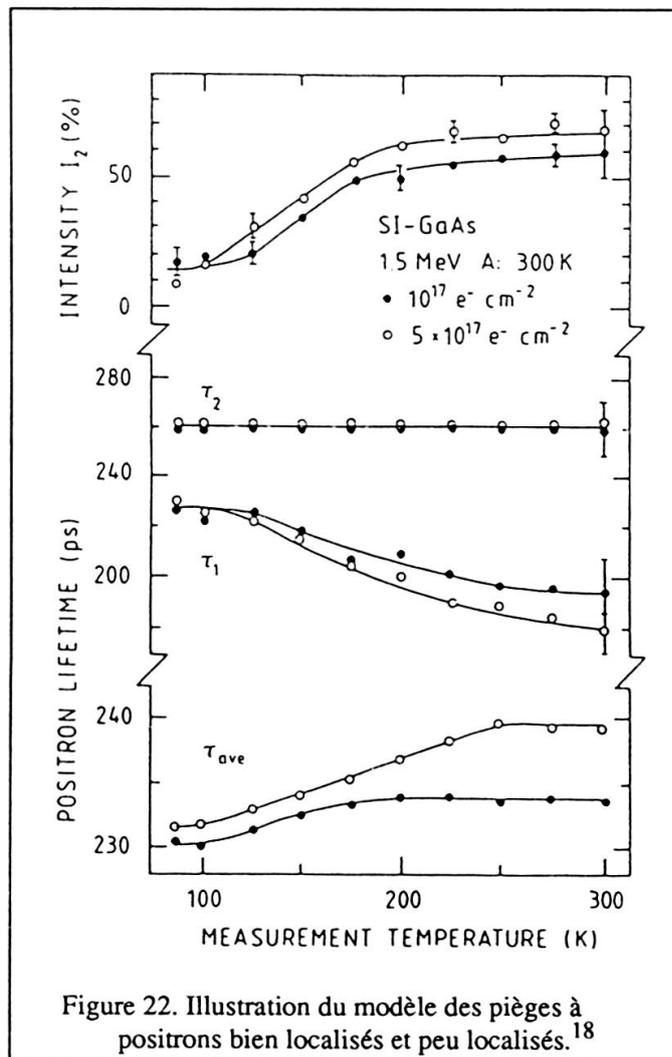


Figure 22. Illustration du modèle des pièges à positrons bien localisés et peu localisés.<sup>18</sup>

deux phénomènes est bien illustrée dans le cas de semiconducteurs sur la figure 22 (mesures faites par CORBEL *et al.*<sup>18</sup>).

Ce modèle n'est jamais applicable intégralement dans nos mesures, car il suppose le temps de vie dans la lacune profonde indépendant de la température. L'échantillon pur fritté à 930°C est le cas le plus conforme que nous ayons. Le temps de vie des pièges (figure 23 a) est stable dans le domaine de température de 80 à 240 K. Sur la figure 23 b) se trouve un des comportements les plus dispersés dans les deux paramètres  $\tau_2$  et  $I_2$ . Il est d'ailleurs étonnant de constater qu'elles puissent donner une moyenne relativement constante. Ceci montre que ces valeurs sont corrélées, alors que nous les avons supposées indépendantes, et que le centre de masse d'un spectre est moins sensible aux problèmes d'ajustements dépendants de la statistique, du décalage des canaux en fonction du temps, du nombre imposé de composantes à ajuster que les composantes individuelles, de tous ces paramètres que le programme d'analyse tente tant bien que mal de prendre en considération.

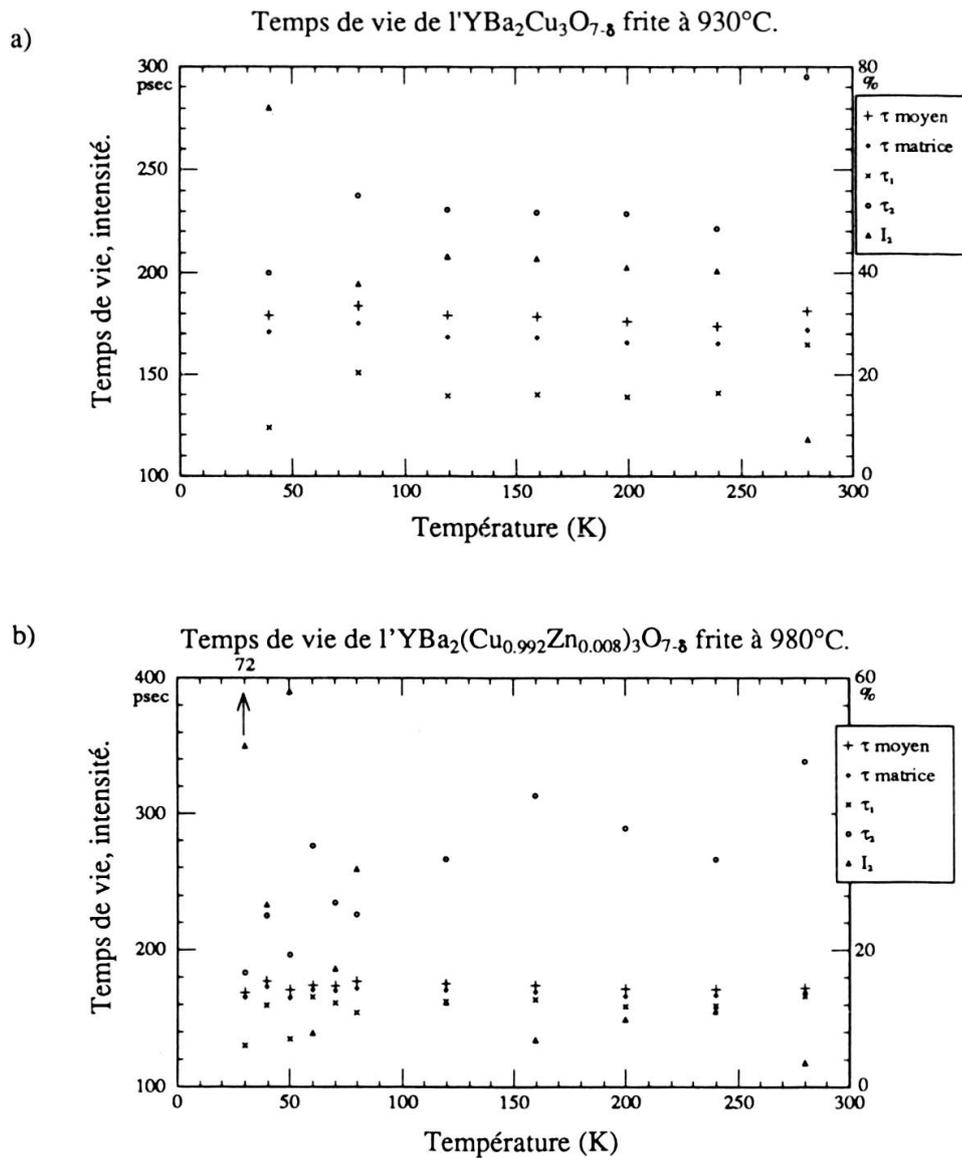


Figure 23. Détail de l'analyse des temps de vie des positrons dans l' $\text{YBaCuO}$  pur frité à 930°C et dopé avec 0.8% de zinc frité à 980°C.

## CONCLUSIONS

De ces mesures de temps de vie de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  en fonction de la température, on peut relever sept points.

Les spectres peuvent avoir une ou deux composantes, sans compter celles dues à la source ou au positronium. Leur moyenne est le paramètre le plus fiable caractérisant l'échantillon. Il faut pour l'interprétation de chacune des composantes émettre des hypothèses sur leur provenance et les types de désintégrations qui ont lieu dans le

composé. Le modèle à pièges fait peu de suppositions: tous les positrons se trouvent délocalisés à l'origine du temps, peuvent s'annihiler dans cet état ou être piégés et s'y annihiler. Des calculs montrent que les temps de vie dans ces pièges sont plus longs que dans un état délocalisé.

La mise en place et la programmation du dispositif a donné de bons résultats, l'automatisation du spectromètre sur un domaine de température choisi permet un gain de temps appréciable dans son utilisation. La source est le point délicat de l'expérience. Il faut qu'elle soit assez puissante pour limiter le temps de mesure et paradoxalement assez petite pour éviter le plus possible les désintégrations dans son volume.

On remarque que les structures des échantillons qui n'ont pas eu la même synthèse sont difficilement comparables. La présence inconnue jusqu'alors d'un point eutectique dans le diagramme de phase Zn / Cu ne permet pas d'avoir une série uniforme d'échantillons dopés différemment. De plus l'homogénéité des composés se détériore lorsque la concentration de dopant augmente. Les paramètres de synthèse sont nombreux et sensibles, ce qui rend la maîtrise de la production de ces échantillons encore imparfaite.

L'analyse des spectres de temps de vie par le programme de déconvolution dépend en grande partie du volume de mesure. Les erreurs que donne le programme sont une indication sur la fiabilité de l'ajustement. Mais comme les paramètres ne sont pas indépendants, cette erreur ne se retrouve pas obligatoirement dans le centre de masse ou le temps de vie matriciel. Il est malheureusement impossible de donner le type de corrélation entre eux sauf pour les intensités.

On observe une dispersion des temps de vie moyen d'environ 8 psec dans des échantillons de même dopage issus de synthèses différentes. Pour une même synthèse, les temps de vie moyens de composés de diverses concentrations varient en moyenne de 10 psec sur l'ensemble du domaine de température mesuré, mais aux temps de vie croissants correspondent les concentrations 2.5% de zinc, pur et 7%. On attribue ces changements aux types de pièges qui diffèrent suivant les échantillons. Celui avec 7% de zinc possède probablement des lacunes de Ba.

La valeur élevée (170 à 180 psec) des temps de vie matriciels à température ambiante par rapport aux calculs (140 à 160 psec) peut être expliquée par la présence, en plus des autres pièges, de lacunes d'oxygène dans lesquelles les positrons sont peu localisés et sondent une partie de la matrice cristalline. Ils ont pour cette raison un temps de vie supérieur au temps de vie matriciel, mais insuffisamment pour être distingué par le programme de déconvolution.

Les positrons piégés dans les pièges peu profonds en sont dépiégés lorsque l'énergie thermique est suffisante. Ils vont pouvoir en partie s'annihiler dans les autres pièges, et ainsi augmenter le temps de vie moyen. Ces caractéristiques des pièges peu profonds en fonction de la température pourraient expliquer l'allongement des temps de vie entre 20 et environ 80 K. En revanche, le comportement des temps de vie lorsque la température augmente au-dessus de 80 K n'est pas encore élucidé.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur M. Peter pour son accueil au sein du groupe des positrons,

le docteur B. Barbiellini qui m'a fait connaître ce groupe, qui m'a fourni quelques-uns de ses résultats et m'a aidé dans la compréhension de la signification des grandeurs à mesurer,

les docteurs L. Hoffmann et P. Genoud, et A. Shukla pour leur soutien tout le long de mon travail, leur aide dans les mesures et l'analyse des spectres de temps de vie et dans la rédaction,

le professeur P. Hautojärvi qui a bien voulu commenter les résultats obtenus,

P. E. Bisson pour la mise en place du dispositif de temps de vie,

le docteur W. Sadowsky pour la préparation des échantillons de la série E, la mise à disposition des fours pour les autres séries, son aide dans les mesures de diffraction des rayons X et la caractérisation des échantillons, et le prêt du monocristal qu'il a produit avec le docteur E. Walker,

F. Liniger pour la préparation et la prise de photos des échantillons observés au microscope,

le docteur T. Graf et J. Y. Genoud pour leur aide dans l'utilisation de la microsonde,

F. Keller pour les mesures de susceptibilité,

ainsi que toutes les personnes avec qui j'ai eu des discussions fructueuses.

## RÉFÉRENCES

- 1 S. Massidda *Physica C* 169 (1990) 137.
- voir aussi D. Singh *et al.* *Phys. Rev. B* 39 (1989) 9667.
- 2 A. Bharathi *et al.* *J. Phys.: Cond. Matter* 1 (1989) 1467.
- 3 Y. Jean *et al.* *Phys. Rev. Let.* 64 n° 13 (1990) 1593.
- 4 R. West *Positron studies of condensed matter.*
- 5 K. Jensen *et al.* *J. Phys.: Cond. Matter* 1 (1989) 3727.
- 6 B. Barbiellini *et al.* *A paraître ICPA-9 (Budapest 1991).*
- 7 D. Huguenin *Thèse (Grenoble, France. Avril 1989).*
- 8 P. Kirkegaard *et al.* *Computer Phys. Inf.* 3 (1972) 240.
- 9 P. Hautojärvi *Communication orale.*
- 10 A. Shukla *id.*
- 11 C. Corbel *et al.* *Appl. Phys. A* 48 (1989) 335.
- 12 P. Moser *et al.* *ICPA-8 (1988) 904.*
- 13 A. Hill *et al.* *Physica C* 176 (1991) 64.
- 14 D. Harshmann *et al.* *Phys. Rev. B* 38 (1988) 848.
- 15 Fluss *et al.* *Preprint UCRL 98070 (1988).*
- 16 S. Linderoth *et al.* *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4054.
- 17 A. Seeger *Appl. Phys.* 4 (1974) 183.
- 18 C. Corbel *et al.* *Report 211 (Espoo, Finlande. 1991) Gallium vacancies...*