

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

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTEUR EN SCIENCES EN
PHYSIQUE**

SPECIALITE : Cristallographie

THÈME

**Effet du Dopage sur les Propriétés Cristallographiques et Physiques de
Céramiques Supraconductrices $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$.**

Par

Faiza BOUAÏCHA

SOUTENUE LE : 05/06/2011

devant le Jury :

Président :	N. ATTAF	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	M. F. MOSBAH	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
Examineurs :	M. BOUDISSA	Prof.	Univ. Setif
	M. GUERIOUNE	Prof.	Univ. Annaba
	Z. OULI	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
	A. AMIRA	M.C	Univ. Jijel

Remerciements

Tout d'abord je remercie *Allah* qui m'a donné la force et la patience de terminer cette recherche. Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine. Ce travail a été dirigé par le professeur *M.F. Mosbah*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine. Cette lourde tâche a été assumée avec efficacité, rigueur et humanisme. Il m'a transmis sa passion pour la recherche et a toujours su m'écouter, me respecter et me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections. Je lui adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance.

Mes remerciements les plus vifs et ma grande gratitude et reconnaissance vont tout particulièrement à Monsieur *A. Amira*, Maître de Conférences à l'Université Abdelhak Benhamouda de Jijel, pour l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation des mesures magnétiques, pour faire un stage et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur *N. Attaf*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Monsieur *Z. Ouili*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine, Monsieur *M. Guerioune*, Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba et Monsieur *M. Boudissa*, Professeur à l'Université de Sétif, pour m'avoir honorée en acceptant de participer au jury.

Je tiens à remercier également Monsieur *A. Harabi* et Monsieur *S. Achour*, Professeurs au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir permis de réaliser les mesures des poids au laboratoire de Céramique.

Remerciements

Je tiens à présenté ma grand gratitude et reconnaissance à M^{elle} **N. Boussouf**, Enseignante au Département des Sciences Fondamentale de l'Université "20 Août 1955" de Skikda, pour son aide dans les mesures MEB et EDX. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous ceux qui n'ont cessé de prodiguer encouragements et soutien moral pendant tous les périodes de l'élaboration de ce travail. Je remercie également mes collègues du Laboratoires des Couches Minces et Interfaces. Ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités Sur Les Supraconducteurs

I-1-Petite Histoire 4

I-2-Propriétés fondamentales des supraconducteurs 5

 I-2-1-Température Critique T_c 6

 I-2-2-Effet Meissner-Ochsenfeld ou «Diamagnétisme Parfait» et Champs Critiques 7

 I-2-3-Courant Critique..... 8

I-3-État supraconducteur 9

 I-3-1-Profondeur de pénétration 9

 I-3-2-Longueur de Cohérence 10

I-4-Les Différents Types de Supraconducteurs..... 11

 I-4-1-Supraconducteurs de type I..... 11

 I-4-2-Supraconducteurs de type II..... 13

I-5-Théories phénoménologiques..... 13

 I-5-1-Théories de F. et H. London..... 13

 I-5-2-Théorie de Ginzburg-Landau 14

 I-5-3-Théorie d'Abrikosov 14

 I-5-4-Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS)..... 15

 I-5-4-1-Les paires Cooper 15

 I-5-4-2-La théorie de BCS 15

 I-5-5-Effet Josephson 17

Chapitre II : Propriétés Structurale et Electroniques des SHTC

II-Supraconducteurs à haute température critique (SHTC)..... 18

II-1-Propriétés générales 18

 II-1-1-Structure..... 18

 II-1-2-Anisotropie..... 19

II-2-Structure Cristalline des cuprates à base de bismuth 20

II-3-Propriétés électroniques des cuprates supraconducteurs 22

 II-3-1-Les plans CuO_2 22

Sommaire

II-3-2-Dopage et diagramme de phase	22
II-3-2-1-Généralités.....	22
II-3-2-2-Région antiferromagnétique	23
II-3-2-3-Région supraconductrice	26
II-4-Substitution chimique	26
II-4-1-Introduction.....	26
II-4-2-Effet des substitutions.....	27
II-4-2-1-Effet de substitution dans la phase Bi2223 et Bi2212.....	27
II-4-2-2-Effet de substitution sur la température critique Tc et les plans CuO ₂	27
II-4-2-3-Effet de substitution dans la phase Bi (Pb) 2212.....	29

Chapitre III : Elaboration de la phase Bi (Pb, M) 2212 et Techniques de Caractérisation

III-1-Introduction	30
III-2-Elaboration de nos échantillons	30
III-2-1-Broyage	31
III-2-2-Calcination.....	31
III-2-3-Mise en forme.....	32
III-2-4 Frittage.....	32
III-3-Techniques de caractérisation.....	35
III-3-1-Diffraction des rayons X	35
III-3-1-1-Introduction.....	35
III-3-1-2-Description du diffractomètre	37
III-3-1-3-Caractéristiques techniques et réglages utilisés	38
III-3-1-4- Analyse des spectres de DRX	38
III-3-1-4-1-Traitement des données.....	38
III-3-1-4-2-Méthode dichotomique de Louër	39
III-3-2-Microscopie électronique à balayage	40
III-3-2-1-Introduction.....	40
III-3-2-2-Principe de fonctionnement.....	40
III-3-2-3-Description du M.E.B utilisé.....	42
III-3-3-Microanalyse électronique.....	42
III-3-3-1-Introduction.....	42
III-3-3-2-Principe de fonctionnement	43

Sommaire

III-3-3- Mesure de la résistivité	44
III-3-3-1-Préparation des échantillons.....	44
III-3-3-2- Principes et conditions de la mesure	44
III-3-5-Mesures magnétiques	46

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV-1-Introduction	47
IV-2-Effet du temps de frittage du composé non dopé $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	47
IV-2-1-Analyse par DRX	47
IV-2-2-Evolution de la microstructure	50
IV-2-3-Evolution de la résistivité $\rho(T)$	52
IV-3-Dopage à faible concentration : Composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ (M = Zn, Fe, Ti)	53
IV-3-1-Analyse par DRX	53
IV-3-1-1-Composés dopés par le zinc ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.02 ; 0.04$; 0.06)	53
IV-3-1-2-Composés dopés par le fer ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.02 ; 0.04 ;$ 0.06).....	58
IV-3-1-3-Composés dopés par le titane ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0, 0.02,$ 0.04, 0.06).....	63
IV-3-1-4-Evolution des paramètres de maille	68
IV-3-2-Evolution des microstructures	71
IV-3-2-1-Composés dopés par le zinc	71
IV-3-2-2-Composés dopés par le fer	73
IV-3-2-3-Composés dopés par le titane.....	76
IV-3-3-Analyse EDX.....	77
IV-3-4-Résistivité électrique	81
IV-3-4-1-Composés dopés par le zinc	81
IV-3-4-2-Composés dopés par le fer	83
IV-3-4-3-Composés dopés par le titane.....	85
IV-3-5-Propriétés magnétiques	89
IV-4-Dopage à concentration élevée : Composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ (M = Na, Al)	92
IV-4-1-Analyse par DRX	92

Sommaire

IV-4-1-1-Composés dopés par le sodium ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Na}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.2, 0.4,$ 0.6).....	92
IV-4-1-2-Composés dopés par l'aluminium ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.2;$ 0.4; 0.6)	97
IV-4-1-3-Evolution des paramètres de maille	100
IV-4-2-Evolution des microstructures	103
IV-4-2-1-Composés dopés par le sodium.....	103
IV-4-2-2-Composés dopés par l'aluminium.....	105
IV-4-3-Analyse EDX.....	107
IV-4-4-Résistivité électrique	110
IV-4-4-1-Composés dopés par le sodium.....	110
IV-4-4-2-Composés dopés par l'aluminium.....	112
IV-4-5-Propriétés magnétiques	114
Conclusion générale	116
Référence.....	120

Introduction Générale

Introduction Générale

Tout commence au XIX^{ème} siècle, la thermodynamique établit ses lois fondamentales sur des bases solides à partir de l'étude des gaz parfaits. Un gaz parfait est un modèle de gaz idéal. Il ne peut devenir liquide ou solide qu'au zéro absolu (-273,15°C c-à-d 0 K). Dans la réalité un gaz parfait n'existe pas. Il y a uniquement des gaz dits réels, liquéfiables à d'autres températures que le zéro absolu. Pour liquéfier les gaz, il faut produire de très basses températures. En 1823 Faraday, remporte le premier succès en liquéfiant le chlore à une température -35°C (238K), puis le dioxyde de soufre (SO₂), l'hydrogène sulfuré (H₂S) et le gaz carbonique (CO₂). En 1877, Cailletet et Pictet liquéfient l'air à -196,15°C (77K), puis Dexar en 1899 liquéfie l'hydrogène à -253,15°C (19,85). En 1908, le physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes liquéfie l'hélium à -269°C (4,2K) [1].

En 1911, Onnes proposa à son élève Gilles Holst de mesurer la résistivité d'un barreau de mercure. Ils découvrirent que celle-ci s'annulait en dessous de 4,15 K. Holst fit et refit les expériences, vérifia les instruments de mesure mais le doute n'était plus permis, le comportement se confirmait. L'année suivante, Onnes découvrit que l'étain et le plomb, perdaient leur résistance respectivement à 3,7 K et 6 K. L'absence de résistivité du matériau, c'est-à-dire que celle-ci ne soit ni faible ni très faible mais totalement absente, est le premier phénomène spectaculaire de la supraconductivité [2].

Depuis la découverte de la supraconductivité de nombreux chercheurs ont consacré leur temps et leur enthousiasme pour comprendre cette incroyable chute de la résistivité. Parmi eux : Meissner, les frères London, Ginzburg, Landau, Bardeen, Cooper, Schrieffer... Les premiers matériaux testés présentaient, malheureusement, des températures critiques (T_c) très basses, ce qui rendait les applications difficiles. La supraconductivité se fit peu à peu oublier du grand public alors que son utilisation restait limitée aux laboratoires pendant plusieurs décennies.

La découverte, par Bednorz et Muller en 1986, de la supraconductivité à 30 K dans un oxyde à base de baryum, lanthane et cuivre LaBaCuO relança l'intérêt de la communauté scientifique pour le phénomène [3]. Cette découverte fut suivie, en 1987, par celle de

l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (appelé aussi YBCO, $T_c = 90 \text{ K}$). Mais le défi portait sur la découverte d'autres matériaux supraconducteurs à des températures critiques plus élevées.

Par la suite Maeda et al [4] ont découvert la supraconductivité dans le système BSCCO (abréviation des atomes du composé : Bi, Sr, Ca, Cu et o). Les recherches successives ont été basées sur la synthèse avec l'utilisation de divers dopants pour augmenter la T_c de ces céramiques et en plus augmenter, dans ces céramiques multi phases, la fraction volumique des phases ayant une température critique élevée.

La substitution partielle de Bi par Pb, améliore la formation des phases BSCCO ayant une température critique élevée. De nombreux travaux sur ces céramiques indiquent que le dopage par Pb augmente aussi la fraction volumique de la phase à température critique élevée. D'autres études se sont intéressées à la substitution par des éléments de terres rares ou à l'incorporation des impuretés magnétiques ou non magnétiques dans les différents sites des atomes du composé.

Le travail, présenté dans cette thèse, est consacré à l'étude de la substitution par des métaux comme le zinc (Zn, impureté non magnétique), le fer (Fe, impureté ferromagnétique), l'aluminium (Al), le titane (Ti) et le sodium (Na), sur le site cuivre (Cu) de la phase $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi(Pb)2212) et de son effet sur les propriétés structurales et supraconductrices.

La thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude des propriétés fondamentales des supraconducteurs, aux différents types de supraconducteurs ainsi qu'aux théories phénoménologiques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des spécificités des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC), et à l'effet des substitutions sur les plans CuO_2 et la T_c des phases Bi2212 et Bi(Pb)2212.

On trouve dans le troisième chapitre les différentes techniques de caractérisation des échantillons ainsi que la procédure utilisée pour l'élaboration de la phase Bi(Pb)2212 substituée par Zn, Fe, Al, Ti et Na.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations et d'analyse et une brève discussion. Les échantillons ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse par Dispersion d'Energie des rayons X (EDX) et électriquement par mesure de la résistivité en fonction de la température. Quelques échantillons ont été caractérisés par des mesures de susceptibilité AC en fonction de la température.

Chapitre I

*Généralité sur Les
Supraconducteurs*

I-1-Petite Histoire

Le phénomène de la supraconductivité fut découvert en 1911 par le chercheur hollandais Heike Kamerlingh Onnes qui, en mesurant la résistance électrique du mercure à des températures plus en plus basses, observa qu'elle devenait brusquement nulle en dessous d'une certaine température dite critique (T_c) de 4,2 K. Cette découverte valut à Onnes le prix Nobel de physique en 1913 [4].

Plus tard des propriétés supraconductrices ont été découvertes sur plusieurs autres matériaux, chacun ayant sa propre température critique. L'élément simple ayant la température critique la plus élevée est le niobium, qui passe à l'état supraconducteur à 9,26 K. Avant 1986, le Nb_3Ge était reconnu comme étant le matériau supraconducteur avec la plus haute T_c , soit 23,3 K [5].

Ce seuil a été dépassé grâce aux travaux de J. G. Bednorz et A. Müller en 1986 [6], qui ont observé l'état supraconducteur d'un oxyde à 35 K, le composé $(La, Ba)_2CuO_{4-\delta}$ synthétisé auparavant à Caen par C. Michel et B. Raveau [7]. Cette découverte raviva l'engouement pour la supraconductivité car elle démontrait qu'un oxyde mauvais conducteur à température ambiante pouvait transiter vers un état supraconducteur. De nombreux composés de la famille des cuprates furent ensuite découverts avec des températures critiques de plus en plus élevées. Ces nouveaux matériaux furent alors qualifiés de supraconducteurs à haute température critique.

En 1987, Wu *et al* [8] synthétisent l'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ supraconducteur à 92 K. La température de l'azote liquide (77 K) est ainsi dépassée, ouvrant de nombreuses perspectives d'applications compte tenu de la simplicité des systèmes de cryogénie utilisant l'azote liquide et du coût réduit qui en découle. Depuis, les recherches sur les oxydes à base de cuivre ont abouti à la découverte de nouvelles familles de supraconducteurs Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O et Hg-Ba-Ca-Cu-O, le composé $Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ détenant actuellement le record de la plus haute T_c sous pression atmosphérique avec 135 K. La découverte de la supraconductivité dans le diborure de magnésium MgB_2 avec une température critique de 39K [9] a permis de repousser la limite de température critique dans les alliages intermétalliques.

On peut encore mentionner l'existence de matériaux organiques soit à base de molécules complexes, comme le bis(éthylendithia) tetrathiafulvalène, abrégé BEDT-TTF, soit à base de fullerènes, comme le K_3C_{60} , et des oxydes ne contenant pas de cuivre comme le $BaPb_{1-\delta}Bi_8O_3$. Les températures critiques de ces différents matériaux n'ont jusqu'à ce jour pas dépassé 30 K [10].

La figure I.1 [11] montre l'évolution de la température critique des supraconducteurs découverts depuis 1911.

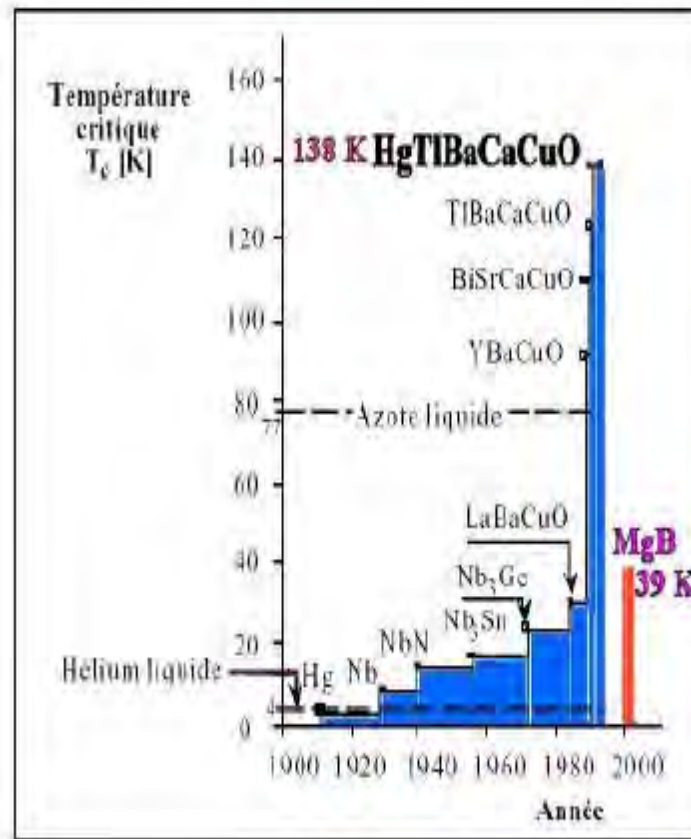


Fig. I.1. Evolution de la température critique des supraconducteurs depuis 1911[11].

I-2-Propriétés fondamentales des supraconducteurs

Les matériaux supraconducteurs sont caractérisés par trois paramètres remarquables : une température critique (T_c) en dessous de laquelle la résistance électrique est nulle, un champ critique (B_c) en dessous duquel le champ magnétique appliqué est expulsé du matériau et une densité de courant critique J_c limitant la valeur du courant imposable au matériau.

Les valeurs de ces paramètres déterminent la limite au-delà de laquelle le matériau passe de l'état supraconducteur à celui de résistif ou normal [12]. Les trois grandeurs définissent un «volume critique» [13] au delà duquel le composé perd ses propriétés supraconductrices (Fig. I.2).

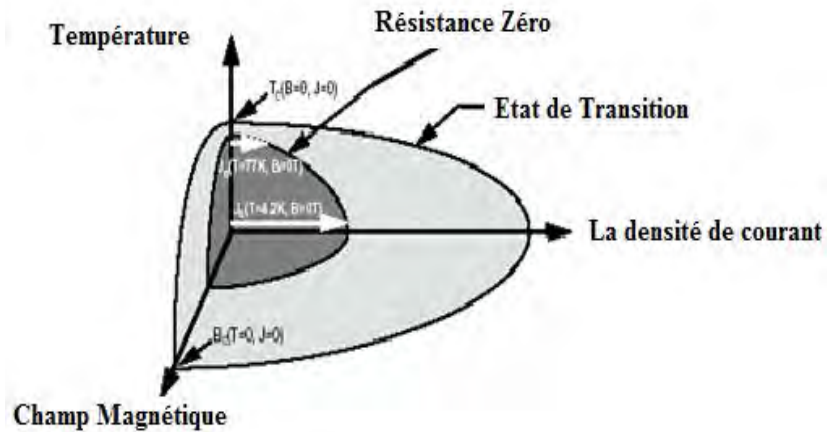


Fig. I.2. Volume critique délimitant l'état supraconducteur [14].

I-2-1-Température Critique T_c .

Aux températures ordinaires, suite à la vibration des atomes, les métaux opposent une certaine résistance au flux des électrons. Au fur et à mesure que la température baisse, les atomes vibrent moins et la résistance diminue lentement jusqu'à la température critique pour les supraconducteurs ou le zéro absolu pour les métaux non supraconducteurs. Pour les supraconducteurs, la résistance tombe à zéro à la température critique (Fig. I.3).

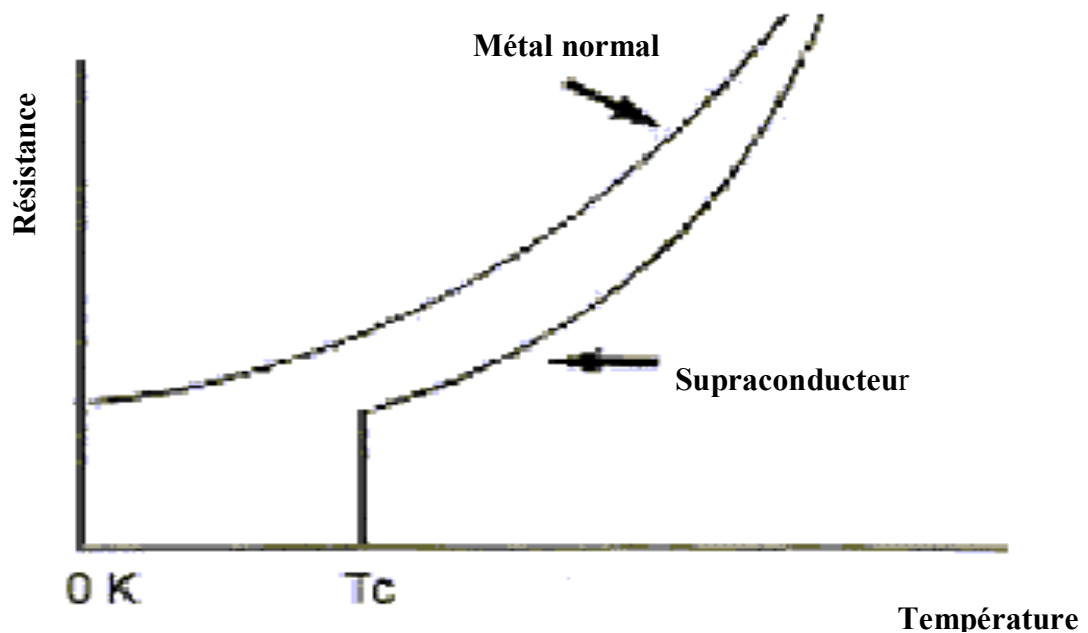


Fig. I.3. Résistivité électrique des métaux à basse température : à gauche, conducteur normal, comme le cuivre; à droite, comportement supraconducteur du mercure [15].

I-2-2-Effet Meissner - Ochsenfeld ou «Diamagnétisme Parfait» et Champs Critiques.

En plus de leur propriété, la plus spectaculaire, de présenter une résistance électrique parfaitement nulle en dessous d'une température critique T_c , les matériaux supraconducteurs ont également la remarquable capacité de pouvoir expulser un champ magnétique extérieur : c'est l'effet Meissner [16].

L'effet **MEISSNER**, fut découvert en 1933 par Meissner et Ochsenfeld sur le plomb [17]. Si l'on applique un champ magnétique à une substance supraconductrice à une température $T > T_c$, les lignes d'induction pénètrent dans l'échantillon. Si l'on refroidit progressivement cette substance, les lignes d'induction en sont brutalement expulsées lorsque la température devient inférieure à T_c . La substance est alors dans un état qu'on qualifie de diamagnétique parfait. Ce comportement n'est pas uniquement la conséquence de la conductivité parfaite du matériau comme le montre la figure I. 4.

Cette expulsion s'explique par l'apparition de courants supraconducteurs de densité $\mathbf{J} \sim \mathbf{H}/\lambda$ circulant à la périphérie de l'échantillon sur une profondeur λ de l'ordre de quelques milliers d'Angström. Ces courants créent une aimantation $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ qui permet d'annuler l'induction magnétique \mathbf{B} à l'intérieur du supraconducteur où on a alors :

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mathbf{0}.$$

\mathbf{J} ne peut toute fois pas dépasser une valeur maximale \mathbf{J}_C et, dans les supraconducteurs dits de type I, la supraconductivité est alors brutalement détruite au-dessus du champ H_c (appelé champ critique thermodynamique) pour lequel $\mathbf{J} = \mathbf{J}_C$.

En revanche, dans les supraconducteurs dits de type II, il devient énergiquement favorable de «laisser pénétrer» partiellement \mathbf{H} au dessus d'un seuil H_{c1} (champ critique inférieur). Le champ pénètre alors sous forme de tubes de flux portant chacun un quantum de flux $\Phi_0 = h/2e$. Ces tubes de flux sont entourés par des «tourbillons» (d'où le nom vortex) de courants de porteurs de charge supraconducteurs. Ces courants créent un champ magnétique opposé au quantum de flux. La supraconductivité est détruite dans le cœur du vortex sur une distance ξ de l'ordre de 10 à 50 Å [16] et le champ magnétique s'éteint progressivement sur une distance λ . Le matériau est alors dans un état mixte où le cœur des vortex est dans un état normal. Cela veut dire qu'en dehors des cœurs de vortex, le matériau est toujours supraconducteur et capable de conduire sans dissipation pourvu qu'il y ait continuité.

Lorsque la valeur de \mathbf{H} devient supérieure à H_{c2} (champ critique supérieur), le champ pénètre l'échantillon dans tout son volume. Il n'y a alors plus de supraconductivité.

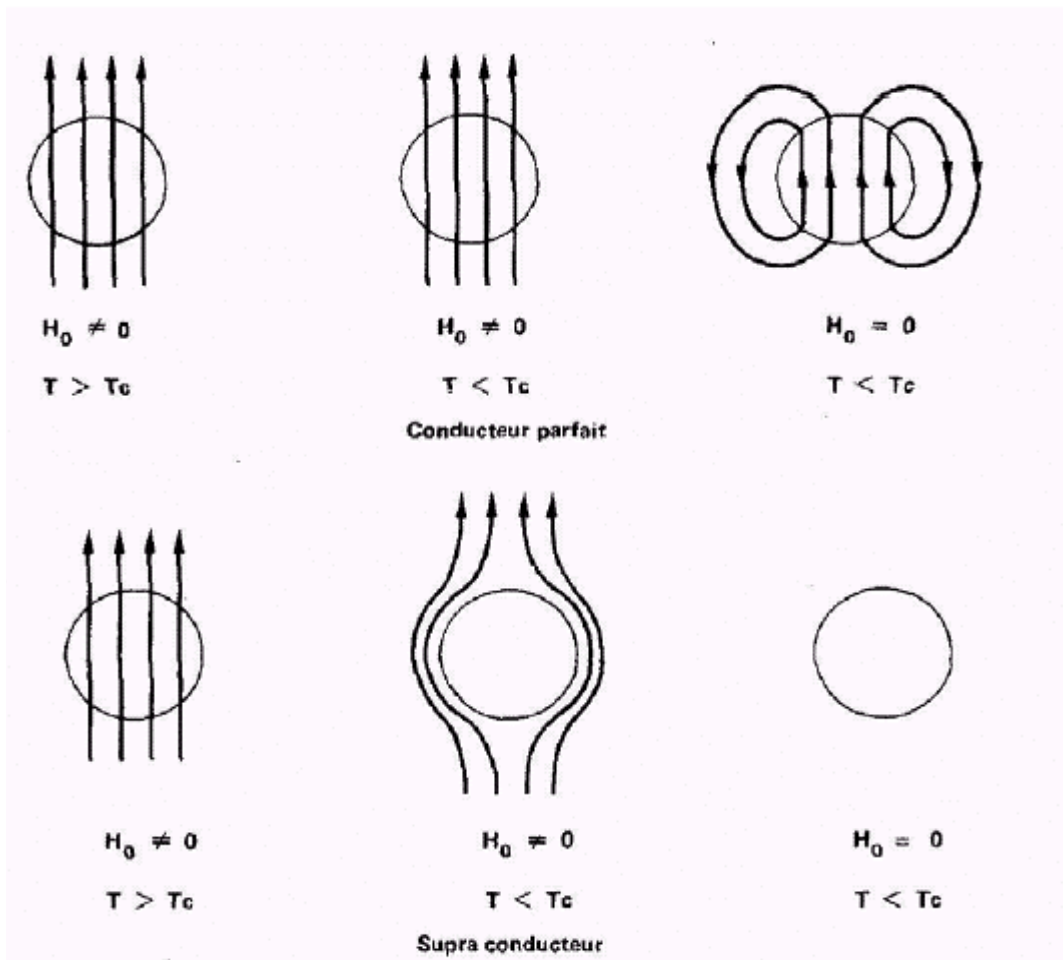


Fig. I.4. Comportement d'un conducteur parfait et d'un supraconducteur en présence d'un champ magnétique [15].

I-2-3-Courant Critique

Lors de la circulation de courants dans un supraconducteur, un champ magnétique est créée à la surface de l'échantillon et sur une profondeur λ . Si ce champ magnétique «auto-induit» est trop important et sa valeur dépasse celle du champ critique H_c alors le matériau perd ses propriétés supraconductrices. C'est ainsi une première définition de la densité de courant critique valable surtout pour les supraconducteurs de type I.

Dans le cas des supraconducteurs de type II, la pénétration du champ magnétique se fait, lorsque le champ induit par le courant dépasse H_{C1} , sous forme de vortex comme cela a été décrit plus haut. La conduction sans dissipation a lieu tant que les vortex restent piégés et n'ont pas de mouvement. Si par contre les vortex se déplacent à une vitesse v par exemple, un champ électrique $\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ est produit et son effet est équivalent à une résistivité $\rho_f = \mathbf{vB}/\mathbf{J}$. La dissipation produite par cette résistance finit, lorsqu'elle persiste ou augmente, par faire transiter le matériau qui n'est plus alors supraconducteur. Les vortex sont soumis à deux forces contraires

: la force d'ancrage et la force de Lorentz $\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$. Ainsi, lorsque la valeur du courant dépasse celle du courant critique J_c , la force de Lorentz devient supérieure aux forces d'ancrage des vortex. Cette valeur augmente avec la diminution de la température. Dans les mesures de transport, le courant critique est défini comme étant le courant pour lequel apparaît une tension correspondant à un champ électrique de 0,1 ou 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ suivant les auteurs.

I-3-État supraconducteur

L'état supraconducteur est caractérisé par deux longueurs caractéristiques, la longueur de pénétration de London λ_L et la longueur de cohérence ξ . Dans les SHTC, ces paramètres sont différents de ceux des supraconducteurs conventionnels et, compte tenu de leur anisotropie, dépendent des axes cristallographiques a, b, et c.

I-3-1-Profondeur de pénétration

Les frères F. et H. London en 1935 [18] ont donné une description phénoménologique de la supraconductivité. Ils ont proposé un concept basé sur une conduction à deux fluides : un fluide de porteurs de charges supraconducteurs et un fluide de porteurs de charges normaux auxquels sont associés les densités N_s et N_n liées à \mathbf{v}_s et \mathbf{v}_n respectivement.

Les densités satisfont la relation: $\mathbf{N} = N_s + N_n$

Où \mathbf{N} : le nombre moyen d'électrons par volume unitaire.

Les deux densités de courant satisfont les relations :

$$\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{N_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (\mathbf{J}_s = -e N_s \mathbf{v}_s)$$

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E} \quad (\mathbf{J}_n = -e N_n \mathbf{v}_n)$$

L'autre équation de London est:

$$\nabla \wedge \mathbf{J}_s = -\frac{N_s e^2}{mc} \mathbf{B}$$

En utilisant l'équation de Maxwell suivante:

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_s$$

Où ils ont négligé les courants de déplacement et le courant normal de fluide.

En utilisant l'équation:

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{B}) = -\nabla^2 \mathbf{B}$$

on obtient :

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi N_s e^2}{mc} \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}$$

Cette équation définit ainsi une profondeur de pénétration du champ magnétique, dite longueur de pénétration de London λ_L :

$$\lambda_L(T) = \left(\frac{mc}{4\pi N_s e^2} \right)^{1/2}$$

Où N_s : densité des électrons supraconducteurs ;
 e : charge de l'électron ;
 m : masse de l'électron ;
 c : vitesse de la lumière.

La profondeur de pénétration du champ magnétique λ_L est directement liée à la valeur du champ critique H_c par l'intermédiaire de la densité de courant critique à travers la formule suivante: $J_c = cH_c / (4\pi\lambda_L)$

Cette relation, déduite pour un cylindre supraconducteur de longueur infinie, est une conséquence de l'effet Meissner qui peut être considéré équivalent à la circulation d'un courant de densité J_c circulant sur une épaisseur λ_L et produisant un champ H_c .

Les équations de London permettent d'écrire la relation suivante entre le potentiel vecteur \mathbf{A} et la densité de courant \mathbf{J}_s :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s &= -eN_s \mathbf{v}_s \\ \text{d'où } \mathbf{v}_s &= -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \\ \text{Donc } \mathbf{J}_s &= \frac{N_s e^2}{mc} \mathbf{A} \end{aligned}$$

I-3-2-Longueur de Cohérence

En 1953 Pippard [19], émit l'hypothèse que la relation locale entre \mathbf{J}_s et \mathbf{A} devrait être substituée par une relation non-locale.

Pippard a été guidé par le travail de Chamber généralisant la loi d'Ohm et établissant la relation entre le champ électrique et la densité de courant dans les métaux. La relation trouvée est une solution de l'équation de Boltzmann dans le cas d'un mécanisme de dispersion caractérisé par un libre parcours moyen en électrodynamique dans les métaux normaux. Pippard propose l'expression suivante:

$$\mathbf{J}_s = -\frac{3}{4\pi\xi_0\Delta c} \int \frac{\mathbf{R}(\mathbf{R}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r}'))}{R^4} e^{-R/\xi} d\mathbf{r}$$

Pippard introduit ainsi une longueur, qui sera plus tard identifiée comme la longueur de cohérence, ayant le même rôle que le libre parcours moyen des électrons normaux. Cette longueur représente la plus petite dimension du paquet d'ondes formé par les porteurs supraconducteurs. Elle peut être déduite de l'hypothèse que seuls les électrons ayant un moment proche de la surface de Fermi peuvent jouer un rôle à la transition. Le niveau d'énergie de ces électrons doit donc différer de celui de Fermi d'une valeur inférieure ou égal à $k_B T_c$. Les électrons ont alors une variation de quantité de mouvement :

$$\Delta p \approx k_B T_c / V_F$$

On en déduit:

$$\xi_0 = a \hbar V_F / k_B T_c$$

où : a est une constante dépendant du matériau

$$V_F = \frac{p_F}{m} = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \text{ représente la vitesse des électrons à la surface de Fermi du matériau.}$$

Pippard tient compte des impuretés présentes dans le matériau avec la relation suivante :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}$$

où : l libre parcours moyen

ξ_0 la longueur de cohérence du matériau pur.

I-4-Les Différents Types de Supraconducteurs

On distingue deux types des supraconducteurs : type I et type II (nommés «*soft and hard superconductors*» en anglais), en raison de la différence dramatique dans leurs propriétés magnétiques et de transport.

I-4-1-Supraconducteurs de type I

Pour un supraconducteur de type I [20], le courant critique est simplement une conséquence du champ magnétique critique H_c . Dans ce type de supraconducteur, puisque H_c est bas, la densité de courant critique J_c est aussi basse. Le champ magnétique B est strictement nul dans le matériau lorsque son amplitude est inférieure à celle du champ critique B_c . Il y a alors expulsion totale du champ magnétique ou effet Meissner parfait. Lorsque l'amplitude du champ est supérieure à B_c , le matériau subit une transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal. Le matériau cesse d'être supraconducteur et B y pénètre totalement [21]. La manière dont la magnétisation M change avec H dans ce type de supraconducteur est montrée dans la figure I.5.

La variation de H_c avec la température détermine, pour les supraconducteurs de type I un diagramme de phase, schématisé en figure I.6. La magnétisation obéit à la relation $M = -H$ pour tous les champs inférieurs à H_c et puis devient nulle pour les champs supérieurs à H_c .

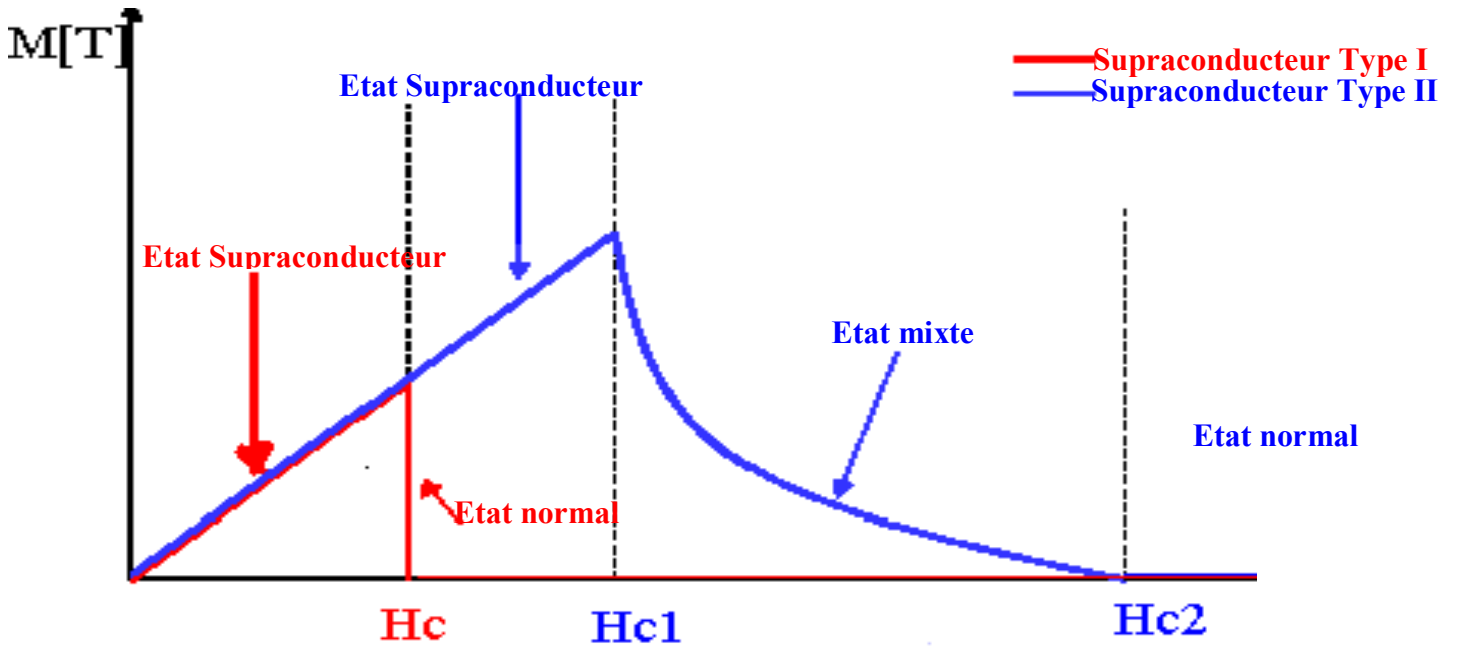


Fig. I.5. Aimantation en fonction du champ magnétique des supraconducteurs de type I et II [21].

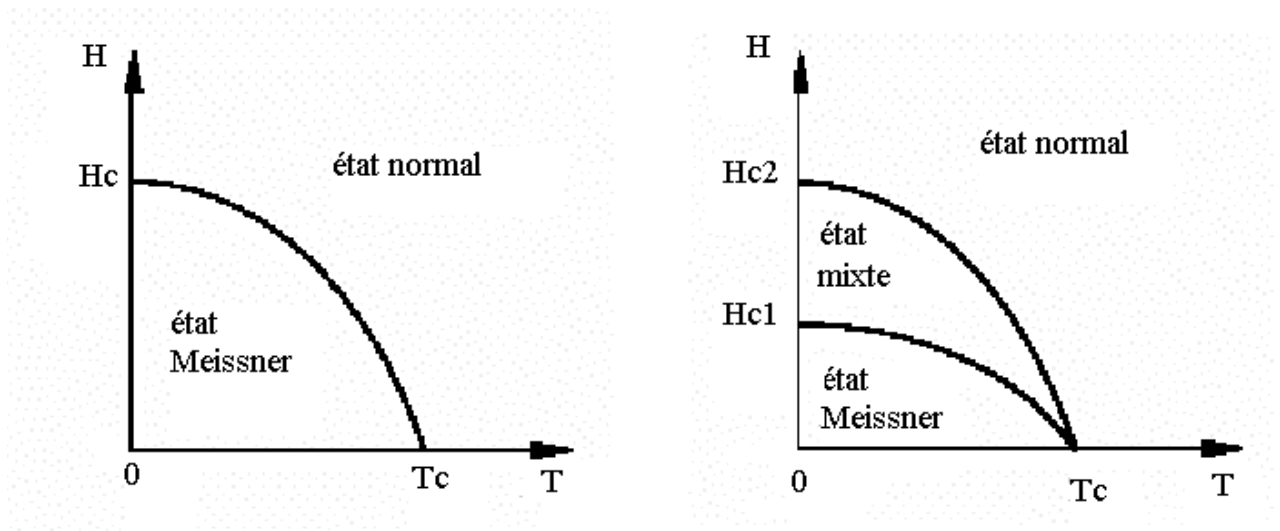


Fig. I.6. Diagrammes de phase (H,T) des supraconducteurs de type I et II [14].

I-4-2-Supraconducteurs de type II

Dans les supraconducteurs de type II [20], il y a deux champs critiques : le champ critique inférieur, noté H_{c1} , et le champ critique supérieur, noté H_{c2} . Pour de petites valeurs du champ appliqué H , l'effet Meissner-Ochsenfeld donne encore $M = -H$ et il n'y a aucun champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon, $B = 0$. Lorsque l'amplitude du champ devient supérieure à H_{c1} , le matériau laisse pénétrer partiellement le champ sous forme de quanta de flux ou vortex et $B \neq 0$ et l'amplitude de M commence à diminuer. Le supraconducteur est alors dans un état qualifié de mixte. En augmentant encore le champ H au-delà de H_{c2} la supraconductivité est détruite et $M = 0$.

Le diagramme de phase dans le plan (H, T) d'un supraconducteur de type II est caractérisé par l'existence d'une zone supplémentaire comprise entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$ et correspondant à l'état mixte (Fig. I.6) [14].

I-5-Théories phénoménologiques

I-5-1-Théories de F. et H. London

En 1935, les frères London[22] présentent une explication de l'effet Meissner et proposent que le champ magnétique B décroît à l'intérieur de façon exponentielle avec la distance sur une longueur dite profondeur de pénétration λ_L de London. En résolvant l'équation de diffusion du flux magnétique obtenue à partir des équations de Maxwell, ils introduisent λ_L :

$$\nabla \wedge \mathbf{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \text{ avec } \lambda_L = \frac{m}{\mu_0 N_s e^2}$$

où :

m et e respectivement masse et charge de l'électron ;

N_s nombre d'électrons supraconducteurs.

La solution de l'équation est de la forme :

$$B(x) = B(0).e^{\frac{-x}{\lambda_L}}$$

où x est la distance depuis la surface du supraconducteur.

La décroissance exponentielle du champ depuis la surface du supraconducteur montre que l'effet Meissner ne s'applique pas à la totalité du volume de l'échantillon. Le matériau est donc un diamagnétique parfait à l'exception d'une couche en surface, d'épaisseur λ_L où s'établissent les super courants d'écrantage du champ extérieur.

I-5-2-Théorie de Ginzburg-Landau

En 1950 [18], Ginzburg et Landau donnent une description phénoménologique de la supraconductivité. Cette théorie est basée sur la théorie générale des transitions de phase du second ordre proposée par Landau en 1937. Ginzburg et Landau ont décrit la supraconductivité à travers un paramètre d'ordre Ψ , qui peut être interprété comme la fonction d'onde des électrons supraconducteurs. Le carré de l'amplitude de cette fonction d'onde correspond à la densité locale des paires supraconductrices $n_s(r)$:

$$\Psi(r) = n_s(r)$$

Au dessus de T_c , l'état supraconducteur est détruit et $\Psi = 0$.

La théorie GL définit également un paramètre $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$. Ce paramètre est pratiquement constant lorsque la température varie. Lorsque la température est proche de T_c , deux limites sont définies pour κ :

- pure : $\kappa = 0.96 \lambda_L(0)/\xi_0$;
- sale : $\kappa = 0.715 \lambda_L(0)/l$.

La limite pure correspond aux supraconducteurs de type I, alors que les supraconducteurs de type II sont dans la limite sale [23].

I-5-3-Théorie d'Abrikosov

En 1957, Le physicien A. A. Abrikosov trouve une solution de l'équation de Ginzburg-Landau dans le cas d'un supraconducteur dans un champ magnétique. Il démontra analytiquement que le champ magnétique pénètre un matériau de type II sous la forme de minuscules tourbillons d'électricité, contenant chacun un quantum de flux magnétique Φ_0 . Ces tourbillons sont appelés vortex. Comme l'expérience le confirmera, les vortex forment un réseau triangulaire régulier [24]. Ce réseau triangulaire porte le nom de réseau d'Abrikosov. Le pas du

réseau, confirmé expérimentalement, est : $a = \left(\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2}$ ou $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ [25].

Abrikosov classe les supraconducteurs en deux catégories suivant la valeur du paramètre κ :

- $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$: le supraconducteur est dit de type I;
- $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$: le supraconducteur est dit de type II.

I-5-4-Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS)

I-5-4-1-Les paires de Cooper

Reynolds et Maxwell découvrent en 1950 l'effet isotope [26], en montrant que la température de transition T_c et le champ critique B_c d'un supraconducteur dépendent de la masse des ions formant le réseau cristallin. Cet effet isotope implique que la supraconductivité n'est pas un phénomène purement électronique puisque la masse des ions est prise en considération et se manifeste seulement quand le réseau est en vibration. Frohlich et Bardeen démontrent alors, chacun de son côté, qu'un électron résidant dans le réseau cristallin peut attirer un autre électron.

Après la découverte de l'attraction entre les électrons, en 1956, Cooper a étudié théoriquement pour la première fois ce qui se produit quand deux électrons avec des énergies cinétiques E_1 et E_2 sont ajoutés à un métal au zéro absolu. Il a conclu, qu'en présence d'une interaction attractive même très faible, le liquide de Fermi des électrons individuels est instable et n'importe quelle petite perturbation qui donne aux deux électrons une énergie supérieure à celle de Fermi (E_F), où leur déplacement est possible, abaissera l'énergie du système par la formation de la paire. Les énergies des deux électrons ajoutés au système doivent être supérieures à E_F pour ne pas violer le principe d'exclusion de Pauli. Selon Cooper, le mécanisme de diffusion des électrons met en jeu une interaction électron-phonon, l'électron occupant l'état \mathbf{k}_1 émet un phonon qui est absorbé par l'électron occupant l'état \mathbf{k}_2 . L'état global des deux électrons $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ est invariant au cours de la diffusion. L'énergie est minimisée au maximum pour $\mathbf{K} = 0$, c'est-à-dire : $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$. On assiste donc à la création d'une paire d'électrons de spins et de vecteurs d'onde \mathbf{k} opposés et dont le centre de masse est immobile. La paire ainsi créée est appelée *paire de Cooper*.

I-5-4-2-La théorie BCS

En 1957[14], John Bardeen, Leon Cooper, John Schrieffer reçoivent le prix Nobel de physique pour leur théorie, appelée depuis lors théorie BCS, qui donne une description cohérente de l'état supraconducteur. La théorie BCS apporte une amélioration au modèle balistique simple de l'électron libre en considérant un réseau cristallin composé d'ions et pouvant subir de petites déformations. La propagation de ces déformations est faite par des ondes de pression appelées phonons. La théorie BCS tient compte d'une interaction entre l'électron de charge négative et les ions de charge positive. Lorsqu'il se déplace, un électron va, par attraction coulombienne (Fig. I.7), modifier légèrement la position des ions situés sur son parcours. Ces distorsions ou phonons créent de petites zones positives qui attirent un autre électron. Comme les électrons se déplacent

plus vite que les noyaux, le premier électron est loin de l'ion qu'il a déplacé lorsque le second électron arrive. La paire est donc liée par une interaction décalée à la fois dans le temps et dans l'espace. La création de la paire de Cooper dépend naturellement du matériau utilisé et de sa

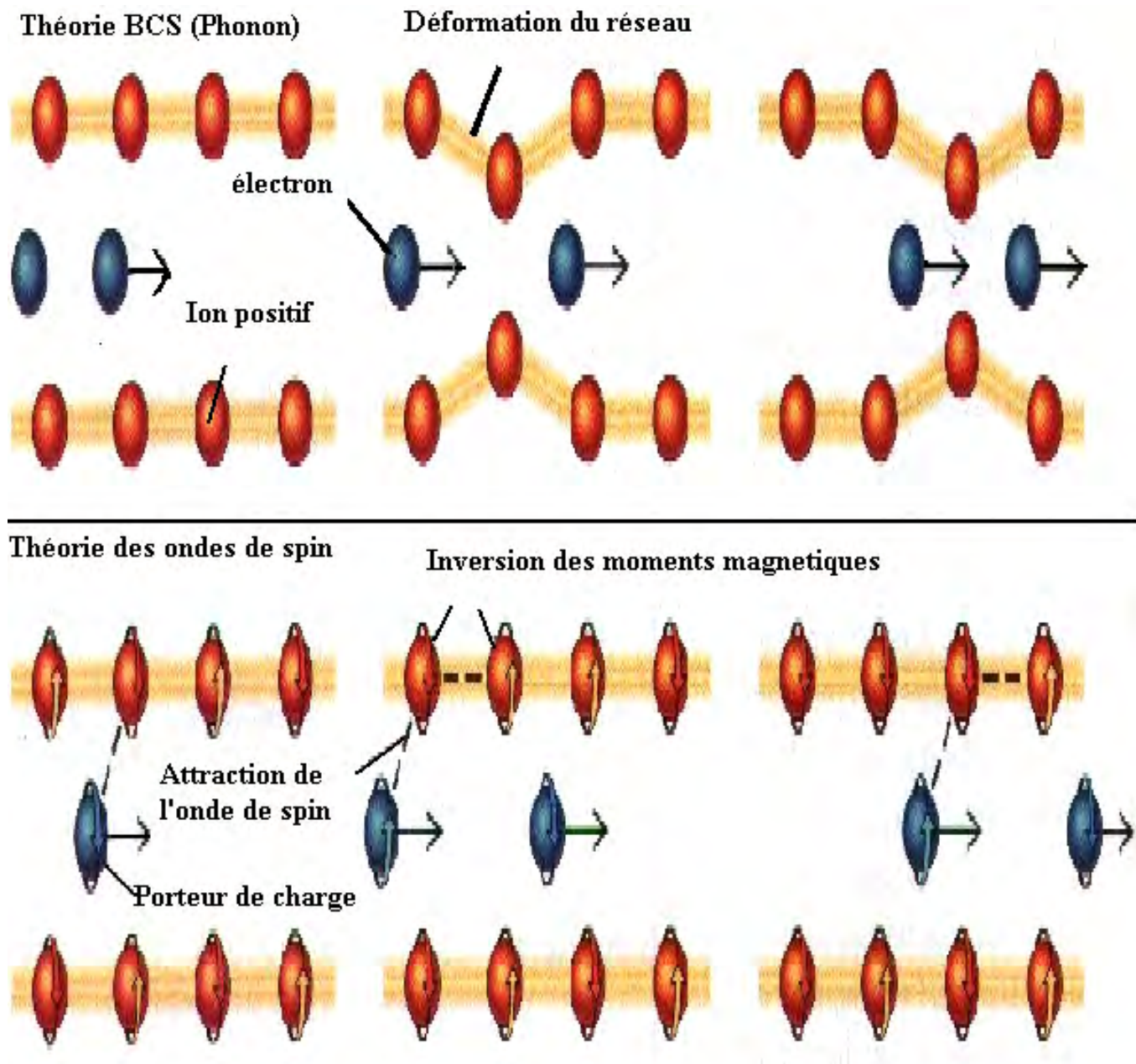


Fig. I.7. Mécanisme de formation des paires de Cooper [14].

température. Le mécanisme de formation de la paire de Cooper peut aussi être expliqué par la

théorie des ondes de spin. La figure I.7 explique aussi schématiquement comment l'attraction de l'onde de spin provoque l'inversion du spin du porteur de charge qui passe à côté. Cette explication trouve son intérêt pour expliquer la supraconductivité dans les matériaux où l'effet isotope n'a pas pu être mis en évidence.

I-5-5-Effet Josephson

En 1962 [27] et à partir de la théorie BCS, Brian David Josephson prédit l'apparition d'un courant entre deux matériaux supraconducteurs séparés par une couche mince faite d'un matériau isolant ou métallique non-supraconducteur. Ces travaux lui ont valu le prix Nobel de physique en 1973, avec Leo Esaki et Ivar Giaever. L'effet Josephson est un effet tunnel et on parle de jonction Josephson qui peut être de type SIS (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur), SNS (Supraconducteur-Normal-Supraconducteur) ou SS'S (Supraconducteur- Supraconducteur de qualité inférieure- Supraconducteur).

Bien que les paires de Cooper ne puissent pas exister dans un isolant ou un métal non-supraconducteur, Josephson supposa donc que les électrons peuvent traverser par effet tunnel la couche isolante séparant les deux supraconducteurs. Ceci revient à introduire dans l'hamiltonien de la jonction le terme de couplage tunnel. En utilisant en plus l'état BCS et la théorie des perturbations au deuxième ordre, Josephson obtient le résultat remarquable qu'un courant doit circuler spontanément, sans appliquer de tension, à travers la jonction conformément à l'expression :

$$I = I_c \sin (\varphi_G - \varphi_D)$$

Où : φ_G, φ_D phase de la fonction d'onde de Ginzburg-Landau du supraconducteur à gauche ou à droite, respectivement, de la jonction ;

I_c courant critique ou maximal de la jonction.

Cette équation montre que le courant généré dépend de la différence de phase $\Delta\varphi = \varphi_G - \varphi_D$ entre les fonctions d'onde de Ginzburg-Landau des supraconducteurs des deux côtés de la jonction. Il s'agit donc, en quelque sorte, d'une preuve directe de l'existence de la cohérence de phase dans les supraconducteurs. Lorsque aucune tension n'est appliquée à la jonction, donne lieu, à un courant continu et pour cela l'effet Josephson est appelé effet Josephson continu ou DC. Lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée à la jonction, le courant traversant est alternatif. Le courant a pour amplitude I_c et fréquence $\nu = 2eV/h$. Son expression est alors de la forme :

$$I = I_c \sin (\Delta\varphi(0) + (2eV/h)t)$$

On parle alors d'effet Josephson alternatif ou AC.

Chapitre II

*Propriétés Structurelles et
électroniques des SHTC*

II-Supraconducteurs à haute température critique (SHTC)

Les SHTC sont presque tous des cuprates, c'est-à-dire des composés à base d'oxyde de cuivre CuO. Ils comportent généralement un ou plusieurs plans CuO₂ dans leur structure. Les différents modèles théoriques leur attribuent des propriétés particulières. Ainsi, l'YBaCuO et les composés au bismuth sont des céramiques possédant une maille assez complexe et une forte anisotropie due à la superposition des plans supraconducteurs CuO₂ (nommés plans ab) et de plans isolants. Ces plans isolants ont deux fonctions : stabiliser la structure cristallographique de l'ensemble et constituer un réservoir de charges pour les plans supraconducteurs.

II-1-Propriétés générales

II-1-1-Structure

La structure de tous les cuprates présente un ou plusieurs blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO₆ aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui même centré dans une maille cubique. Le plan CuO₂ est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et ont une symétrie quadratique [28]. Les matériaux peuvent être ainsi classifiés suivant le nombre de couches CuO₂ et on a par exemple :

- matériaux à une seule couche : Bi₂Sr₂CuO_{6+d} (Bi2201), HgBa₂CuO_{4+d} (Hg1201), et La_{2-x}Sr_xCuO₄ (LSCO) ;
- matériaux bicouche : Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} (Bi2212), HgBa₂CaCu₂O_{6+d} (Hg1212), et YBa₂CuO_{7-d} (Y123) ;
- matériaux tri couche : Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} (Bi2223) et HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+d} (Hg1223) [29].

Le nombre de plans CuO₂ a une corrélation directe avec les propriétés supraconductrices. De manière générale, la température critique T_c augmente lorsque le nombre n de couches CuO₂ augmente. Cette règle est vérifiée dans la même famille de composés comme ceux au bismuth par exemple.

Beaucoup de cuprates, tels que Y123 et Bi2212, possèdent une légère distorsion orthorhombique. Les cuprates sont classés suivant l'élément principal (Y, Bi, La, Tl, Hg, etc.) intervenant dans la formule. La complexité des formules chimiques rend utile l'emploi d'abréviations comme l'illustre le tableau II.1 ci-dessous [30,31].

Cuprates	Plans CuO ₂	T _c (K)	Abréviation
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	1	38	LSCO
Nd _{2-x} Ce _x CuO ₄	1	24	NCCO
YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x}	2	93	Y123
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	1	12	Bi2201
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	2	95	Bi2212
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	3	110	Bi2223
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	1	95	Tl2201
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	2	105	Tl2212
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	3	125	Tl2223
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₄ O ₁₁	4	128	Tl1224
HgBa ₂ CuO ₄	1	98	Hg1201
HgBa ₂ CaCu ₂ O ₈	2	128	Hg1212
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	3	135	Hg1223

Tableau. II.1 : Exemple d'abrégations utilisées pour quelques cuprates [32].

II-1-2-Anisotropie

En raison de la structure des composés de SHTC, les électrons se déplacent facilement dans certaines directions, et avec difficulté dans d'autres. Cette propriété est la conséquence de l'anisotropie de structure qui a pour conséquence le comportement anisotrope de la densité du courant critique et du champ magnétique critique [33]. La densité de courant critique est élevée lorsque la direction du courant est suivant les plans CuO₂ mais deux à trois ordres de grandeur plus petite lorsque cette direction est perpendiculaire à ces mêmes plans CuO₂. Ceci est dû au fait que le passage du super courant à travers la couche isolante d'oxyde métallique se réalise par effet tunnel. De même, le champ magnétique critique est beaucoup plus élevé lorsqu'il est appliqué dans la direction perpendiculaire aux plans que dans celle parallèle à ces mêmes plans [34,35].

II-2-Structure cristalline des cuprates à base de bismuth

La famille des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (ou système BSCCO) se compose essentiellement de trois phases supraconductrices : Bi2201, Bi2212 et Bi2223 [36]. Parmi ces phases, la première phase découverte est la phase (Bi2212) en 1988 [37].

Dans la structure des composés de cette famille, contenant n plans CuO_2 par demi-cellule:

- Les plans CuO_2 sont responsables des propriétés supraconductrices ;
- Les deux plans BiO jouent le rôle de réservoir de charges;
- Les plans supplémentaires SrO assurent la stabilité de la structure.

A partir de $n=2$, les plans des atomes de Ca s'intercalent entre les plans voisins de CuO_2 . La structure de ces composés est souvent orthorhombique avec des paramètres de maille **a** et **b** très proches (ce qui fait parfois qualifier la structure de pseudo tétragonale), alors que le paramètre **c** varie selon la phase. Le paramètre de maille **c** varie, de manière plus importante, en fonction de la teneur en oxygène ainsi que de la composition cationique. Les valeurs moyennes des paramètres de maille des trois composés, au voisinage de l'état optimal, sont reportées dans le Tableau. II.2. La structure de ces composés appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [38].

Phase	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Bi2201	5.362	5.374	24.6
Bi2212	5.414	5.418	30.7
Bi2223	5.414	5.418	37.1

Tableau. II.2 : Valeurs des paramètres cristallins.

Le rôle des atomes de cuivre et d'oxygène dépend de leur position dans la maille élémentaire. La figure II.1 donne les conventions de notation utilisées pour reconnaître ces atomes. Des travaux plus récents [39] attribuent aux trois composés une structure à symétrie tétragonale de groupe d'espace $I4/m\bar{3}m$. Dans cette structure, on considère une maille cristallographique plus importante composée de deux mailles élémentaires. Les n plans CuO_2 , où s'intercalent les $n-1$ atomes de calcium, unissent les deux mailles élémentaires.

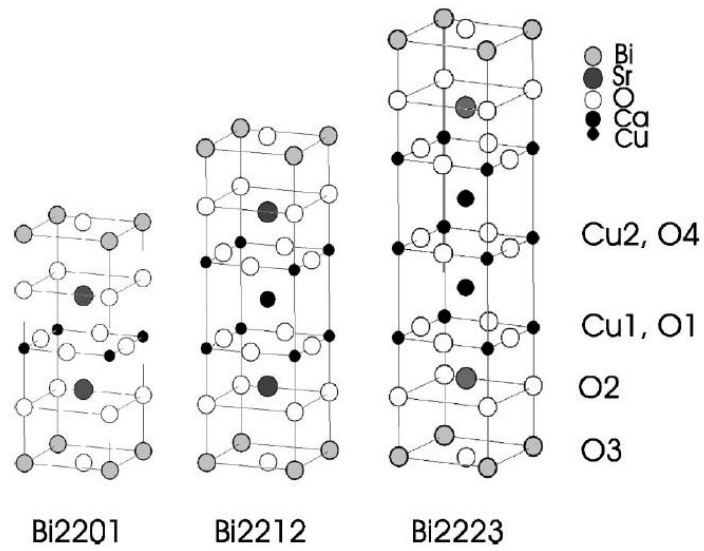


Fig. II.1. Notations utilisées pour les atomes de cuivre et d'oxygène dans la maille élémentaire des trois phases de cuprates à base de bismuth [39].

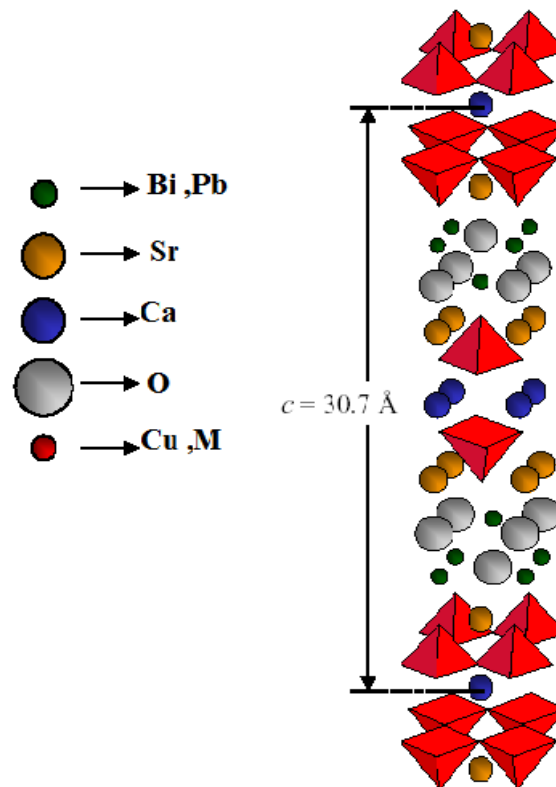


Fig. II.2. Structure cristallographique de la phase Bi2212 [40]

II-3-Propriétés électroniques des cuprates supraconducteurs

La plupart des propriétés électroniques se déroulent dans les plans CuO_2 . Ces plans séparés par des plans réservoirs de charge, diffèrent d'un système à un autre.

II-3-1-Les plans CuO_2

Le plan CuO_2 est considéré par la majorité des auteurs comme responsable de la supraconductivité à haute température critique. Le plan CuO_2 est composé de pyramides [28], formées par les atomes d'oxygène, où le cation de l'atome de cuivre se trouve au centre du plan basique (Fig. II.3). Les atomes de cuivre des plans CuO_2 sont nettement plus proches des atomes d'oxygènes du plan (1.9 \AA) que des atomes d'oxygènes à leur verticale (2.4 \AA).

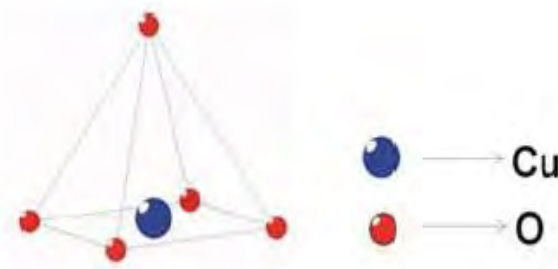


Fig. II.3. Disposition des atomes d'oxygène et de cuivre dans le plan CuO_2 [28].

Le recouvrement entre orbitales des atomes du cuivre et des atomes d'oxygène est important. Il autorise un dopage des plans CuO_2 par des trous en nombre variable, via un mécanisme de transfert de charge entre les atomes d'oxygène et les plans réservoirs de charge (Fig. II.5). Le nombre de trous, transféré des plans réservoirs de charge vers les plans CuO_2 [41,42], contrôle les propriétés électriques de ces matériaux.

II-3-2-Dopage et diagramme de phase

II-3-2-1-Généralités

Selon le nombre de porteurs de charges dans les plans CuO_2 , tous les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) à base d'oxyde de cuivre, présentent un diagramme de phase (T , dopage). Les propriétés électroniques varient d'une région antiferromagnétique à un liquide de Fermi en passant par la région supraconductrice. Ce diagramme de phase présente plusieurs zones (Fig. II.4).

En absence de dopage ou pour un dopage très faible, et en dessous d'une température T_N , le composé est un isolant de Mott avec un ordre antiferromagnétique. L'augmentation

progressive des trous dans les plans CuO_2 , provoque une transition du composé isolant antiferromagnétique à un composé métallique où l'ordre antiferromagnétique est perdu.

A partir d'une certaine valeur de dopage, le composé devient supraconducteur. Le domaine de dopage où le composé est supraconducteur peut se diviser en deux parties : sous-dopée et sur-dopée. La température critique augmente avec le dopage jusqu'à un maximum dans la région sous-dopée, faisant une pointe dans la région, correspondant à un dopage dit « optimal

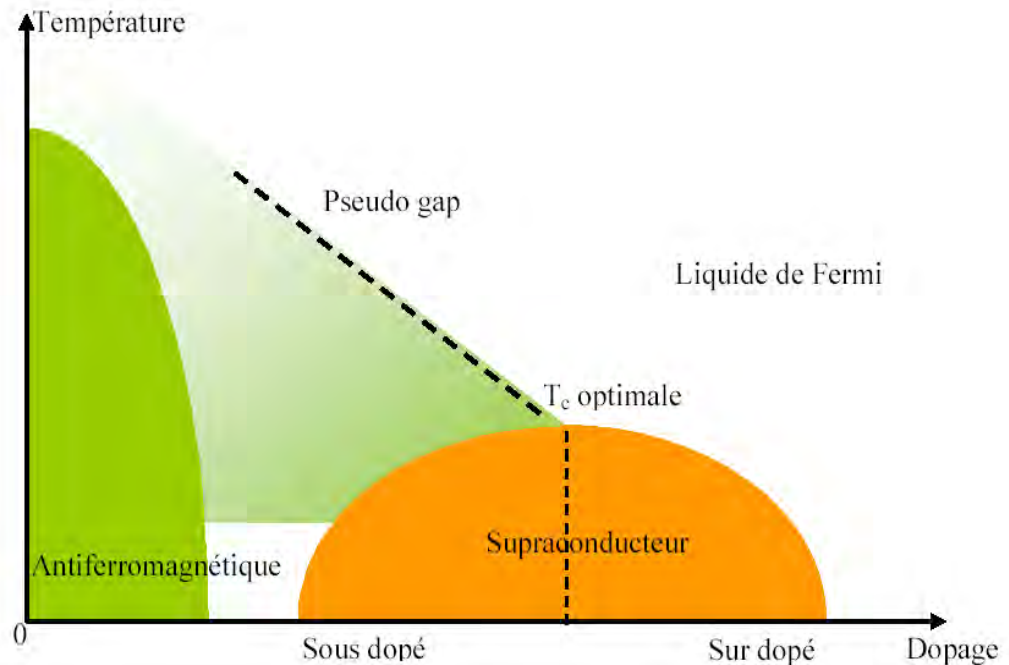


Fig. II.4. Diagramme de phase du cuprates [43].

», pour ensuite décroître jusqu'à zéro dans la région sur dopée. Dans la région sous-dopée et au-dessus de la ligne de T_C (dans la zone où le composé est dans son état normal), une nouvelle ligne, correspondant à la suppression (ou au gel) des excitations électroniques de basse énergie, peut être tracée. La température correspondant à cette ligne est notée T^* . Ce passage est connu sous le nom "d'ouverture d'un pseudogap"[44].

II-3-2-2-Région antiferromagnétique

Les propriétés magnétiques [45] des cuprates proviennent des électrons d des cations de cuivre des plans CuO_2 et de la manière dont les atomes de cuivre et oxygène sont ordonnés dans la structure pérovskite. Certaines propriétés particulières des plans CuO_2 expliquent l'originalité des SHTC :

-Configuration électronique $3d^9$ des ions de transition Cu^{2+} et leur positionnement dans un octaèdre d'oxygène; ces ions possèdent un trou unique sur une orbitale d de type x^2-y^2 ; la faible valeur $\frac{1}{2}$ du spin de Cu^{2+} renforce les effets de fluctuations quantiques du spin;

-Une très forte covalence entre ions Cu^{2+} et ions O^{2-} , liée à la géométrie des plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.9\AA) et au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène et du cuivre sont les plus proches; cette covalence correspond à l'hybridation entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du cuivre et l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu.

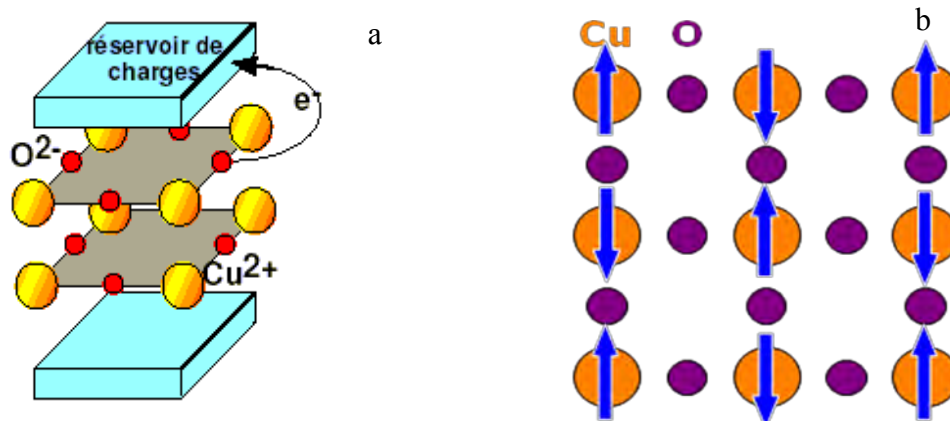


Fig. II.5. Représentations schématiques des plans CuO_2 [41,46]:

- Transfert des charges entre les ions O^{2-} (représentés en rouge) et les réservoirs de charge;
- Ordre antiferromagnétique des spins Cu^{2+} .

Comme dit plus haut, le cuivre est entouré par cinq oxygènes formant une pyramide à base carrée lorsque la structure est tétragonale. La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche $3d$ des atomes de cuivre est levée sous l'effet du champ cristallin. La levée de dégénérescence se traduit par l'apparition des orbitales (par ordre décroissant d'énergie) dx^2-y^2 , dz^2 , dyz , dxz et dxy . Les quatre orbitales d'énergie inférieures, y compris xy , xz , yz , et $3z^2-r^2$, sont entièrement occupées, alors que l'orbitale avec de l'énergie la plus élevée, x^2-y^2 , est à moitié pleine (ou demi remplissage). Les orbitales x^2-y^2 , dxy , dyz , dxz et $3z^2-r^2$ pointant vers des oxygènes voisins.

Le champ cristallin sépare aussi les trois orbitales $2p$ des oxygènes du plan, donnant lieu (par ordre décroissant d'énergie) à une orbitale π parallèle au plan CuO_2 ; une orbitale π et une orbitale σ pointant vers les cuivres voisins (Fig. II.6). L'énergie de l'orbitale $2p_\sigma$ (ou π) est très proche de celle de l'orbitale $3dx^2-y^2$ du cuivre, il y a recouvrement géométrique de ces deux orbitales et donc une forte hybridation entre elles [47,48]. Ainsi, en absence de dopage, si les

interactions coulombiennes étaient négligées, les plans CuO_2 devraient constituer un métal avec

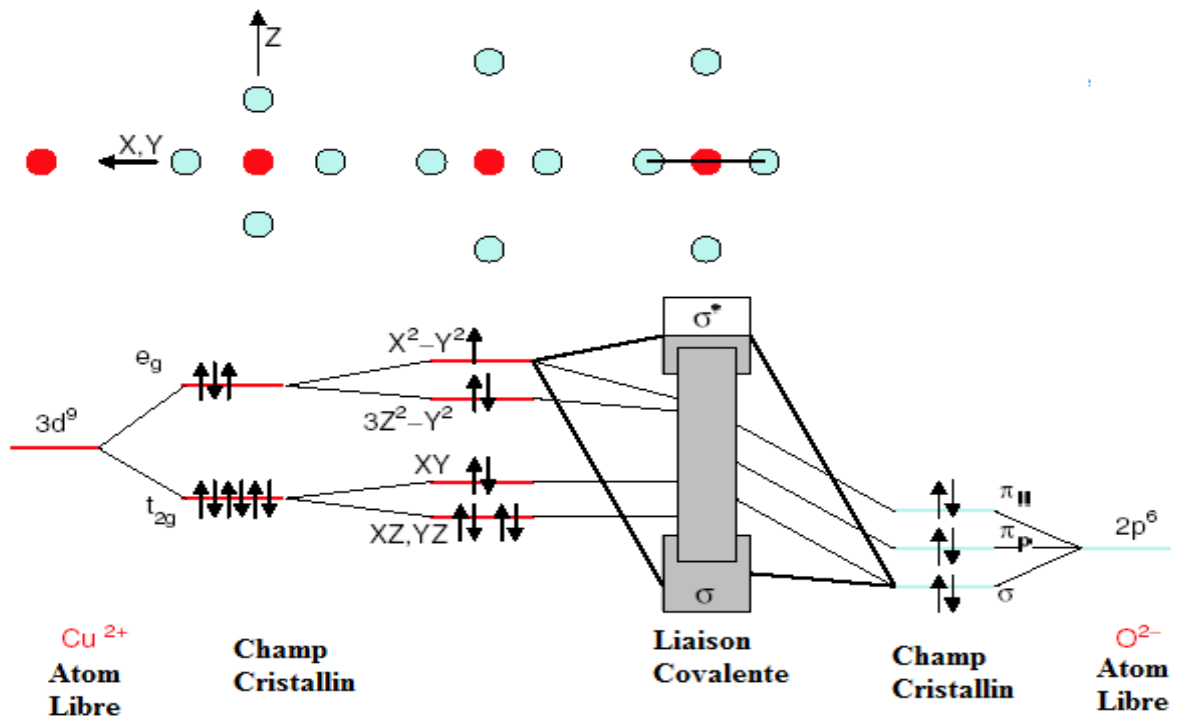


Fig. II.6. Représentation schématique de la levée de dégénérescence des orbitales 3d de Cu et des orbitales 2p de O. En réalité, le matériau est isolant avec un ordre antiferromagnétique. C'est un cas typique d'isolant de Mott, où les trous ont intérêt à se localiser sur les cuivres pour diminuer les interactions coulombiennes entre trous sur le même site [49].

Les trous se déplaçant dans les plans CuO_2 peuvent être décrits par un hamiltonien de Hubbard à deux dimensions et à trois bandes. La figure II.7 résume schématiquement les structures de bandes des plans CuO_2 en absence et en présence des interactions électroniques.

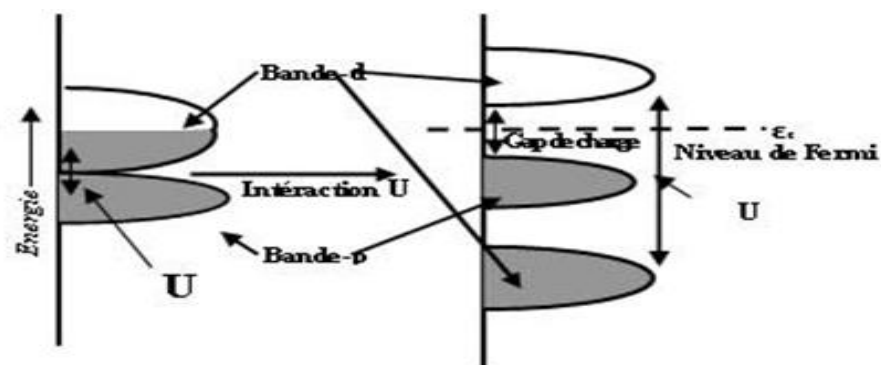


Fig. II.7. Diagramme d'énergie correspondant à la création des niveaux de Hubbard et à l'intercalation de la bande p de l'oxygène.

II-3-2-3-Région supraconductrice

Elle est divisée en deux parties.

-Partie correspondant au sous-dopage : la température critique T_c augmente avec le dopage jusqu'à une valeur maximale dite dopage optimal. De récentes mesures de la linéarité de la résistivité et la dépendance en $1/T$ de l'effet Hall montrent que le transport est non usuel. Le magnétisme est marqué par la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les densités des spins sur les sites cuivre avec une réminiscence de la phase antiferromagnétique.

-Partie correspondant au sur-dopage : T_c décroît quand le dopage augmente jusqu'à disparition de la supraconductivité. Dans ce régime, les études expérimentales sont très incomplètes dans l'état actuel des connaissances par rapport aux régimes sous dopés. Elles sont parfois peu reproductibles d'une famille de composés à une autre. Différentes observations vont dans le même sens : La résistivité des plans semble tendre, comme dans un métal, vers une proportionnalité au carré de la température; Les mesures de photoémission montrent l'existence d'une surface de Fermi; L'anisotropie est réduite; La susceptibilité statique et les mesures en RMN, du temps de relaxation longitudinal T_1 du cuivre des plans, montrent un comportement constant semblable à celui d'un métal; Les mesures de neutrons ne permettent pas de mettre en évidence de fortes corrélations magnétiques.

II-4-Substitution chimique

II-4-1-Introduction

Le dopage est l'opération qui modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans CuO_2 . Il est possible de doper le composé de deux façons différentes :

-En substituant un cation par un autre de valence différente (dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, on substitue des La^{3+} par des Sr^{2+});

-En ajoutant des oxygènes supplémentaires :

- Dans le composé Bi-2212, sous différents recuits d'oxygène, on peut insérer des oxygènes dans les plans BiO ;
- Dans le composé Y123, on peut insérer des oxygènes dans les chaînes CuO .

La substitution par des atomes, de valence ou de rayon atomique différent, va se traduire par une modification, du dopage d'une part, et de la structure d'autre part, dans l'environnement immédiat du site substitué [50]. Il est aussi possible de doper les plans CuO_2 en provoquant un transfert de charge depuis les blocs réservoirs [46]. Ce transfert de charge s'obtient en changeant la composition de ces blocs constitués généralement d'un atome de valence positive (cation)

entouré d'atomes d'oxygène. Le changement est effectué soit par ajout d'atomes d'oxygènes, soit en remplaçant les cations par d'autres atomes de valence différente.

Dans les familles YBaCuO, HgBaCuO, TlBaCuO par exemple, on peut introduire dans des sites lacunaires du réseau des oxygènes supplémentaires. Dans les familles LaCuO et Bi₂Sr₂YCu₂O₈, on peut substituer aléatoirement le La³⁺ par le Sr²⁺, ou l'Y³⁺ par le Ca²⁺. Les ions oxygènes O²⁻ des plans se transforment alors en O⁻ pour préserver la neutralité électrique. La substitution cationique hétérovalente ou l'oxydation mènent ainsi à l'introduction de trous sur l'orbitale 2p des oxygènes des plans.

L'utilisation des substitutions permet de tenir une des clefs de la compréhension de la supraconductivité : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non relié à leur effet sur d'autres propriétés du système. Ceci devrait permettre de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité.

II-4-2-Effet des substitutions

II-4-2-1-Effet de substitution dans la phase Bi2223 et Bi2212

Les substitutions dans les cuprates à base de bismuth ont concerné principalement la phase Bi2223 et le site Bi dans le but de faciliter l'obtention et la stabilité de la phase. C'est ce que montrent, en 1988, M. Takano *et al* [51] avec une substitution partielle de Bi par Pb. Le remplacement partiel du bismuth par du plomb ou de l'antimoine permet de synthétiser des composés avec des propriétés supraconductrices stables et une T_c plus élevée. Ceci serait la conséquence du changement partiel, induit par la substitution du bismuth par un atome de valence inférieure, de la valence du cuivre de +2 à +3 [52].

La substitution partielle, dans les composés de départ, de Bi₂O₃ par PbO aide à stabiliser la phase Bi2223 et augmente de ce fait sa fraction volumique [53]. Une proportion stœchiométrique 15% de Pb, à la place de Bi, est suffisante pour obtenir une phase Bi2223 pure et stable, comme le montrent Ertan Sahin *et al* [54].

En ce qui concerne la phase Bi2212, la substitution de Bi par Pb se traduit par une amélioration remarquable des propriétés supraconductrices. C'est le cas des propriétés d'ancrage des vortex telles que la ligne d'irréversibilité et la densité de courant critique sous champ magnétique. De plus, si la stœchiométrie en oxygène est bien contrôlée, une grande amélioration de la densité de courant critique est possible jusqu'à 77 K [55, 56, 57].

II-4-2-2-Effet de substitution sur la température critique T_c et les plans CuO₂

H. Salamati *et al* [58] ont mis en évidence que la température de transition T_C augmente légèrement d'abord pour atteindre un maximum à x = 0.1 puis diminue graduellement pour le

composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$. Cette diminution n'est pas très rapide, mais T_C s'annule soudainement quand le contenu de Pr est proche de $x=0.6$. Le remplissage des trous est une possible explication de la suppression de T_C . Le volume supraconducteur effectif diminue également avec le taux de Pr. Les analyses de fluctuation de la conductivité montrent que la constante J couplage des plans CuO_2 diminue aussi avec l'augmentation du taux de Pr.

Ce n'est pas le cas du composé Y123 où la substitution de Y par Pr [59] change seulement la densité de trous dans les plans CuO_2 , alors que la structure des chaînes CuO demeure inchangée. Dans de tels échantillons, les T_C obtenues sont de 92,75 et 40 K pour un taux de Pr $x = 0, 0.15$ et 0.35 , respectivement.

La substitution de Ca^{2+} par Y^{3+} s'avère être la plus efficace. Cette substitution induit une diminution de la concentration en trous dans les plans CuO_2 . Des échantillons fortement sous dopés sont obtenus avec des concentrations de 20% ($T_C = 35$ K) et 35% ($T_C = 40$ K) d'yttrium ajoutés à 50% de plomb [59].

La substitution sur les emplacements de Cu est fondamentalement différente de celle sur les emplacements de Ca. L'effet de la substitution sur les emplacements de Cu est beaucoup plus fort parce qu'il affecte directement les propriétés supraconductrices par des changements dans les plans CuO_2 alors que la substitution sur Ca affecte principalement le réservoir de charge.

L'étude, faite par D. T. Verebelyi *et al* [60], de l'effet des substitutions, par des atomes possédant un moment magnétique (Co, Fe et Ni), sur la conductivité thermique montre que la supraconductivité n'est pas détruite.

L'étude de M.J. Skove *et al* [61] sur l'effet, de la substitution par Co, sur la résistivité montre un comportement dépendant de la concentration de Co.

De nombreux travaux ont traité l'influence des dopants tels que (Ni, Zn) sur le site cuivre. Parmi ceux-ci, citons quelques études effectuées sur des échantillons céramiques :

Y. K. Kuo *et al* [62] ont observés une diminution de T_C avec une substitution aussi bien par une impureté magnétique, telle que le nickel, que non magnétique, telle que le zinc ;

C'est ce que montre aussi A. Mourachkine [63] sur des monocristaux, dopés par Ni ou Zn, élaborés en utilisant la méthode de flux ; Avec des taux de 1.5 % pour Ni et de 1% pour Zn, les T_C des deux composés sont comparables et comprises entre 75 et 76 K ;

H.L. Liu *et al* [64] montrent dans une étude des propriétés optiques dans le plan ab que le dopage par Ni provoque un changement considérable de la dépendance en fréquence de la conductivité optique dans l'état normal.

II-4-2-3-Effet de substitution dans la phase Bi (Pb) 2212

H. Berger *et al* [65] montrent la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans la phase Bi(Pb)2212 où Ca est partiellement substitué par Dy. Les auteurs montrent que les phases ferromagnétiques et supraconductrices ne sont pas séparées mais constituent une seule phase. Lorsque la supraconductivité disparaît, le ferromagnétisme persiste jusqu'à la température ambiante. Ce phénomène avait été déjà découvert dans des systèmes à fermions lourds et dans des SHTC au ruthénium.

La substitution de Cu par Zn ou Co se traduit par une diminution de la T_C comme le montre le travail de M. K. Yu et J. P. Franck [66]. La diminution induite par le cobalt est beaucoup plus importante que celle induite par le zinc sauf que pour ce dernier la supraconductivité disparaît beaucoup plus tôt.

L'étude de A. Biju *et al* [67] sur l'effet de l'addition de Yb dans la phase Bi(Pb)2212 montre une amélioration de la formation de la phase, de la densité de courant critique ($J_C \approx 688$ A/cm²) et de la température critique ($T_C \approx 94.5$ K).

Chapitre III

*Elaboration de la phase $\text{Bi}(\text{Pb}, \text{M})_{2212}$
et Technique de Caractérisation*

III-1-Introduction

Nous avons utilisé, pour la synthèse de nos échantillons, la méthode de réaction à l'état solide ou voie solide. Cette méthode consiste à mélanger des poudres d'oxydes ou carbonates des cations constitutifs de la céramique et à les faire réagir par traitement thermique, éventuellement en plusieurs étapes, avec des broyages intermédiaires. Elle présente l'avantage de la simplicité et permet, moyennant quelques précautions élémentaires, un bon contrôle de la stœchiométrie des cations. Elle donne par ailleurs d'excellents résultats pour certains supraconducteurs comme par exemple $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

III-2-Elaboration de nos échantillons

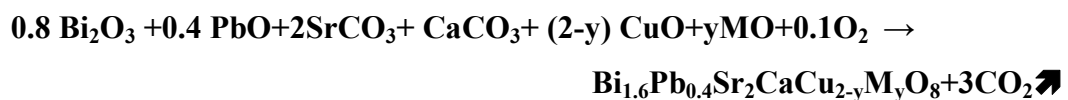
Les échantillons que nous avons élaborés sont des composés appartenant au système Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O où nous essayons de substituer le cuivre des plans CuO_2 par le zinc, le fer, le titane, aluminium et le sodium. Le contrôle du taux de substitution rencontre plusieurs problèmes dont les plus importants sont les pertes de masse des composés de départ, causés principalement par l'évaporation.

Le choix de la composition initiale, est essentiel, car il détermine au cours de la synthèse, la nature et la quantité des phases intermédiaires ainsi que le chemin réactionnel menant à la formation de Bi(Pb)-2212. De petites variations de stœchiométrie peuvent engendrer des variations dans la formation de la phase Bi(Pb)-2212. Nous avons choisi la stœchiométrie 2/2/1/2 afin de ne pas nous éloigner de la phase pure et éviter la formation des phases secondaires.

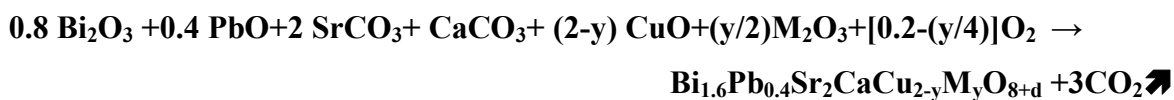
- Phase Bi(Pb)2212 : les masses sont dans les proportions Bi : Pb : Sr : Ca : Cu correspondant à 1.6 : 0.4 : 2 : 1 : 2. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



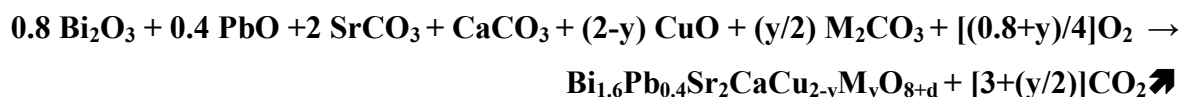
- Phase Bi(Pb)2212 dopée avec M = Zn, Fe, Ti, Al et Na : les masses sont dans les proportions Bi : Pb : Sr : Ca : Cu : M correspondant à 1.6 : 0.4 : 2 : 1 : 2-y : y, avec y = 0.02, 0.04, 0.06 pour M = Zn, Fe, Ti et y = 0.2, 0.4, 0.6 pour M = Al, Na. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



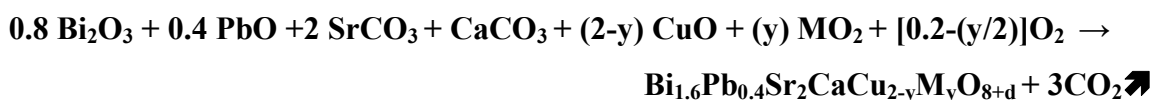
où M = Zn.



où M = Fe, Al



où M = Na



où M = Ti

III-2-1-Broyage

Après une pesée de ces matériaux avec une précision de 10^{-4} g à l'aide d'une balance électronique, l'ensemble est broyé manuellement dans un mortier en agate où de l'acétone est ajouté comme liant liquide pour faciliter le broyage et minimiser la taille des grains. Le mélange de départ est broyé jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Le broyage est une opération qui peut être répétée plusieurs fois au cours de l'élaboration d'un échantillon. Le but est au départ d'obtenir une bonne répartition des composés utilisés, puis successivement une meilleure réactivité des différentes zones de l'échantillon.

III-2-2-Calcination

Après le broyage une calcination est faite. Cette opération consiste à chauffer le mélange des produits de départ à des températures élevées sans arriver à l'état de fusion [68]. Elle est utilisée pour éliminer les carbonates du mélange (dégagement du CO_2) et elle a, de plus, l'avantage d'améliorer la densité de la poudre. Durant la calcination, les carbonates se décomposent selon les réactions suivantes :



La poudre ainsi obtenue est placée dans des creusets cylindriques en alumine et portée à une température de 800°C pendant 10 heures. Après un broyage la poudre subit une deuxième calcination à une température de 810°C pendant 30 heures. Les rampes de montée et descente en température sont maintenues à $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le cycle thermique utilisé pour la calcination de nos échantillons est schématisé en (Fig. III.1).

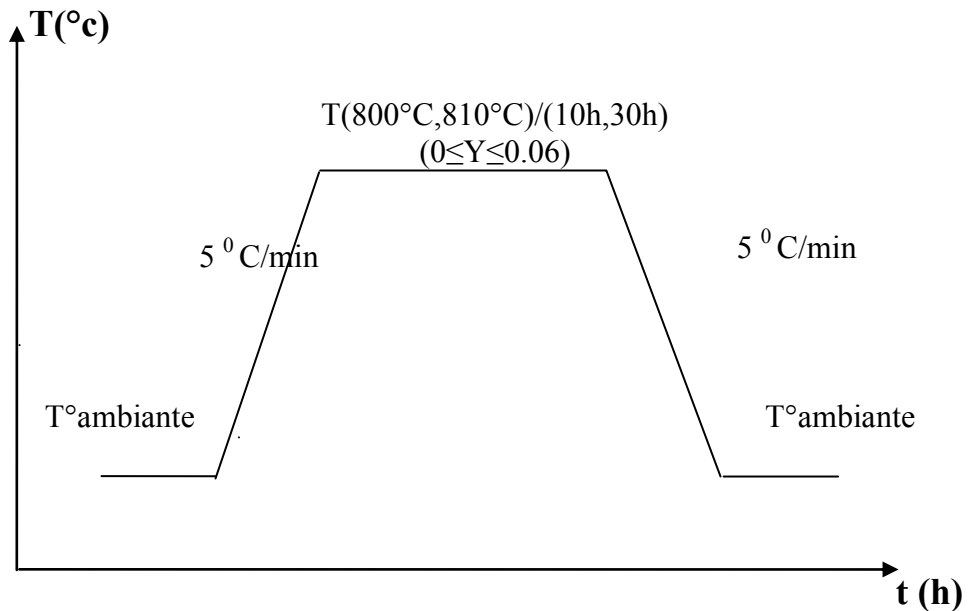


Fig. III.1. Programme thermique d'un cycle de calcination.

III-2-3-Mise en forme

Avant le frittage, qui permettra d'obtenir par chauffage une céramique massive, les particules de poudre enrobées ou non d'un liant, sont comprimées dans une matrice qui préfigure la forme définitive de la pièce frittée. Le produit issu de la compression est souvent appelé "*comprimé*", "*pièce à vert*" ou "*cru*" [69]. La compression permet de mettre en contact les particules de poudres, de diminuer la porosité et de donner une tenue mécanique au produit avant frittage. Comme les échantillons, que nous formons, ont la forme de pastille, c'est ce dernier terme que nous utiliserons. Les poudres calcinées sont broyées en ajoutant l'acétone et sont compactées à l'aide d'une presse hydrostatique pour obtenir des pastilles cylindriques de 13mm de diamètre et de 1 à 3mm d'épaisseur. La pression utilisée est de $3\text{t}/\text{cm}^2$.

III-2-4-Frittage

Donner une définition simple et complète du frittage n'est pas aisé. A ce terme sont associées plusieurs définitions. Nous proposons deux définitions du frittage reportées dans la littérature [70] :

- G.Cizeron : le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le

processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.

- J.-M. Haussonne : Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants

Généralement, on distingue deux types de frittage :

- Frittage en phase solide : si tous ces constituants restent en phase solide ;
- Frittage en phase liquide : si au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'un au moins des constituants reste en phase solide.

Les pastilles de nos échantillons ont été frittées à une température de 840°C pendant 50 heures. Après un broyage, de nouvelles pastilles sont réalisées dans les mêmes conditions pour un autre frittage. Les rampes de montée et descente en température sont maintenues à $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le cycle thermique utilisé pour ces frittages est schématisé en (Fig. III.2).

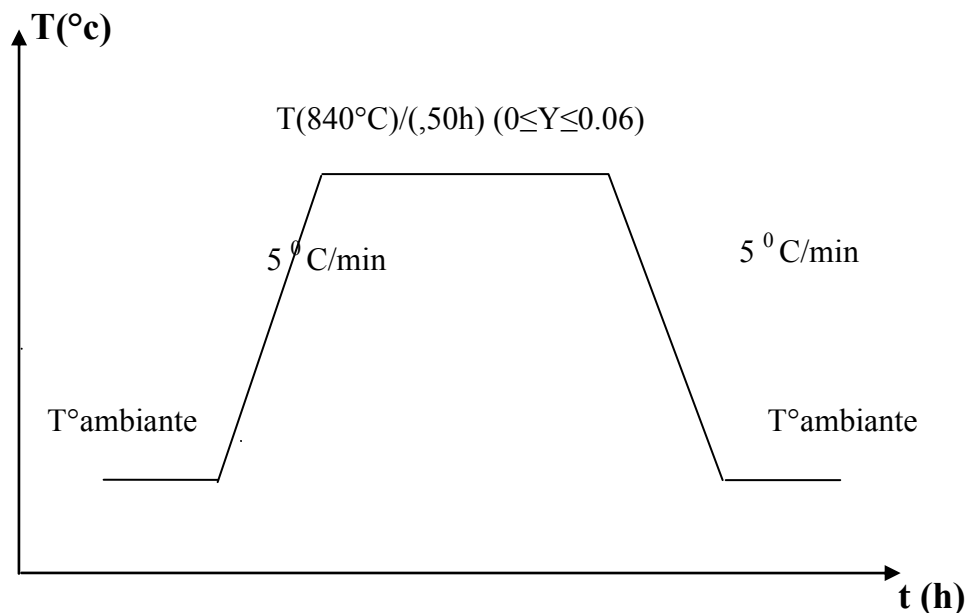


Fig. III.2. Programme thermique d'un cycle de frittage.

L'organigramme représenté dans la figure III.3 résume la procédure d'élaboration des échantillons ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisations utilisées.

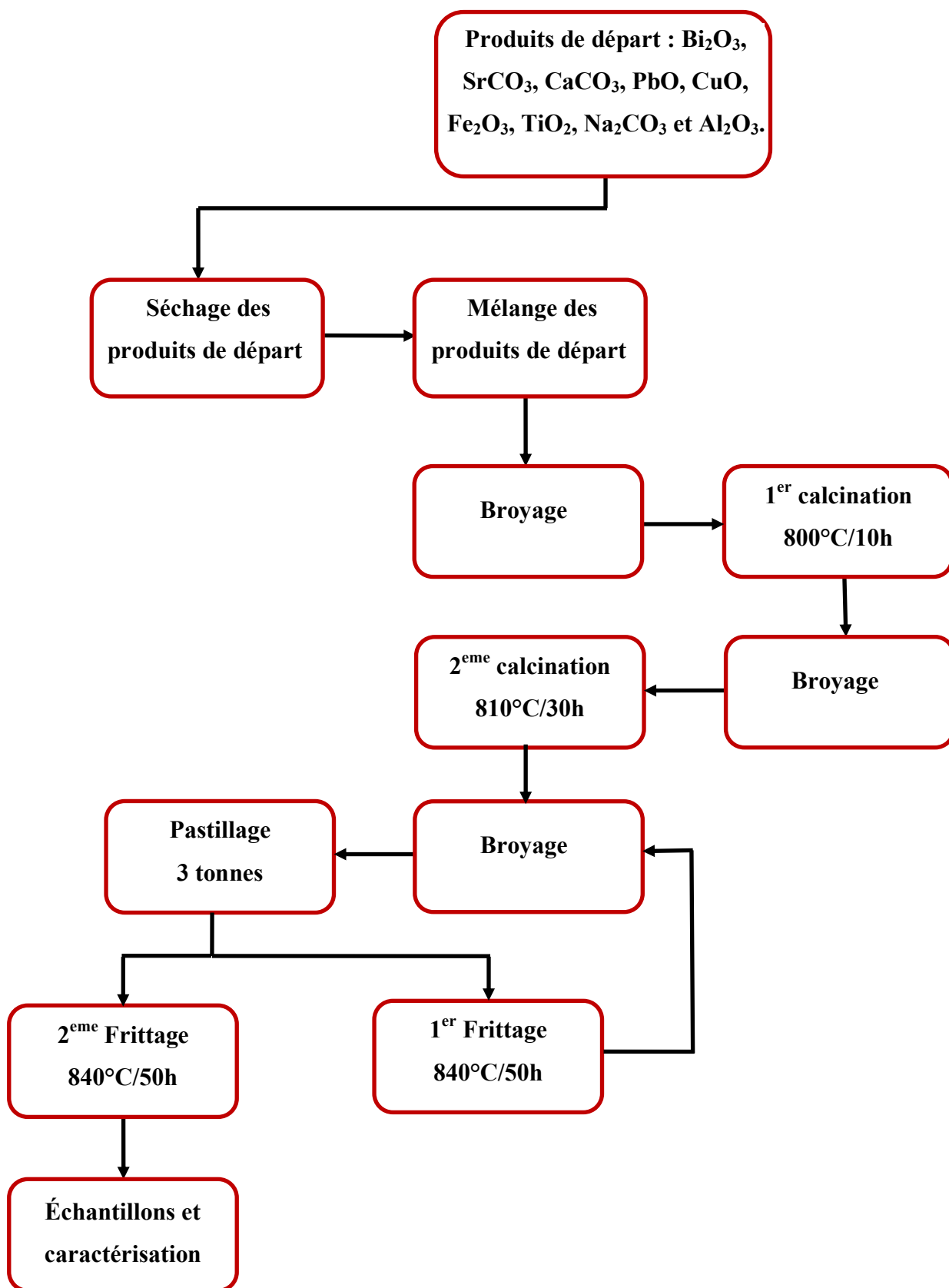


Fig. III.3. Organigramme de la procédure d'élaboration de nos échantillons.

Pour les échantillons dopés par le Zn la procédure d'élaboration des échantillons a été changée : une seule calcination et un seul frittage ont été effectués.

III-3-Techniques de caractérisation

Pour déterminer la structure, les différentes phases formées et la variation morphologique des microstructures au cours des traitements thermiques, nous avons employé les techniques de caractérisations suivantes:

- Diffraction des rayons X (DRX) et détermination de la maille à l'aide du logiciel DicVol 04;
- Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX;
- Mesure de la résistivité en fonction de la température ρ (T);
- Mesures magnétiques.

III-3-1-Diffraction des rayons X

III-3-1-1-Introduction

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière, mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Vers les grandes longueurs d'onde, les tubes à rayons X peuvent émettre des rayonnements identiques à de la lumière ultraviolette et, à l'autre extrémité du spectre, des rayons semblables aux rayons émis par les corps radioactifs. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle $0,5\text{\AA} \div 2,5\text{\AA}$. Notons que les rayons X utilisés en radiocristallographie ont en moyenne une longueur d'onde plus courte (de $0,05\text{\AA}, 1\text{\AA}$).

On sait que l'énergie radiante se manifeste selon les expériences sous l'un de ses deux aspects complémentaires: corpusculaire et ondulatoire.

-Aspect corpusculaire : un faisceau est assimilé à un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière, c . Chaque photon possède l'énergie $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$.

La fréquence des rayons X étant environ 1000 fois celle de rayons lumineux, le "photon X" possède une énergie bien plus grande que celle du photon de lumière.

-Aspect ondulatoire: on considère ici des ondes caractérisées par leurs longueurs d'onde. L'optique des rayons X a les mêmes bases théoriques que l'optique ordinaire, mais l'interaction des rayons X et de la matière a des propriétés particulières qui proviennent de deux faits essentiels :

- Longueur d'onde des rayons X du même ordre de grandeur que les dimensions des atomes et la distance entre les atomes dans la matière à l'état condensé ;
- Grande énergie du photon comparable à l'énergie de liaison des couches électroniques les plus profondes de l'atome [71].

Dans la diffraction sur poudre, on perd des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal parce qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. Elle donne toutefois accès à un certain nombre d'informations importantes.

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié. L'identification des phases existantes peut aussi être effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée comme les fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes). En ajustant les intensités calculées sur les intensités observées, on peut affiner la structure cristallographique des composés [72].

La diffraction des rayons X sur poudre permet : l'identification des phases, l'analyse quantitative du mélange des phases, l'affinement de structures cristallographiques en s'appuyant éventuellement sur des hypothèses structurales, la mesure de la taille des cristallites, la mesure des contraintes locales et l'analyse de textures. Elle permet, entre autres, de déterminer la structure cristalline des composés ayant une densité électronique périodique.

La plupart des installations de diffraction de rayons X pour poudres utilisent des tubes RX avec une anticathode en cuivre (Cu) avec une longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$. Toutefois, il peut être nécessaire de choisir un autre type d'anticathode pour l'analyse de certains matériaux.

La longueur d'onde obtenue étant dépendante de la nature du métal constituant l'anticathode, on pourrait théoriquement disposer d'une grande variété de longueurs d'ondes [73].

III-3-1-2-Description du diffractomètre

Il s'agit d'un diffractomètre de type D8-Advance fabriqué par la société Siemens. Il est composé d'une source de rayons X, d'une chambre où les échantillons seront déposés et d'un détecteur qui enregistrera l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition des données se fait sur ordinateur grâce à un logiciel permettant une interface graphique interactive. La source de rayons X est une cible de cuivre bombardée par des électrons. Ces électrons, émis par un filament de tungstène dans lequel circule un courant pouvant atteindre 40 mA, sont accélérés par un potentiel de 40 kV. Environ 2% des électrons émis contribueront à exciter le cuivre, le reste sera perdu en chaleur. Un refroidissement continu à l'eau est nécessaire lors des manipulations [71].

Les spectres de diffraction des échantillons sont enregistrés dans un domaine angulaire de 0° à 155° avec un pas de 0.008° à 0.02° et un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde.

La figure III.4 montre le schéma de principe d'un diffractomètre.

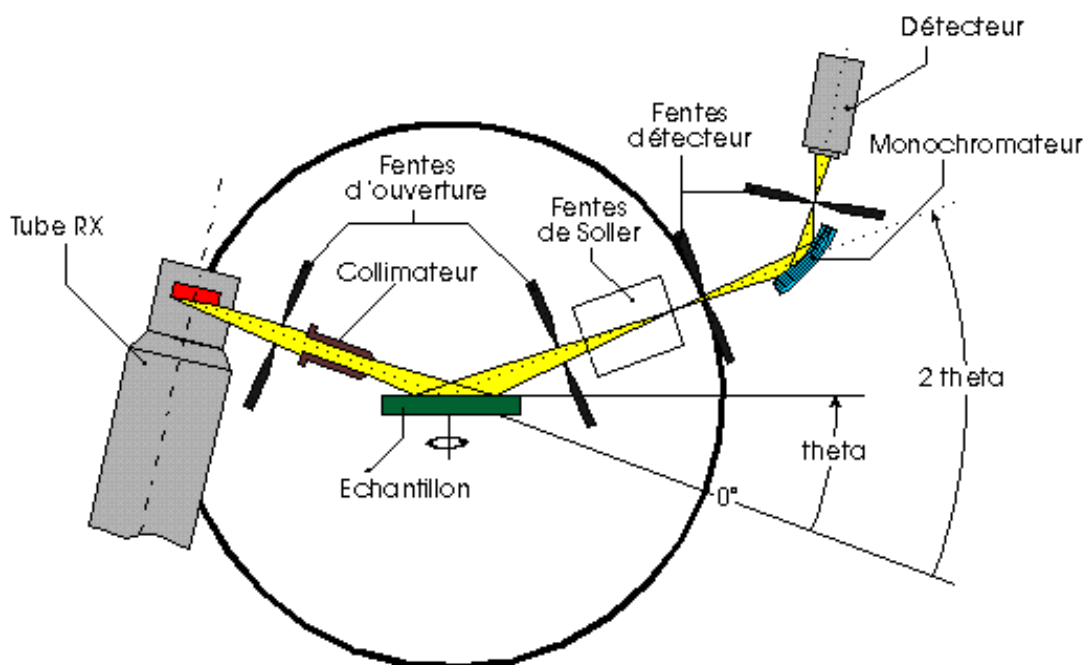


Fig. III.4. Schéma de principe d'un diffractomètre.

III-3-1-3-Caractéristiques techniques et réglages utilisés

Caractéristiques techniques.

- Fabricant : Siemens.
- Type : D8 Advance.
- Tube à rayons X "Céramique".
- Alimentation du tube : 40 kV et 30 mA.
- Monochromateur arrière.
- Détecteur.
- Compteur à scintillations.
- Support mono échantillon ou passeur automatique à 40 échantillons.
- Possibilité d'utilisation en incidence rasante pour les films minces.
- Fente/collimateur : 1° en entrée + collimateur et 1° en sortie + fentes de Soller.
- Domaine angulaire exploitable de 10 à 120 ° (en 2 Theta).
- Pas réglable de 0.008 à 0.02°.
- Temps de comptage réglable de 0.03 à 1 seconde.

Réglages utilisés.

- Support mono échantillon.
- Domaine angulaire : 10 à 90°.
- Pas : 0.02°.
- Temps de comptage : 0.45 s.
- Anode Cu ; $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$.
- Potentiel d'accélération du tube X : 40 KV.
- Courant d'alimentation de l'anode : 30 mA.

III-3-1-4-Analyse des spectres de DRX

III-3-1-4-1-Traitement des données.

Les spectres de DRX sont enregistrés dans des fichiers de type RAW où, outre les conditions d'enregistrement sont enregistrés les différentes intensités supposées être mesurées avec un pas angulaire constant. Ainsi, dans le fichier, n'est pas enregistrée la position angulaire correspondant à chaque intensité. Le fichier est enregistré avec un codage binaire particulier. Le logiciel Winfit permet de transformer le fichier RAW en un fichier codé en ASCII pouvant être lu par la plupart des logiciels d'analyse et de traitement des spectres de DRX. Le tracé et l'analyse des spectres de diffraction sont faits avec un autre logiciel: Winplotr. Ce logiciel

permet de tracer les spectres de diffraction à partir de fichiers de données crus (RAW) ou normaux (ASCII) provenant de mesures de diffractions des neutrons, de rayons X (rayonnement conventionnel ou synchrotron) ou de logiciels d'affinements de structure de type Rietveld tels que Fullprof. Winplotr est souvent employé pour déterminer la position angulaire des pics de diffraction. Ces positions angulaires sont ensuite utilisées par des logiciels d'analyse de données de diffraction des poudres afin de calculer la structure équivalente la plus probable (ex: FullProf, DICVOL04)[74].

III-3-1-4-2-Méthode dichotomique de Louër

Le logiciel DICVOL04 est basé sur cette méthode. Le logiciel permet à partir des positions angulaires des pics de diffraction de calculer la structure équivalente la plus probable en donnant:

- le système de la structure étudiée ;
- les paramètres de maille;
- les plans de diffraction (indices hkl);
- les distances inter réticulaires (d_{hkl}).

La stratégie de cette méthode est fondée sur la variation des paramètres du réseau direct par dichotomies successives. Elle s'applique à toutes les symétries. L'approche pragmatique, pour un jeu particulier de données, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque les programmes génèrent plus d'une solution, la meilleure peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou de mérite. Deux critères sont utilisés:

- Mn: Facteur de mérite proposé par De Wolff et défini par la relation suivante :

$$M_n = \frac{Q_{Calc}^{max}}{2N_{Calc} \langle \delta \rangle}$$

N_{calc} : Nombre de raies distinctes calculées et potentiellement observables jusqu'à la dernière raie utilisée.

$$Q_{Calc}^{max} = \text{maximum de } Q_N = \frac{1}{d_N^2}$$

d_N : distance inter réticulaire de la raie de diffraction numéro N

$\langle \delta \rangle$: Ecart absolu moyen entre les positions observées et calculées.

- F_N : Facteur de mérite introduit par Smith et Snyders et défini par la relation suivante :

$$F_N = \frac{N}{\prec |\Delta 2\theta| \succ N_{Possible}}$$

$N_{Possible}$: Nombre de diffractions observées jusqu'au pic numéro N [75].

Le logiciel DICVOL04, par rapport à la version DICVOL91, apporte les améliorations suivantes:

- tolérance de la présence de raies de diffraction d'impuretés (ou mal mesurées);
- réglage de la position zéro;
- revue de toutes les raies mesurées à partir de la solution trouvée, généralement à partir des vingt premières raies;
- analyse de la maille cristallographique, basée sur le concept de la maille réduite, pour identifier les solutions monocliniques et tricliniques équivalentes ;
- analyse optionnelle des données de la poudre pour détecter la présence d'un décalage significatif du zéro [76].

III-3-2-Microscopie électronique à balayage

III-3-2-1-Introduction

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variable sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Le MEB peut être couplé à un système d'analyse de Dispersion d'Énergie des rayons X rétro diffusés ou EDX (Energy Dispersive Analysis of X-ray). Ce système permet l'analyse, à la surface de l'échantillon, de la composition atomique de la zone éclairée par le faisceau.

III-3-2-2-Principe de fonctionnement

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Une source fournit un faisceau d'électrons qui est focalisé sur un diaphragme par un jeu de lentilles. Une lentille objectif refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<5 à 20nm). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon.

Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau ;

Les émissions qui ont lieu sous l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon sont par

exemple :

- Emission d'électrons secondaires ;
- Rétrodiffusion d'électrons primaires ;
- Emission d'électrons Auger ;
- Emission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger ;
- Emission de photons UV-visible.

La figure III.5 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. : des inclusions sur une surface de rupture).

Le MEB utilise, avant tout, les électrons secondaires et rétrodiffusés pour former les images. Il existe principalement deux modes de travail : **Le mode composition** fondé principalement sur les électrons rétrodiffusés et **Le mode topographie** pour lequel l'information est apporté principalement par les électrons secondaires.

Ces derniers, faiblement liés, sont éjectés des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils sont de faible énergie (<50 eV), avec un maximum d'intensité vers 5 à 10 eV. Par conséquent, ils ont un libre parcours moyen et une profondeur d'échappement très faible, de 5 à 20 nm. La résolution du MEB est donnée par cette dernière. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon.

L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine l'agrandissement [77]

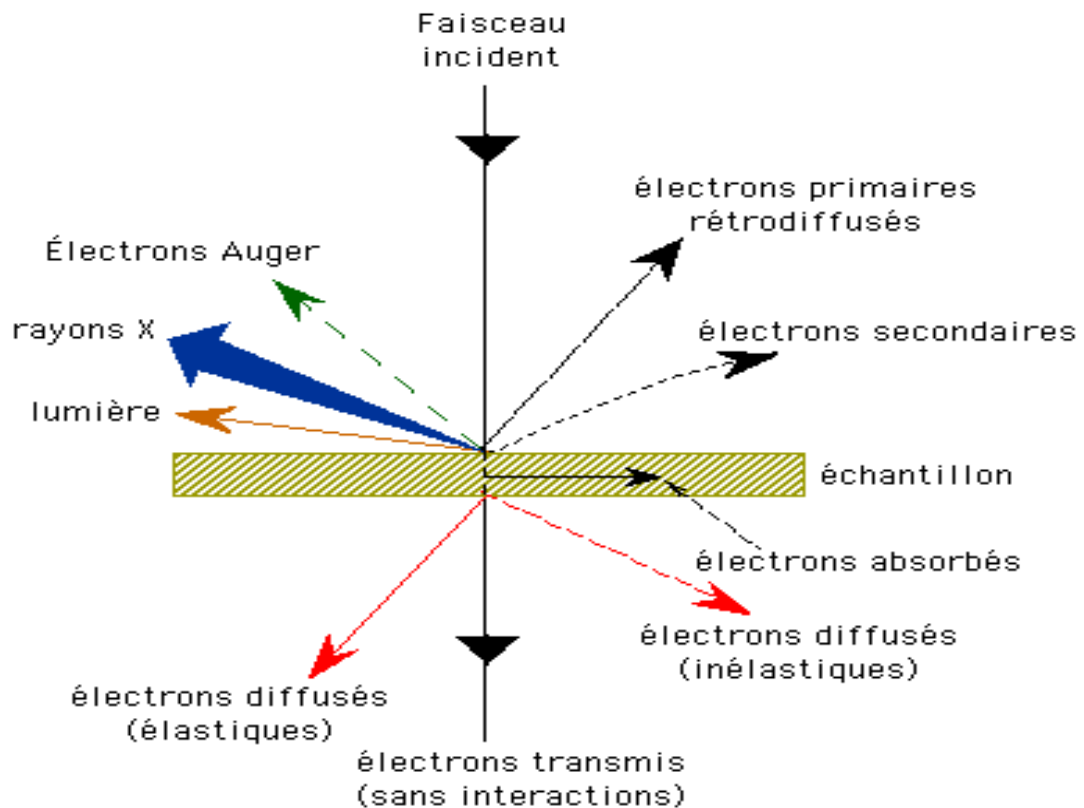


Fig. III.5. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [77].

III-3-2-3-Description du M.E.B utilisé

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de marque Philips XL30 avec:

- Un voltage d'accélération variant de 25 à 3 KV ;
- Un agrandissement entre 1400 à 4000 fois. Pour une meilleure résolution nous avons utilisé un tilt de 0°.

III-3-3-Microanalyse électronique

III-3-3-1-Introduction

La microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Il existe deux techniques de microanalyse X :

- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (ou WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry)
- la spectrométrie à sélection d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry ou EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry).

L'identification des éléments constituant l'échantillon cible, à partir de leur spectre d'émission X, fut suggérée en 1913 par Henry Moseley qui trouva que la fréquence des raies caractéristiques émises était fonction du nombre atomique de l'élément émetteur.

III-3-3-2-Principe de fonctionnement

Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons de niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. L'indexation des raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X (Bremsstrahlung, souvent appelé improprement bruit de fond). La mesure de l'intensité de ces raies se fait soit en énergie (EDX) soit en longueur d'onde associée (WDS), selon la relation [78]: $\lambda = hc/E$;

Où : λ longueur d'onde ;

h constante de Planck ;

c vitesse de la lumière ;

E énergie cinétique.

L'intensité des raies caractéristiques est une fonction de la teneur massique des éléments constituant l'échantillon. La mesure de cette intensité s'obtient en retranchant l'intensité du fond continu de l'intensité enregistrée sur la raie.

La position en énergie (ou en longueur d'onde) des raies caractéristiques du spectre X permet d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon, c'est à dire d'identifier les éléments présents dans le volume bombardé par les électrons incidents.

L'analyse quantitative, s'applique à l'intensité relative k_A , définie par le rapport des intensités de la raie caractéristique de l'élément A, mesurées sur l'échantillon et sur le témoin de composition connue, pour les mêmes conditions de faisceau incident et de détection des rayonnements.

Les différents modèles de quantification actuellement proposés sur les systèmes d'analyse correspondent à deux types de méthode [79]. :

- les méthodes de corrections ZAF qui prennent en compte indépendamment les effets de numéro atomique (Z), d'absorption (A) et d'émission secondaire de fluorescence (F), pour transformer les intensités relatives k_A en teneurs massiques C_A ;
- les méthodes de type $\Phi(\rho.z)$, pour lesquelles le calcul de l'intensité X émergente s'effectue directement à partir du traitement de l'expression paramétrique de la distribution en profondeur de l'émission X ($\Phi(\rho.z)$).

III-3-4-Mesure de la résistivité

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

III-3-4-1-Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés comme suit:

- Découpe des échantillons sous forme de parallélépipède ;
- Préparation de quatre pistes par un léger décapage mécanique de la surface, deux fines sur la surface supérieure et deux couvrant les faces extrêmes ;
- Dépôt de laque d'argent sur les quatre pistes ;
- Traitement thermique des échantillons afin de permettre à la laque d'argent de diffuser : chauffage à 400°C pendant une demi heure ;
- Collage (avec de la laque d'argent) des fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

L'échantillon est accolé à une plaquette de cuivre dont il est isolé électriquement par du papier à cigarette. La plaquette de cuivre est fixée sur le dispositif permettant de faire varier et mesurer la température (ensemble résistance de chauffage et thermomètre à diode au silicium).

La disposition des pistes et le montage de l'échantillon pour la mesure à quatre points sont schématisés dans la figure III.6.

III-3-4-2-Principes et conditions de la mesure

Le principe de la mesure repose sur la loi d'Ohm. L'échantillon est alimenté par un courant gardé constant pendant que la température varie. L'évolution de la résistivité de l'échantillon est obtenue directement de la variation de la tension mesurée. La détermination de la résistivité est alors soit directe, lorsque la géométrie de l'échantillon et les pistes de mesure de

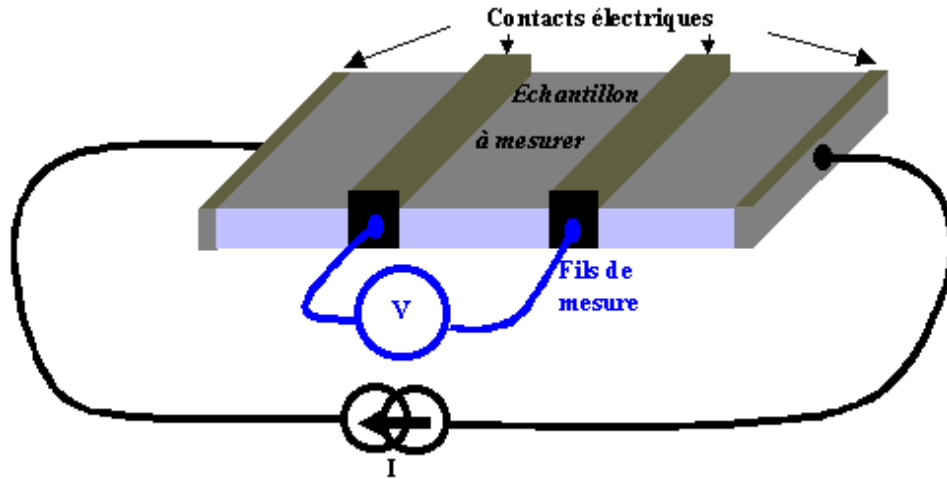


Fig. III.6. Représentation schématique d'une mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

tension sont parfaites, soit relative. Dans les deux cas la détermination de la température critique et l'analyse qualitative du niveau de dopage peuvent être faites avec une erreur très réduite. Si I est l'intensité du courant électronique traversant l'échantillon de section S , et V est la tension mesurée entre des pistes distantes de l , la résistivité électrique est calculée en utilisant la relation:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{l}{S}$$

Les mesures de résistivité ont été effectuées dans un cryostat de marque Janis modèle ST100. Il s'agit d'un cryostat à circulation où l'échantillon est placé dans le vide d'isolation. Le liquide cryogénique (azote ou hélium liquide) qui sert de source froide est pompé à partir d'un réservoir pour venir en contact avec le système de régulation de température. Le cryostat est équipé d'une résistance de chauffage et d'une diode au silicium pour la mesure de température. La mesure et la régulation de température sont faites par un contrôleur de marque Lake Shore modèle 331.

La mesure de résistivité est faite en utilisant un courant alternatif à une fréquence de 18Hz et une amplitude maintenue constante à 1 mA efficace par une source de courant alternative. La mesure de la tension est faite en utilisant un amplificateur à détection synchrone de marque EG&G modèle PAR117. L'utilisation de cet appareil permet, grâce à la forte impédance d'entrée et au gain de l'amplificateur d'entrée, d'ignorer les résistances de contact et,

d'autre part, d'extraire un signal faible du bruit. Une carte d'interface permet la saisie sur ordinateur de la mesure.

III-3-5-Mesures magnétiques

Nos mesures ont été effectuées dans un magnétomètre commercial de type SQUID fonctionnant en mode susceptibilité AC avec une fréquence de 100 Hz et un champ magnétique alternatif d'amplitude 0.6 G. Contrairement aux mesures de résistivité aucune préparation d'échantillon est nécessaire si ce n'est le couper pour lui donner les dimensions maximum imposées par la sonde de mesure. L'échantillon peut se présenter sous forme de cristaux ou poudre.

Les mesures en AC (alternatif current), un champ magnétique alternatif est appliqué à l'échantillon causant ainsi un moment magnétique variable en fonction du temps. Le champ du moment dépendant du temps induit un courant électrique dans les bobines de mesures et permet une mesure sans déplacement de l'échantillon. Le circuit de détection est conçu de manière à ce que la détection ne puisse se faire que dans une bande de fréquence réduite, normalement dans celle du champ AC appliqué. Pour les très faibles fréquences, les mesures en AC ne diffèrent pas grandement des mesures en DC (direct current). Pour les fortes fréquences, les effets dynamiques s'ajoutent au signal. Pour cette raison, les mesures en AC est souvent appelée susceptibilité dynamique. Cette dernière conduit à la mesure de deux quantités qui sont l'amplitude χ et le décalage φ de la phase.

La susceptibilité aura donc deux composantes, réelle et imaginaire :

$$\chi' = \chi \cos \varphi ;$$

$$\chi'' = \chi \sin \varphi$$

Dans la limite des basses fréquences, la partie réelle χ' représente la pente de la courbe $M(H)$. La partie imaginaire χ'' est proportionnelle à l'aire du petit cycle d'hystérésis $M(h_{AC})$ induit par le champ magnétique alternatif h_{AC} appliqué. χ'' donne ainsi des informations sur les processus de dissipation dans l'échantillon [80].

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-1-Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation. L'étude microstructurale a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Ces analyses ont été complétées par des mesures de résistivité en fonction de la température. Quelques échantillons ont été caractérisés par des mesures de susceptibilité AC en fonction de la température.

Nos échantillons ont été élaborés par la réaction à l'état solide. Le dopage par le zinc, le fer, le titane, l'aluminium et le sodium à faibles concentrations ont été réalisées sur le site de cuivre afin de comparer son effet sur les propriétés structurales et électriques de composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec $y = 0.02, 0.04, 0.06$ pour $M = \text{Zn, Fe, Ti}$ et $y = 0.2, 0.4, 0.6$ pour $M = \text{Al, Na}$. Les conditions de préparation ont une grande influence sur les propriétés finales des échantillons et pour cela, nous avons imposé les mêmes conditions de préparation excepté ceux dopés avec Zn. Pour ce dernier, le temps de frittage n'est pas le même. Nous commençons donc par montrer l'effet du temps de frittage sur l'échantillon non dopé.

IV-2-Effet du temps de frittage du composé non dopé $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

IV-2-1-Analyse par DRX

La figure. IV.1.a représente le spectre de DRX de l'échantillon non dopé après un premier frittage à 840°C pendant 50h. Une simple comparaison avec la fiche ASTM numéro 45-0676 nous a permis d'identifier les pics majoritaires appartenant à la phase Bi(Pb)2212. Un pic de faible intensité à $2\theta=17.68^\circ$ correspond au pic principal de la phase Ca_2PbO_4 . Les pics de la phase Bi2201, présente sous forme de traces, n'ont pas été reportés sur ce spectre. Une texturation suivant (00 l) peut aussi être remarquée. Les paramètres de maille sont, $a = 5.40005 \text{ \AA}$ et $c = 30.83579 \text{ \AA}$.

La figure. IV.1.b représente le spectre de DRX de l'échantillon non dopé après un deuxième frittage, précédé d'un broyage intermédiaire et d'une mise sous forme de pastille, à 840°C pendant 50h. Les pics majoritaires identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase Bi(Pb)2212. Un pic de faible intensité correspondant au pic principal de la phase Ca_2PbO_4 est identifié à $2\theta=17.68^\circ$. Des raies de la phase Bi(Pb)2201 sont visibles à $2\theta = 29.46^\circ, 29.82^\circ, 31.47^\circ$ et sont représentées par le symbole \bullet . Une texturation suivant (00 l) peut aussi être remarquée. Les paramètres de maille sont $a = 5.39820 \text{ \AA}$ et $c = 30.83546 \text{ \AA}$.

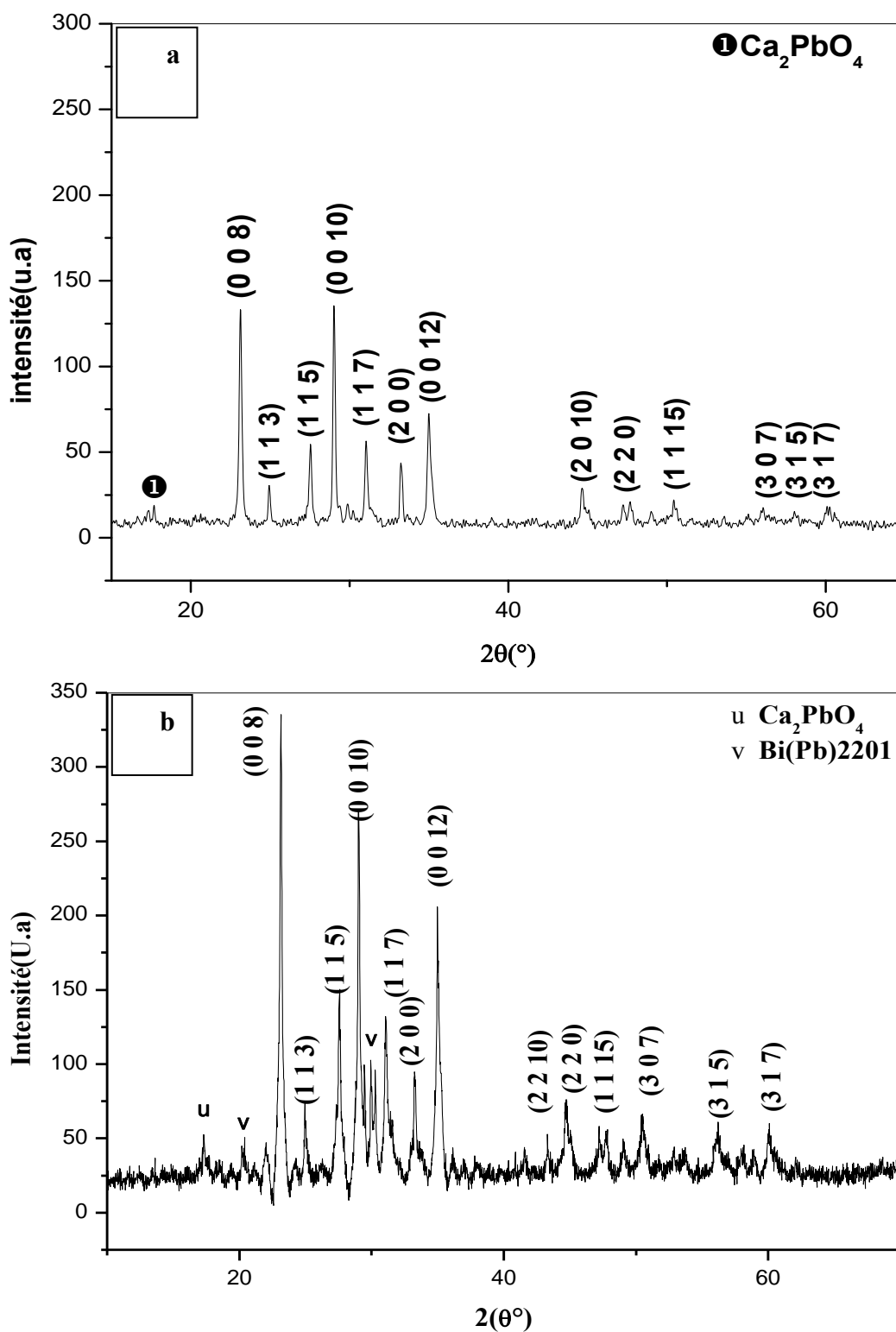


Fig. IV.1. Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb)2212 non dopé : (a) après un premier frittage de 50 h ; (b) après un deuxième frittage de 50 h .

Les paramètres obtenus pour les deux échantillons sont en accord avec ceux cités par

plusieurs auteurs [81, 82]. Dans les deux spectres le dédoublement des raies principales est réduit au minimum. Ceci semble être du au rapprochement des paramètres de maille *a* et *b* pour donner une structure tétragonale.

Les Tableaux IV.1 et IV.2 donnent une idée des résultats obtenus par DICVOL04 pour les échantillons non dopés après, respectivement, un premier et deuxième frittage à 840°C pendant 50h (temps total de frittage de 100h).

Tableau. IV.1 : Résultats obtenus par DICVOL04 pour le spectre de DRX de l'échantillon de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ après un premier frittage.

```

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)
      VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
LOWER BOUND =      800.00 A**3      HIGHER BOUND =      1000.00 A**3
      T E T R A G O N A L   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS:      A= 5.40005 C= 30.83579      VOLUME=      899.19
STANDARD DEVIATIONS:      0.00161      0.00731
REFINED ZERO-POINT SHIFT:-0.0841 deg. 2-theta
H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
0   0   8   3.84392  3.84066   0.00326   23.120   23.140  -0.020
1   1   3   3.56738  3.56753  -0.00015   24.940   24.939   0.001
1   1   5   3.23621  3.23679  -0.00058   27.540   27.535   0.005
0   0  10   3.07444  3.07484  -0.00039   29.020   29.016   0.004
1   1   7   2.87882  2.87770   0.00111   31.040   31.052  -0.012
2   0   0   2.69314  2.69339  -0.00025   33.240   33.237   0.003
0   0  12   2.56164  2.56367  -0.00203   35.000   34.971   0.029
2   0  10   2.02742  2.02773  -0.00031   44.660   44.653   0.007
1   1  14   1.90581  1.90474   0.00107   47.680   47.709  -0.029
2   2   0           1.90604  -0.00022           47.674   0.006
1   1  15   1.80781  1.80725   0.00056   50.440   50.457  -0.017
(3  1  7)  1.53457  *****          60.260           -0.227

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT      =    11
.- LINES INDEXED   =    10
.- LINES CALCULATED =   124
* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0006
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES <Q> =0.8708E-04
      <DELTA(2-THETA)> =0.1037E-01
      MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01
* FIGURES OF MERIT
      1.- M( 10) =    14.2
      2.- F( 10) =    7.8(0.0104, 124)

```

Tableau. IV.2 : Résultats obtenus par DICVOL04 pour le spectre de DRX de l'échantillon de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ non dopé après le 2^{ème} frittage.

```

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED:
LOWER BOUND =      800.00 A**3      HIGHER BOUND =      900.00 A**3
-----
T E T R A G O N A L   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :      A=  5.39822  C= 30.84534      VOLUME=      898.86
STANDARD DEVIATIONS :           0.00097      0.00364
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0923 deg. 2-theta
H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
0   0   6   5.11586  5.11372   0.00214   17.320   17.327  -0.007
0   0   8   3.84114  3.84050   0.00064   23.137   23.141  -0.004
1   1   3   3.56597  3.56545   0.00053   24.950   24.954  -0.004
1   1   5   3.23506  3.23533  -0.00027   27.550   27.548   0.002
0   0  10   3.07444  3.07493  -0.00049   29.020   29.015   0.005
1   1   7   2.87611  2.87679  -0.00068   31.070   31.062   0.008
2   0   0   2.69235  2.69183   0.00052   33.250   33.257  -0.007
0   0  12   2.56348  2.56387  -0.00039   34.974   34.968   0.006
2   0  10   2.02699  2.02726  -0.00027   44.670   44.664   0.006
1   1  14   1.90544  1.90471   0.00073   47.690   47.709  -0.019
2   2   0           1.90508   0.00035           47.699  -0.009
1   1  15   1.80681  1.80727  -0.00047   50.470   50.456   0.014
1   1  17   1.63675  1.63625   0.00051   56.150   56.169  -0.019
(0   0  20)  1.53665  *****          60.170           -0.149
* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT = 13 .- LINES INDEXED = 12 .- LINES CALCULATED = 124
* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES =-0.0008
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES <Q> =0.7000E-04
<DELTA(2-THETA)> =0.7511E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01
* FIGURES OF MERIT
1.- M(12)= 21.5 (REF. 4) 2.- F(12)= 12.9(0.0075, 124) (REF. 5)

```

IV-2-2-Evolution de la microstructure

La figure IV.2 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon non dopé. La forme des grains est aplatie et une structure lamellaire peut être remarquée dans beaucoup

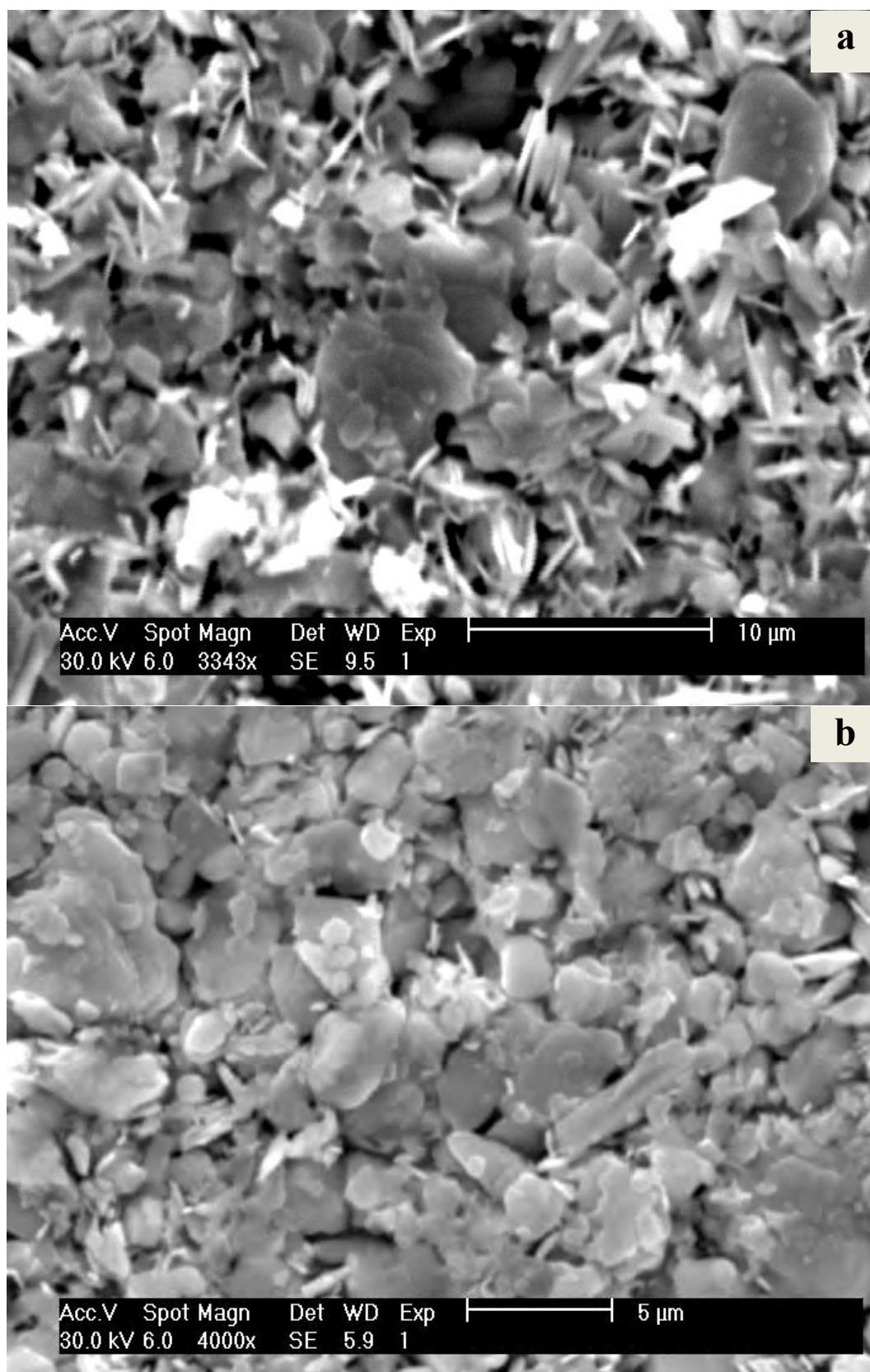


Fig. IV.2. Microphotographie au M.E.B de l'échantillon non dopé : (a) Après un premier frittage à 840°C pendant 50 h ; (b) Après un deuxième frittage dans les mêmes conditions (temps total de 100 h).

d'entre eux. Les grains sont assez denses et bien connectés. Les grains semblent avoir le même

alignement. Le frittage à une température proche de celle de formation de la phase et un temps de maintien important sont des facteurs favorables à une bonne croissance, une densification et une texturation des grains. La figure IV.2a représente l'échantillon non dopé, mis en forme de pastille sous une pression de 225 MPa et fritté à 840°C pendant 50h. La présence de nombreux « whiskers » (croissances sous formes d'aiguilles) confirme que les conditions d'élaboration sont proches de l'optimale. La taille des grains à une distribution aléatoire avec quelques grains dépassant 5µm. C'est ce que confirme la relativement faible porosité apparente qui peut être observée. L'observation d'un contraste élevé explique l'existence de la phase Bi(Pb)2212.

La figure IV.2b représente l'échantillon non dopé, mis en forme de pastille sous une pression de 225 MPa et fritté à 840°C pendant un temps cumulé de 100h. La taille des grains a une distribution aléatoire avec quelques grains de taille inférieure à 5µm. quelque trace de la phase Bi2201.

Ces photos permettent de constater comment le deuxième frittage améliore la formation de la phase Bi(Pb)2212. La taille des grains est réduite.

IV-2-3-Evolution de la résistivité $\rho(T)$

La figure IV.3 montre les courbes de résistivité des échantillons non dopés après un premier frittage à 840°C pendant 50h et un deuxième frittage dans les mêmes conditions (temps total de 100h). La figure insérée montre le mode de détermination de T_c^{onset} qui est la température où $\rho(T)$ commence à de manière plus importante que celle de la zone de l'état normal. Les parties de ces courbes correspondantes à l'état normal montrent que la résistivité a diminué après le 2^{ème} frittage. En effet l'échelle de la résistivité après le 1^{er} frittage est exprimée en Ωcm , alors que celle après le 2^{ème} frittage est en $\text{m}\Omega\text{cm}$. Il y a une réduction d'un facteur supérieur à 200 après le 2^{ème} frittage. Ce résultat est accompagné d'une amélioration de T_c^{onset} qui passe de 80 K à 84 K. Il montre aussi une meilleure qualité des grains. Ainsi, les mesures de résistivité confirment les analyses de DRX et les observations au MEB qui montraient une plus grande fraction de la phase Bi2212 et une meilleure qualité des grains. Elles montrent aussi que le 2^{ème} frittage améliore le dopage de l'échantillon en augmentant le nombre de porteurs de charges et la T_c^{onset} .

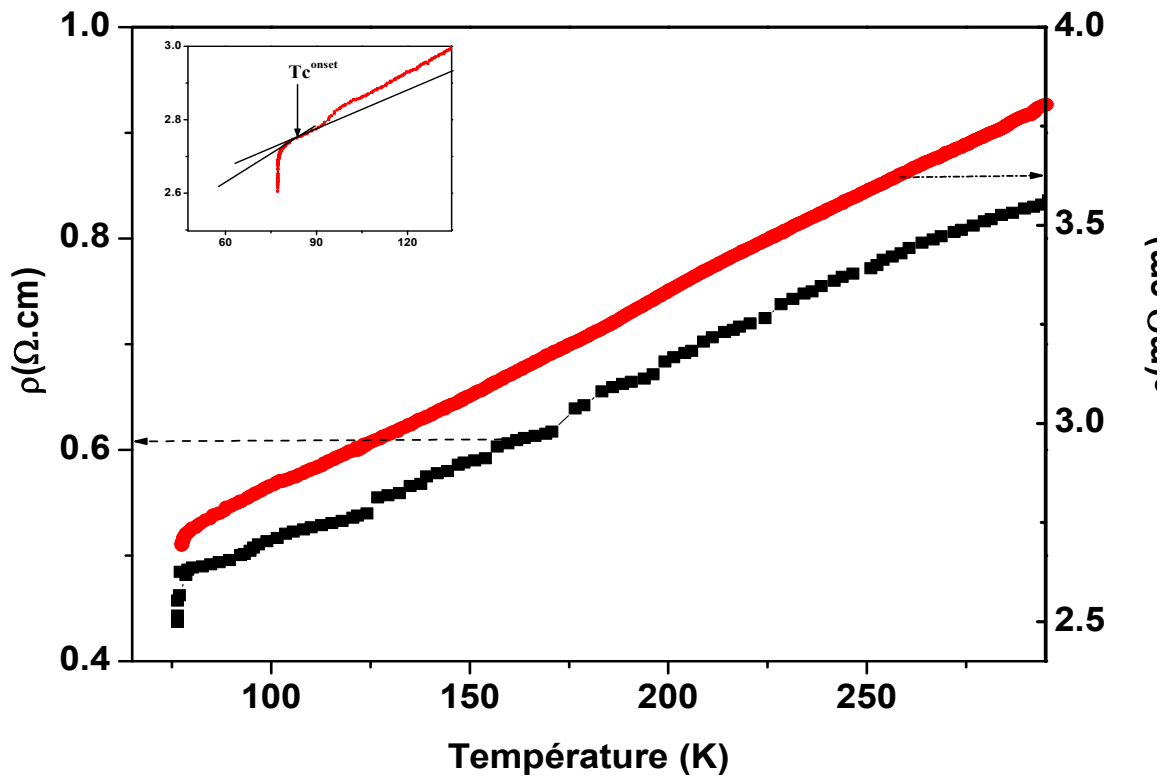


Fig. IV.3. Résistivités en fonction de la température des échantillons non dopés : (■) après un premier frittage à 840°C pendant 50h ; (●) après un deuxième frittage dans les mêmes conditions (temps total de 100h). La figure insérée montre le mode de détermination de T_c^{onset} .

IV-3-Dopage à faible concentration : Composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($M = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ti}$)

Les dopages utilisés sont $y = 0.02, 0.04$ et 0.06 , c.à.d. sur le site cuivre des pourcentages atomiques de 1, 2 et 3% respectivement.

IV-3-1-Analyse par DRX

IV-3-1-1-Composés dopés par le zinc ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.02 ; 0.04 ; 0.06$)

La figure IV.4 représente les spectres de DRX des échantillons contenant un taux y de Zn égal à 0.02 ; 0.04 et 0.06. Ces spectres montrent l’obtention de la phase Bi(Pb)2212, accompagnée de la phase parasite Ca_2PbO_4 et la disparition totale de la phase Bi2201. Le même type de texturation suivant (00 l) peut être observé. Ces spectres permettent aussi d’avoir une idée de l’influence du zinc sur l’obtention de la phase Bi(Pb)2212. L’augmentation du taux y de zinc se traduit par une augmentation considérable des pics principaux de la phase Bi(Pb)2212, dont l’intensité atteint, pour $y = 0.04$, presque le double de celle des pics de la phase sans zinc pour ensuite diminuer pour $y = 0.06$.

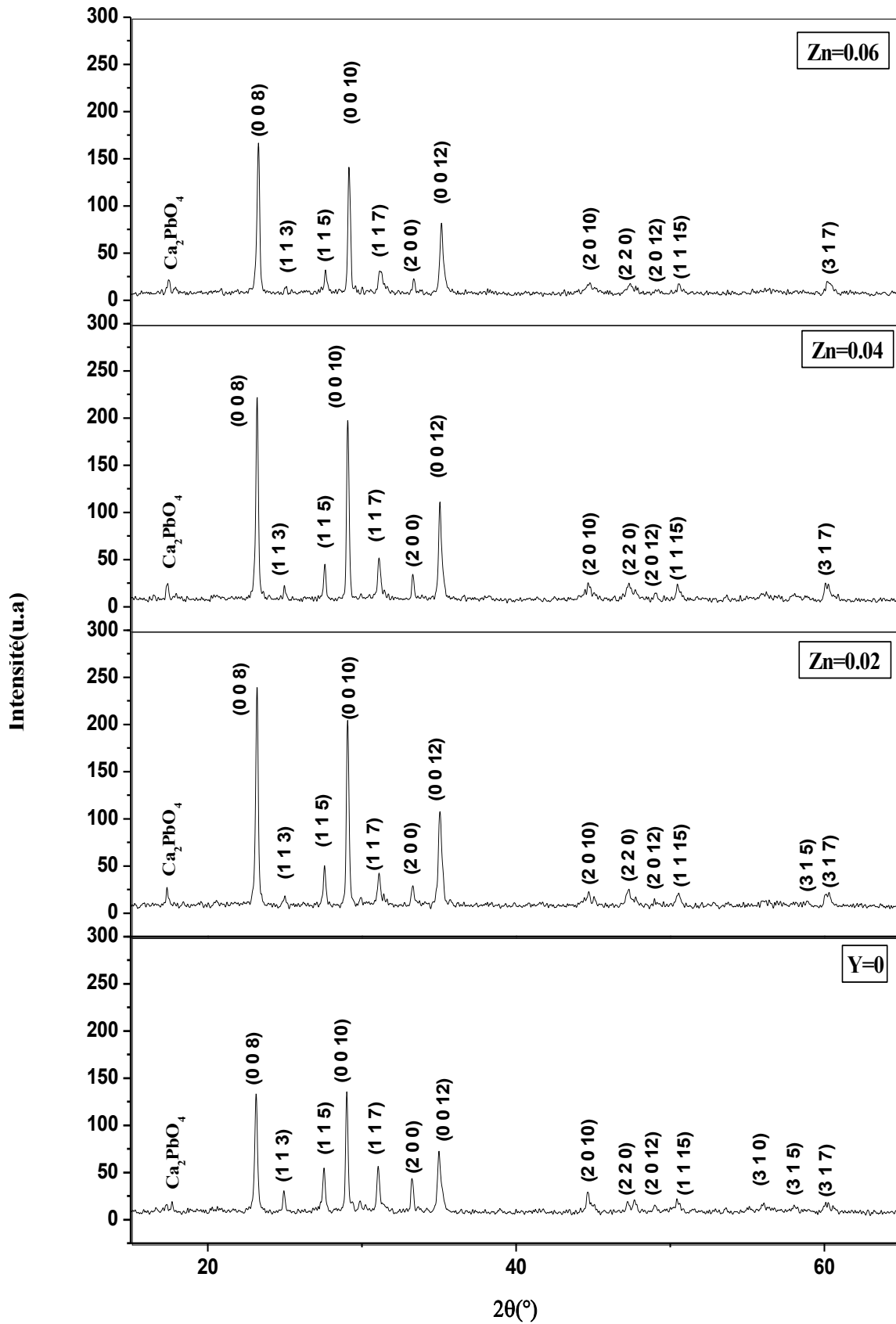


Fig. IV.4. Spectres de DRX des échantillons de Bi(Pb,Zn)2212. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux y de Zn croissant de 0 à 0.06.

Pour un taux $y = 0.02$, l'intensité du pic principal de la phase parasite Ca_2PbO_4 diminue.

L'intensité des raies principales (0 0 8), (0 0 10) et (0 0 12) a augmenté et la position angulaire des pics est décalée de $2\theta = 0.02^\circ$.

Avec l'augmentation du taux y de Zn, 0.04 et 0.06, l'intensité des pics ayant une position angulaire 2θ comprise entre 40° et 60° diminue jusqu'à devenir un bruit de fond.

Les figures IV.5a et IV.5b montrent le déplacement des pics (008), (0010) et (0012) avec le taux y de zinc. Pour tous les taux y de zinc, les pics sont à droite de ceux de la phase Bi(Pb)2212 sans zinc ($y = 0$). Le déplacement des pics est négligeable lorsque le taux y passe de 0.02 à 0.04. Pour ces deux taux, la variation de l'intensité des pics, comme celle de la largeur à mi-hauteur, est faible. Les mêmes figures montrent que les intensités des raies principales des échantillons contenant du zinc sont pratiquement toutes supérieures à celle de l'échantillon sans zinc. Ce résultat était déjà visible dans les spectres de la figure IV.4. Cette intensité diminue légèrement lorsque le taux y de zinc passe à 0.06. Pour tous les taux y de Zn, la variation de la largeur à mi-hauteur n'est pas très significative avec toutefois une légère diminution par rapport à celle de l'échantillon sans zinc.

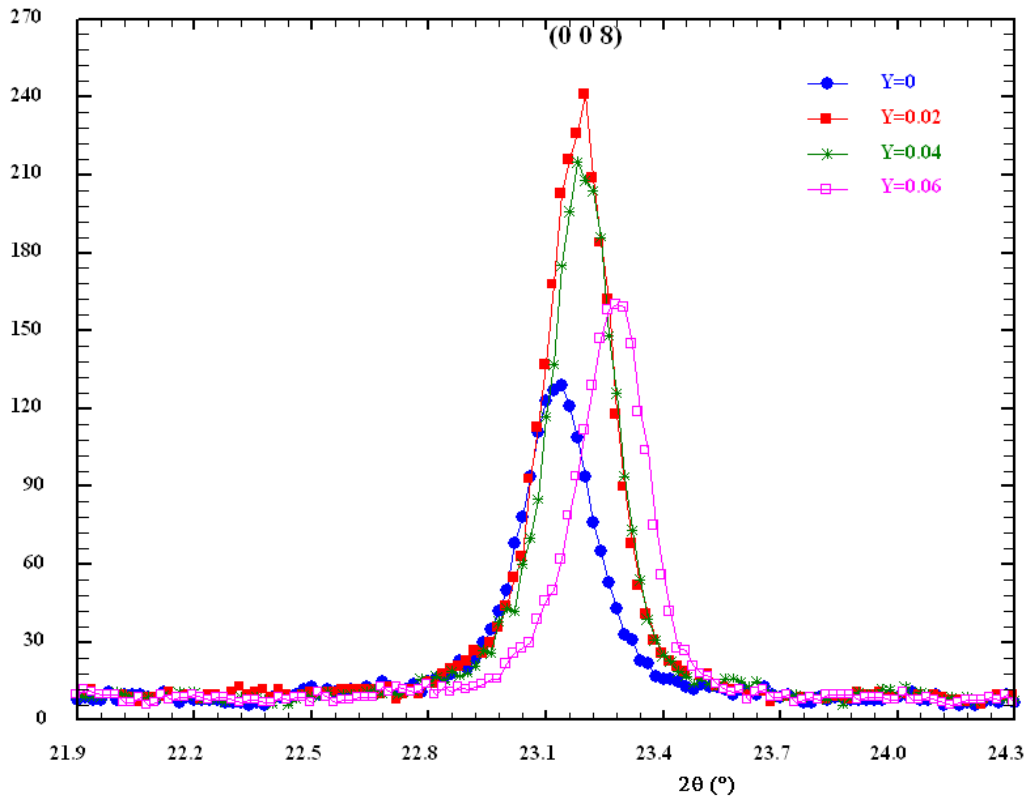


Fig.IV.5a. Déplacements, avec le taux y de zinc, des raies (008) des échantillons de Bi(Pb,Zn)2212.

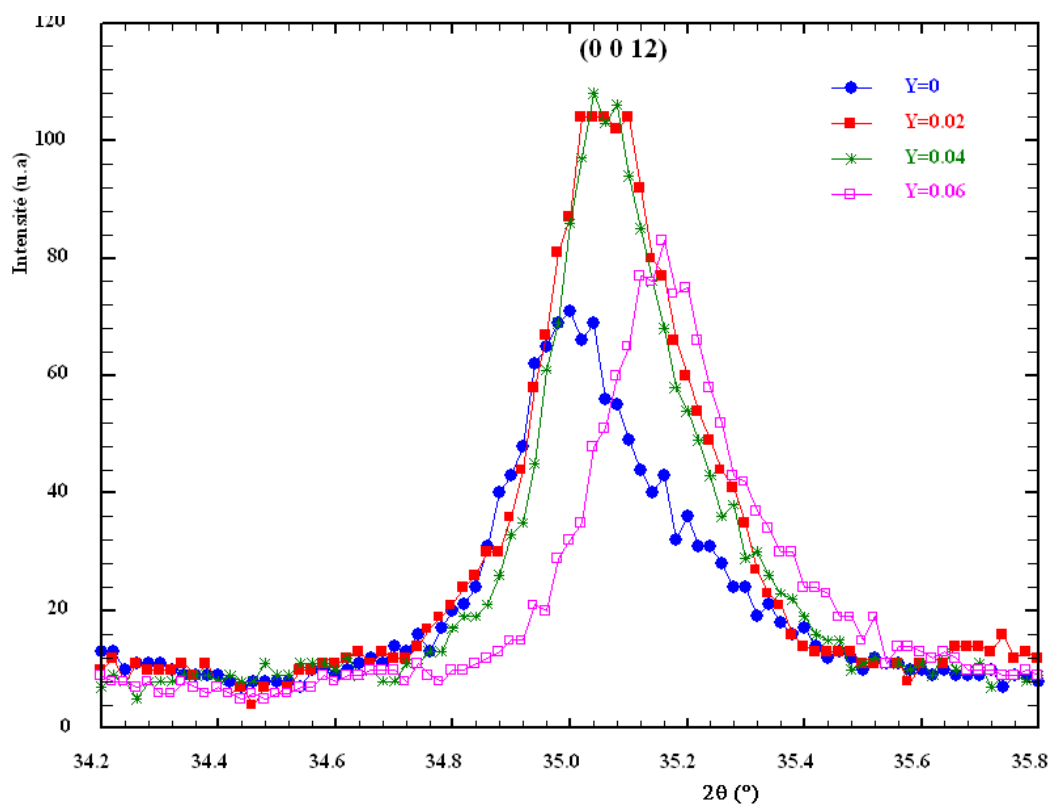
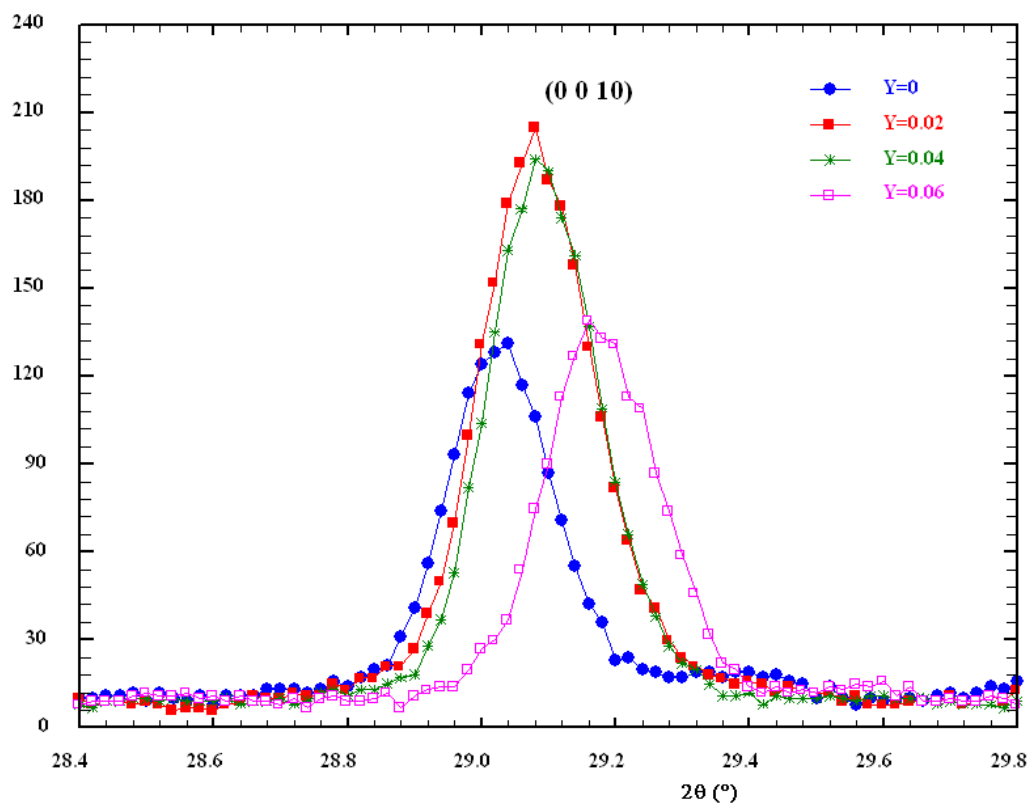


Fig. IV.5b. Déplacements, avec le taux y de zinc, des raies (0010) et (0012) des échantillons de Bi(Pb, Zn)2212.

Les paramètres de maille, déterminés pour tous les taux y de Zn, sont reportés dans le tableau IV.3. L'introduction du zinc se traduit par une légère diminution des paramètres de maille comparés à ceux de la phase sans zinc. La figure IV.6 illustre les variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y de zinc. Comme le montre la figure IV.6, le paramètre a semble passer par un minimum alors que le paramètre c diminue de manière continue. En ne considérant que les échantillons dopés, le paramètre de maille a augmente avec y .

Tableau. IV.3 : Paramètres de maille a et c des échantillons dopé par le zinc

Taux de Zn (y)	a (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$
0	5.400	30.836	899.178
0.02	5.390	30.787	894.427
0.04	5.393	30.780	894.427
0.06	5.395	30.777	894.796

La diminution de c indique celle de la distance séparant les deux plans CuO_2 . Ce résultat serait cohérent avec la diminution du rayon de covalence sur le site du cuivre où est supposé substituer le zinc. Le rayon passe 1.32 Å pour le cuivre à 1.22 Å pour le zinc. Comme la substitution est isovalente, le zinc ayant la même valence que le cuivre, l'effet électrostatique ne peut être invoqué dans la contraction de c . Cette contraction est un argument de plus, avec les déplacements des pics principaux cités plus haut, pour affirmer que le zinc a substitué sur le site du cuivre.

La variation des paramètres de maille avec le taux y montre aussi un effet de saturation du ZnO utilisé. Un effet comparable a été observé dans la substitution par le zinc dans des whiskers de Bi2212 montrant que le taux de zinc substituant effectivement est très inférieur à celui du zinc utilisé [62]. Dans notre cas, nous devons tenir compte de l'effet du plomb sur la cinétique de formation de la phase et de son interaction avec le zinc pendant cette même formation.

Ces résultats montrent que des variations de structure importantes peuvent être obtenues avec des taux modérés de zinc. Le problème essentiel est de pouvoir maîtriser les taux de

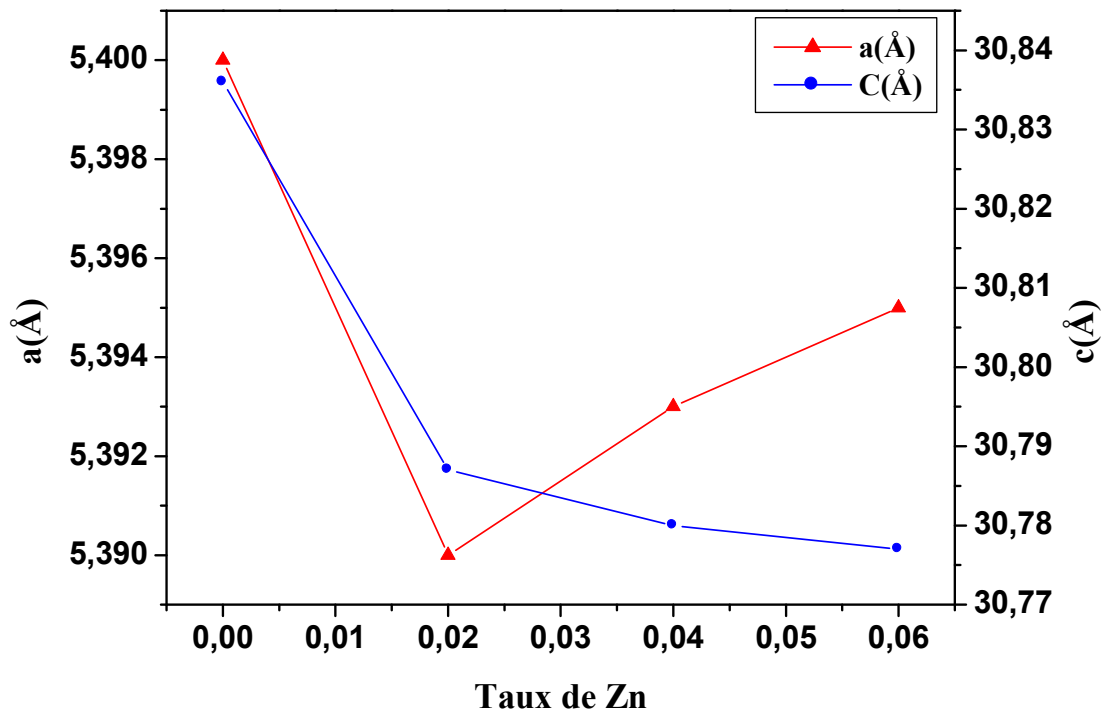


Fig. IV.6. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux de zinc.

substitutions effectifs. Des substitutions par addition de ZnO ont été effectuées par d'autres auteurs sur des composés de Bi(Pb)2223 [83]. Ces travaux montrent que, d'une part, le taux effectif de zinc substituant ne dépasse pas les 2% en masse du composé et que, d'autre part, le paramètre a augmente alors que c diminue.

IV-3-1-2-Composés dopés par le fer ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.02 ; 0.04 ; 0.06$)

La figure. IV.7. représente le spectre de DRX des échantillons contenant un taux y de fer égal à 0.02, 0.04 et 0.06. Les pics majoritaires identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase Bi(Pb)2212. Cette dernière est accompagnée des phases parasites Bi2201 et Ca_2PbO_4 . L'introduction du fer se traduit par une diminution de l'intensité du pic principal de la phase parasite Ca_2PbO_4 et l'apparition de traces de la phase Bi2201. Pour $y = 0.02$, les raies principales de la phase Bi(Pb)2212 (0 0 8), (0 0 10) et (0 0 12) augmentent considérablement d'intensité, presque le double. Avec des taux de plus en plus importants, l'intensité de ces raies diminue, pour $y = 0.04$, puis augmente légèrement pour $y = 0.06$ tout en restant, toutefois, inférieure à celle des pics principaux de l'échantillon sans fer. L'intensité des raies (11 k) diminue. Une texturation suivant (00 l) peut aussi être remarquée.

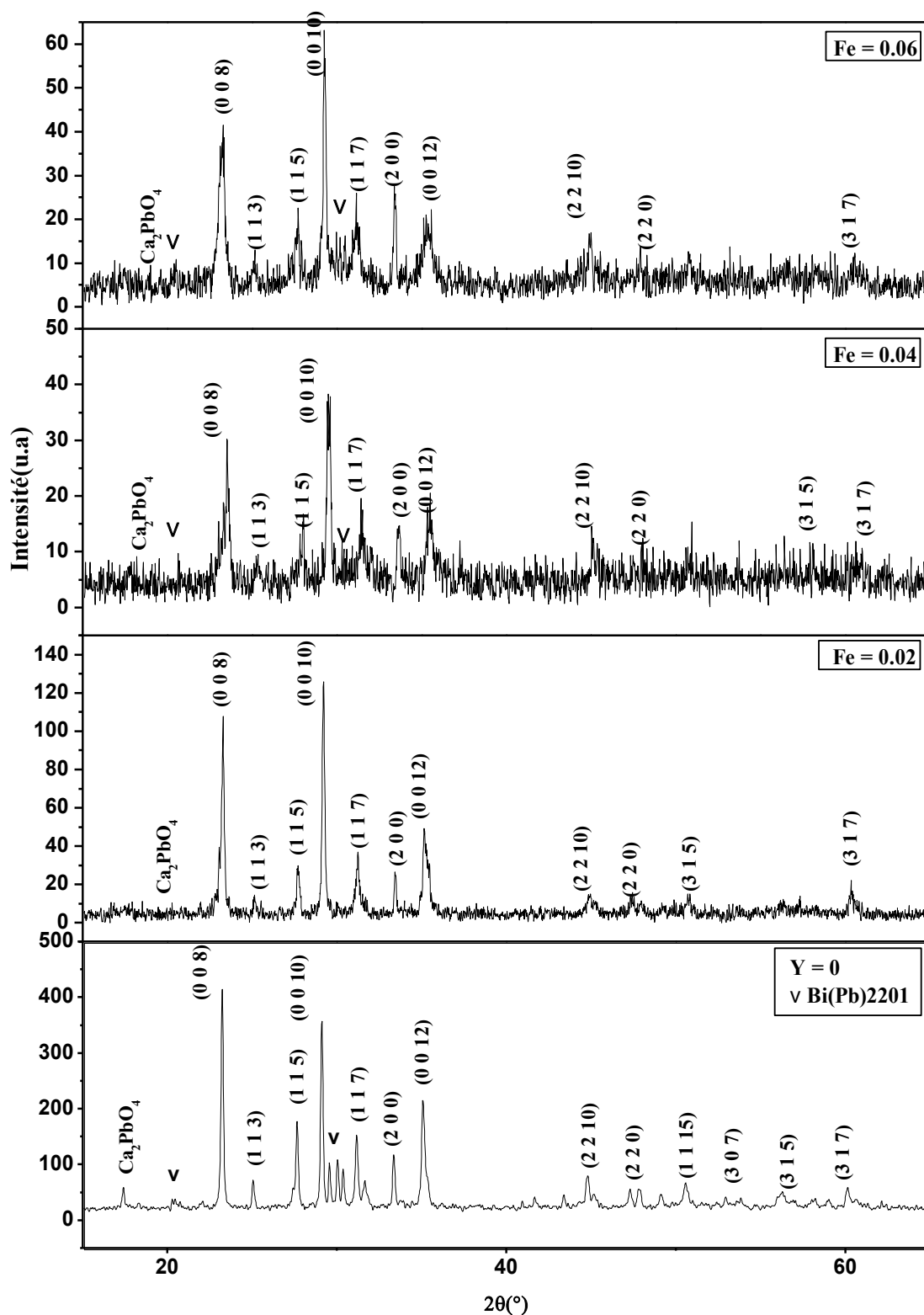


Fig. IV.7. Spectres de DRX des échantillons Bi(Pb,Fe)2212. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux de Fe croissant de 0 à 0.06.

Les figures IV.8a et IV.8b montrent le déplacement des pics (008), (0010) et (0012) avec

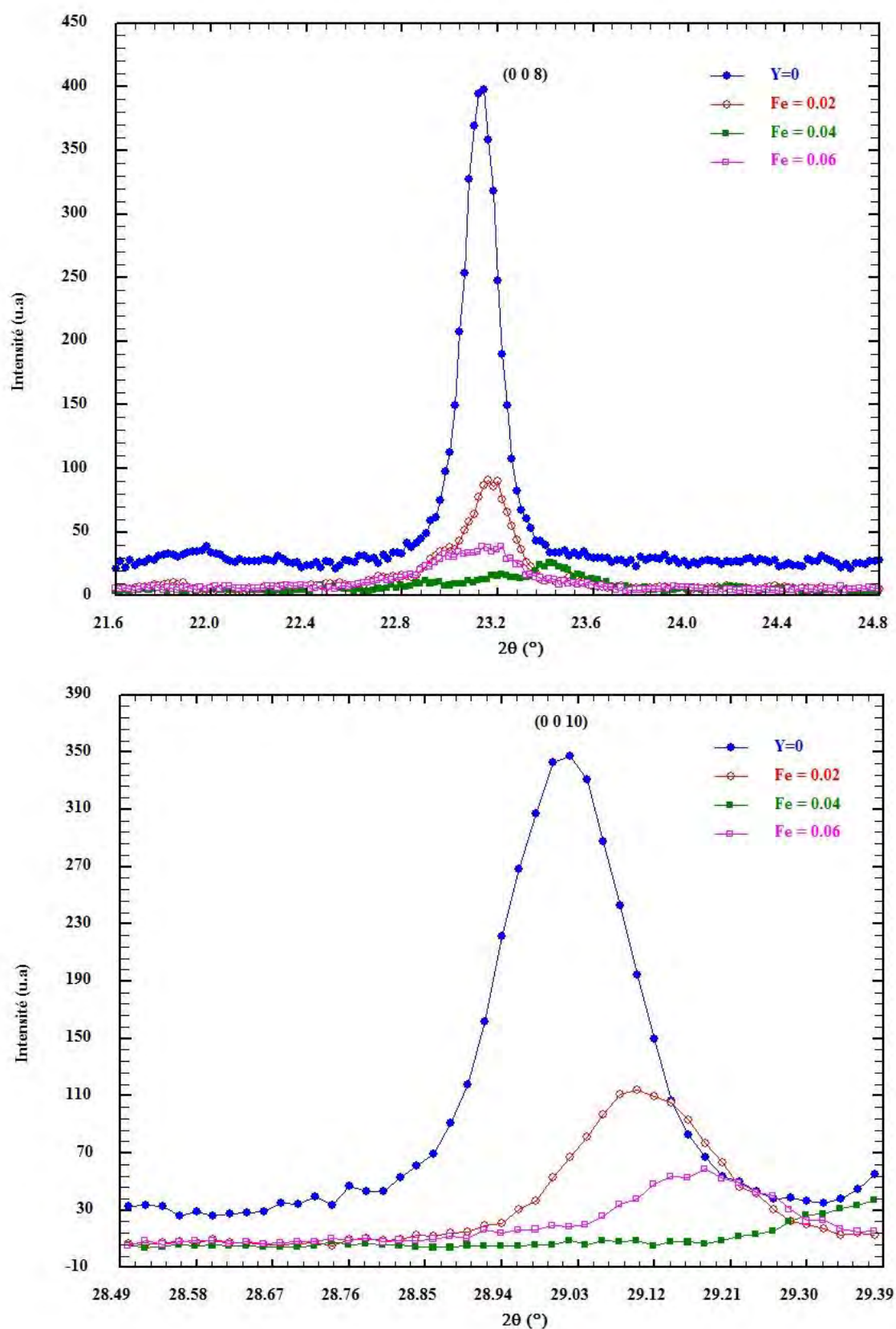


Fig. IV.8a. Déplacements des raies (008) et (0010) des échantillons dopés au fer.

le taux y de fer. Pour tous les taux, les pics sont tous à droite de ceux de la phase Bi(Pb)2212

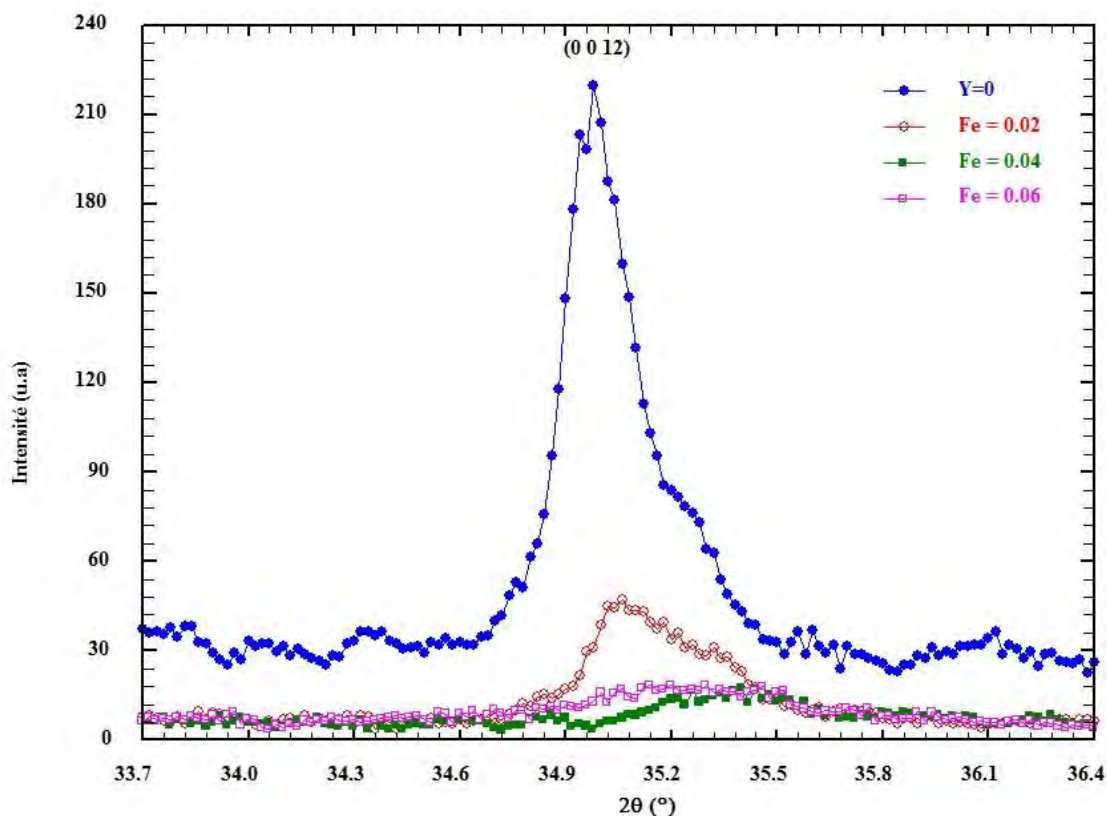


Fig. IV.8b. Déplacements des raies (0012) des échantillons dopés au fer.

sans fer ($y = 0$). Pour $y = 0.04$, le déplacement des raies est relativement plus important, environ 50% en plus, que celui observé pour les autres taux où il est d'environ $2\theta = 0.1^\circ$.

Les paramètres de maille des échantillons dopés au fer sont reportés dans le tableau IV.4. L'introduction du fer se traduit par une diminution des paramètres de maille comparés à ceux de la phase non dopée.

Tableau. IV.4 : Paramètres de maille a et c des échantillons dopés au fer.

Taux de Fer (y)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	5.398	30.845	898.86
0.02	5.337	30.384	865.58
0.04	5.396	30.679	893.26
0.06	5.390	30.718	892.53

La figure IV.9 illustre les variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y de fer. Les paramètres a et c semblent passer par un minimum. Si on ne prend pas en compte l'échantillon sans fer, a passe par un maximum et c augmente avec y . Pour substituer avec le fer, l'oxyde ferrique Fe_2O_3 a été utilisé. Dans ce cas, le fer a une valence de +3 et le rayon de covalence est de 1.52 Å. Ce dernier est supérieur à celui du cuivre qui est de 1.32 Å. Le fer en substituant le cuivre dans les plans CuO_2 devrait augmenter le paramètre de maille c . Nos résultats montrent le contraire, l'échantillon sans fer présentant des paramètres c et a supérieurs à ceux contenant du fer. La valence du fer est supérieure à celle du cuivre des plans CuO_2 . L'ion

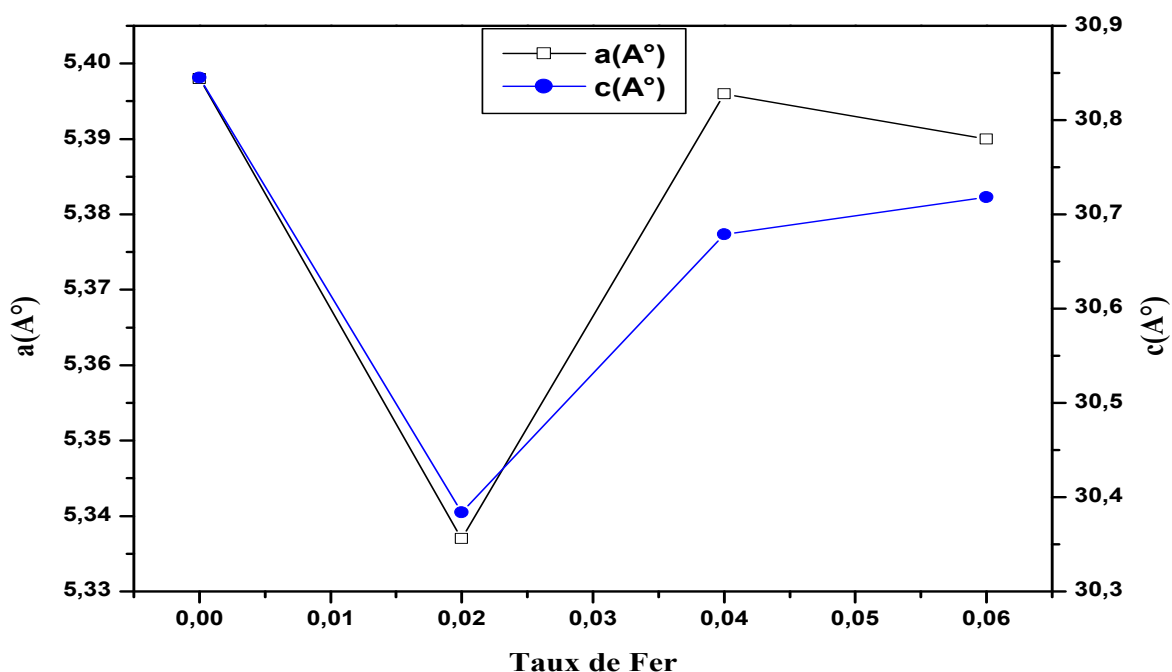


Fig. IV.9. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux de fer.

Fe^{3+} augmente donc les porteurs de charge mais amène aussi une perturbation avec un moment magnétique de spin (5/2) beaucoup plus grand que celui de l'ion Cu^{2+} (1/2). La contraction de c peut être d'origine électrostatique à cause de la plus grande charge présente dans les plans CuO_2 . Cet effet, qui diminue avec l'accroissement du taux de fer, est peut être contrebalancé par le moment magnétique de spin du fer.

IV-3-1-3-Composés dopés par le titane ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0, 0.02, 0.04, 0.06$)

La figure. IV.10. représente les spectres de DRX des échantillons contenant un taux y de titane égal à 0, 0.02, 0.04 et 0.06. Ces spectres montrent que les pics majoritaires identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase Bi(Pb)2212 accompagnée par des traces des phases parasites Bi2201 et Ca_2PbO_4 . Le pic principal de la phase parasite Ca_2PbO_4 diminue d'intensité avec l'introduction du titane. La texturation suivant (00 l) est aussi observée.

L'introduction du titane entraîne aussi une diminution des intensités des raies principales (0 0 8), (0 0 10) et (0 0 12) ainsi que celles des raies (11 k). Cette diminution est plus importante pour $y = 0.06$ où peut être observé le dédoublement de la raie (117).

Les figures IV.11a et IV.11b montrent les déplacements des raies (008), (0010) et (0012) avec le taux y de titane. Pour les taux y égale à 0.02 et 0.04 de titane, le déplacement de la raie (008) est très faible à gauche, de l'ordre de $2\theta = 0.06^\circ$. Il est plus important et toujours à gauche pour $y = 0.06$. Le déplacement des raies (0010) et (0012) est bien prononcé, de l'ordre $2\theta = 1.5^\circ$, à droite. Par contre, le déplacement de ces mêmes raies est dans le sens inverse, à gauche, pour $y = 0.06$. Ce comportement semble indiquer un effet de saturation du taux de Ti_2O utilisable.

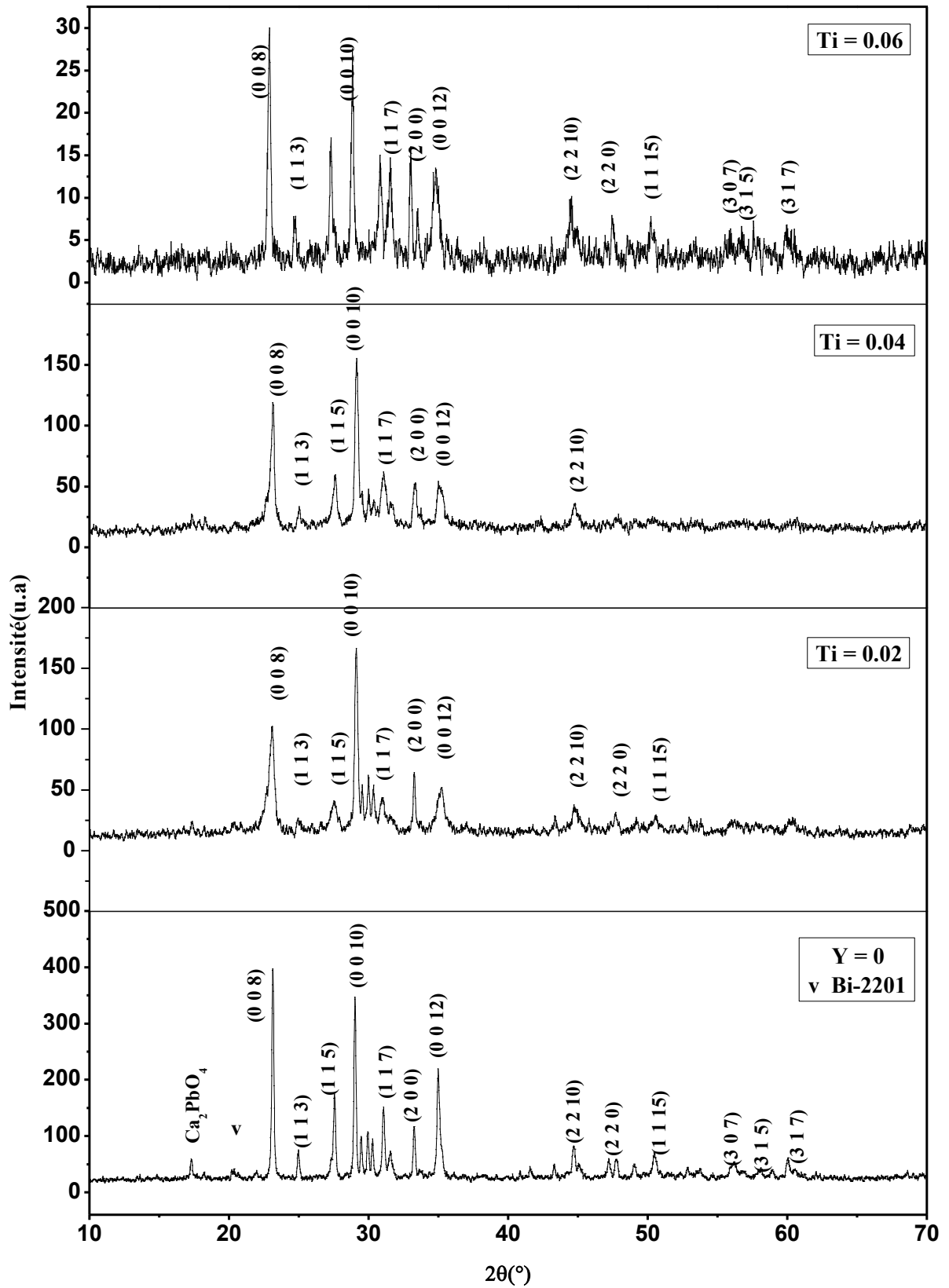


Fig. IV.10. Spectres de DRX des échantillons de Bi(Pb,Ti)2212. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux y de titane croissant de 0 à 0.06.

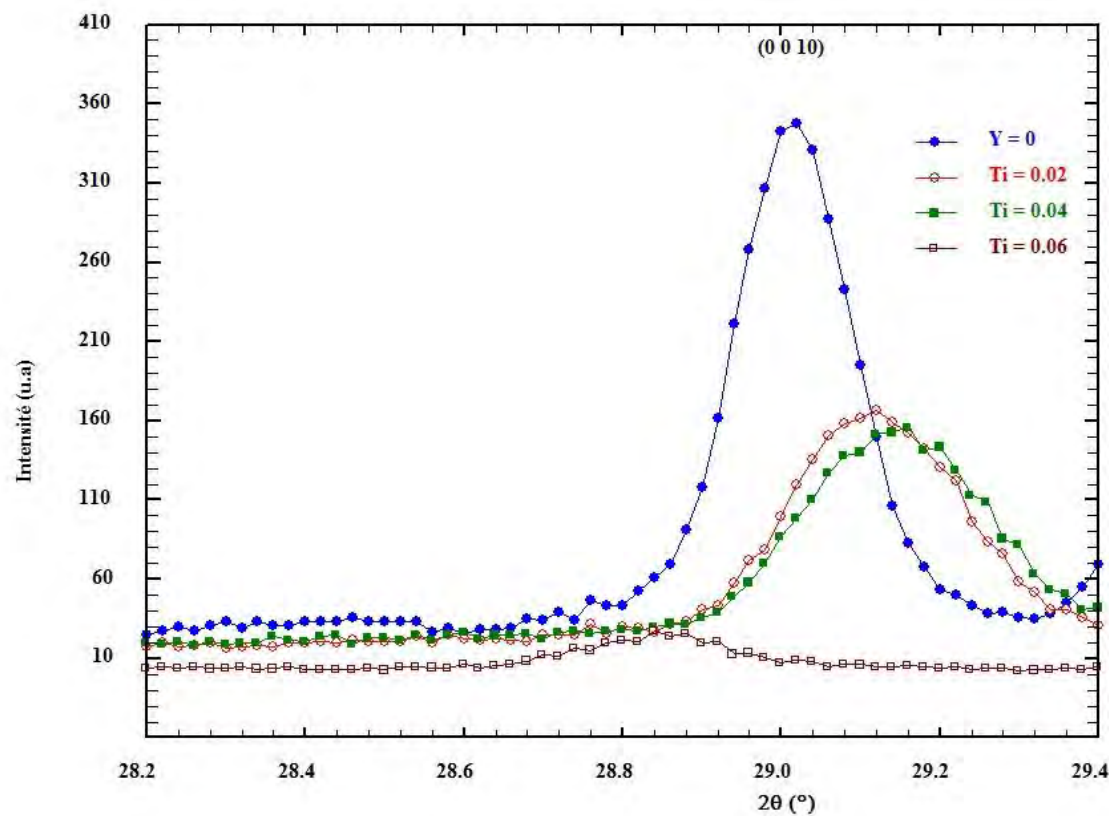
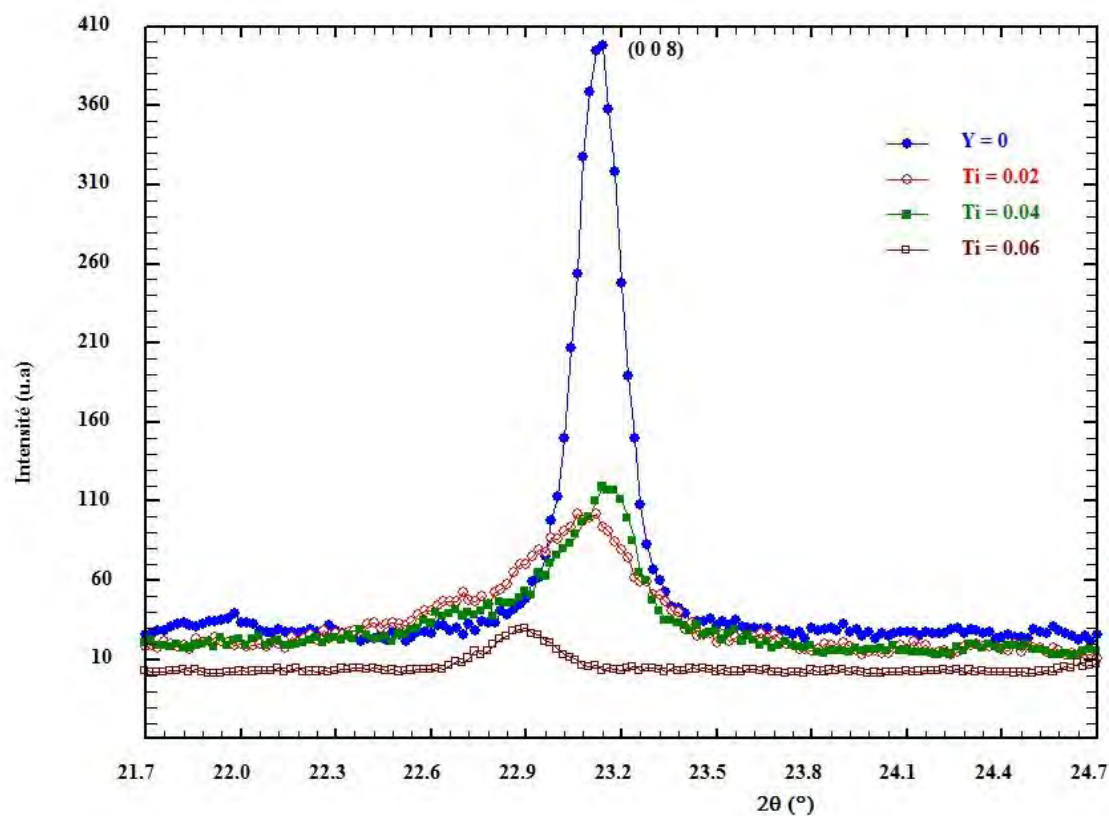


Fig. IV.11a. Déplacements des raies (008) et (0010) des échantillons dopés au titane.

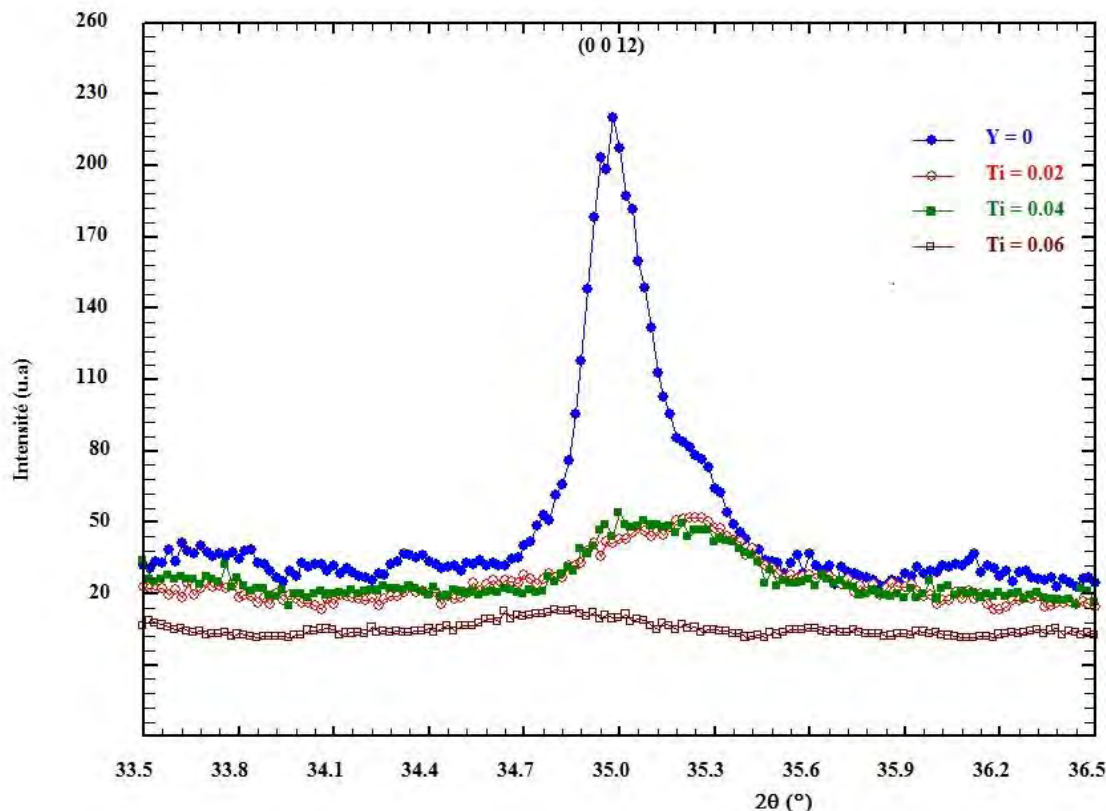


Fig. IV.11b. Déplacements des raies (0012) des échantillons dopés au titane.

Les paramètres de maille des échantillons dopés par le titane sont résumés dans le tableau IV.5. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par N. A. Hamid et R. Abd-Shukor [84]. L'introduction du titane se traduit par une diminution des paramètres de maille comparés à ceux de la phase non dopée sauf pour un dopage $y = 0.06$ où le paramètre c est supérieur.

Tableau. IV.5 : Paramètres de maille a et c des échantillons dopés par le titane.

Taux de Ti (y)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	5.398	30.845	898.86
0.02	5.190	30.803	829.92
0.04	5.169	30.708	820.69
0.06	5.078	30.984	799.01

La figure IV.12 illustre les variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y de titane. Le paramètre c semble passer par un minimum alors que le paramètre a diminue de manière continue. Le rayon de covalence du titane, égal à 1.60 \AA , est supérieur à celui du cuivre qui est de 1.32 \AA . En substituant sur le site de Cu, le paramètre c devrait augmenter. Ce résultat n'est obtenu que pour un taux de titane égal à 0.06 . On observe, pour $y = 0.02$ et 0.04 , un comportement similaire à celui de la substitution par le fer avec la différence que l'ion Ti^{4+} présente un moment magnétique de spin nul (configuration électronique $3s^23p^6$).

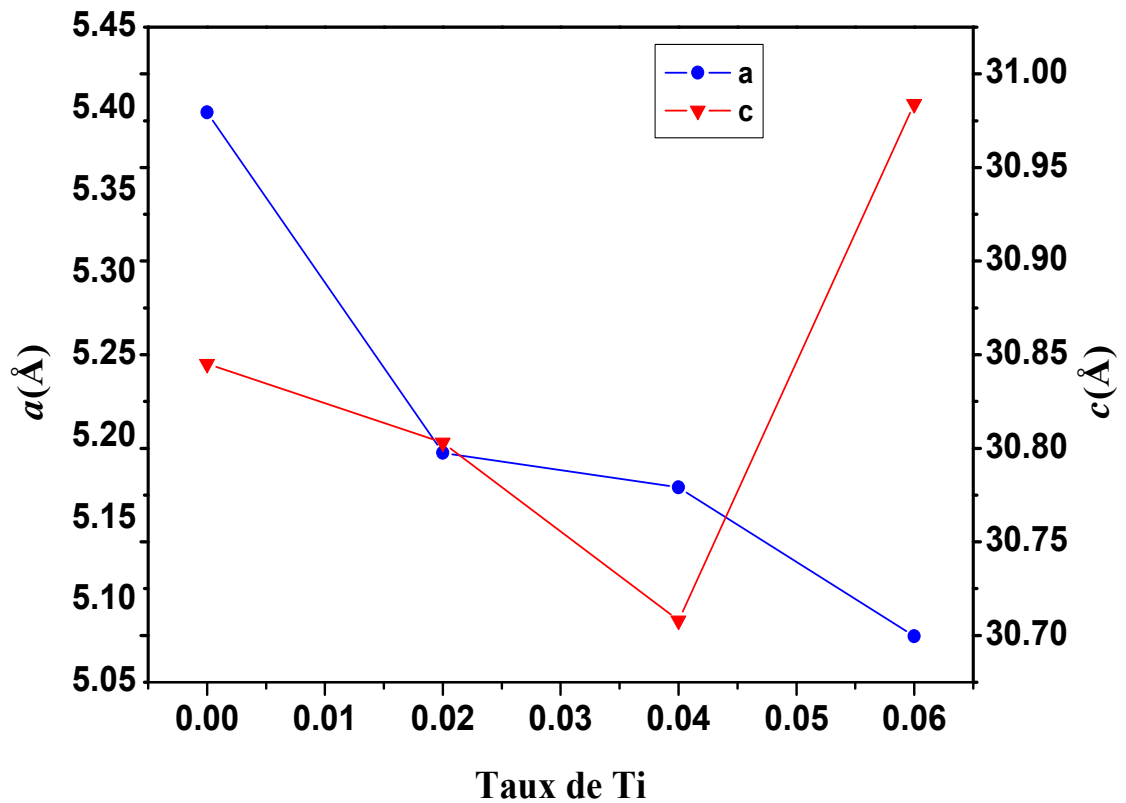


Fig. IV.12. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux de titane.

IV-3-1-4-Evolution des paramètres de maille

Le tableau IV.6 résume les paramètres de maille *a* et *c* des composés céramiques $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ où (M = Zn, Fe, Ti). Les valeurs de paramètre de maille *a* des composés substitués par le zinc et fer sont proches, légèrement supérieures à celles des composés substitués par le titane. Pour le paramètre *c*, ce sont les composés substitués par le fer qui présentent des valeurs très inférieures pour $y = 0.02$ et 0.04 .

Tableau. IV.6 : Paramètres de maille *a* et *c* des composées $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ (M=Zn, Fe, Ti).

	Non dopé	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$			$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{8+\delta}$			$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{8+\delta}$		
Taux y	0	0.02	0.04	0.06	0.02	0.04	0.06	0.02	0.04	0.06
<i>a</i> (Å)	5.400	5.390	5.393	5.395	5.330	5.396	5.390	5.190	5.169	5.078
<i>c</i> (Å)	30.836	30.787	30.780	30.777	30.384	30.679	30.718	30.803	30.708	30.984
v (Å ³)	899.18	894.43	895.22	895.79	865.58	893.26	892.53	829.92	820.69	799.01

La figure IV.13 illustre les variations des paramètres de maille *a* et *c* en fonction du taux y des dopants. Le paramètre *c* des composés dopés par Fe ou Ti semble passer par un minimum alors que celui des composés dopés par Zn a de très faibles variations relatives et diminue de manière continue. Le paramètre *a* des composés dopés par Ti diminue lorsque y augmente alors que celui des composés dopés par Fe ou Zn suit une évolution différente en passant par un minimum.

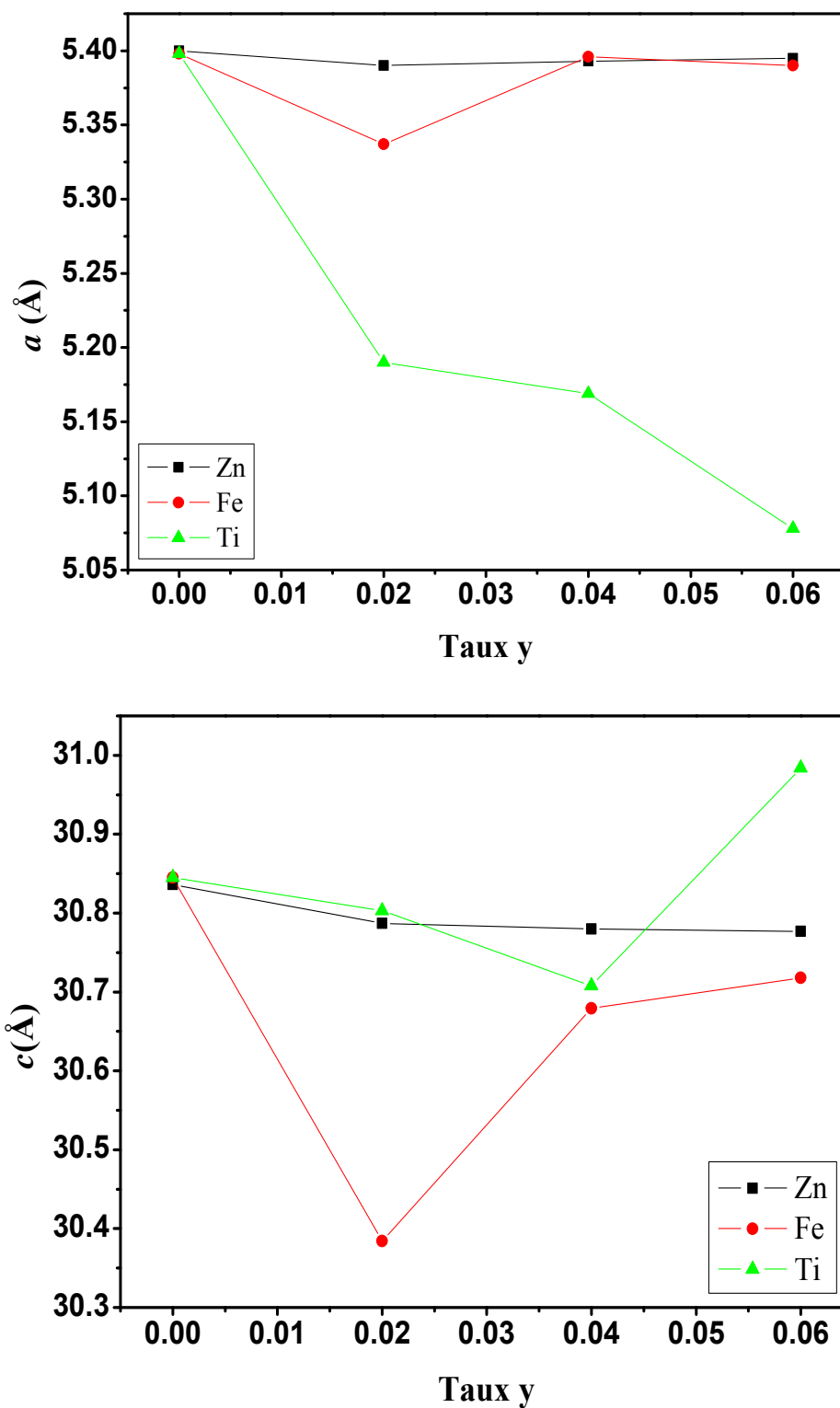


Fig. IV.13. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y des différents dopants.

La variation du volume de maille, en fonction de taux y des différents dopants, est représentée sur la (Fig. IV.14.). Elle est semblable à celle du paramètre a . Ceci confirme que c'est bien la variation du paramètre a qui a le plus d'effet puisqu'elle est de type quadratique. En effet, la maille est tétragonale avec le côté de sa base carrée égale à a . Cette base carrée est aussi celle de la pyramide formée par les atomes d'oxygène entourant l'atome de cuivre dans les plans CuO_2 . La diminution de volume peut s'expliquer par la différence entre les rayons ioniques des éléments substituant et celui du cuivre. Les dopants utilisés (Ti, Zn et Fe) appartiennent tous à la période quatre. Les ions Ti^{3+} et Fe^{3+} qui ont une sous-couche 3d non remplie présentent des variations de volume de maille importante. Ce n'est pas le cas de Zn^{2+} qui, avec une sous-couche 3d remplie, présente une variation de volume de maille très légère.

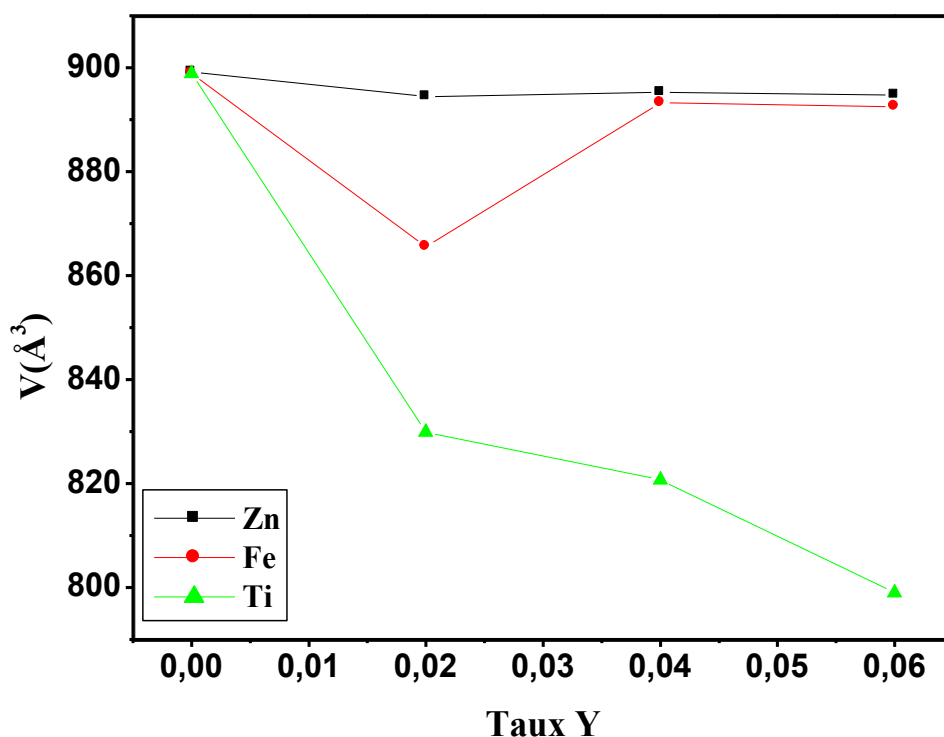


Fig. IV.14. Variations des volumes de maille en fonction du taux y des dopants.

La contraction de volume de maille est relativement plus importante dans les composés dopés par Ti. L'ion Ti^{3+} possède un moment magnétique de spin égal à celui du cuivre contrairement à celui de Fe^{3+} , beaucoup plus grand, ou à celui de Zn^{2+} égal à 0. La contraction du paramètre a et celle du volume de maille semblent être la conséquence de l'augmentation de la densité de porteurs de charge induite la valence de Fe ou Ti plus grande que celle de Cu. Ces

contractions sont moins relativement importantes dans les composés dopés par Fe où la perturbation magnétique, plus importante, semble avoir un effet de compensation.

IV-3-2-Evolution des microstructures

La microstructure des différents échantillons est observée par microscope électronique à balayage (MEB). Les observations au MEB permettent une analyse qualitative et quantitative des échantillons élaborés. L'analyse qualitative permet d'estimer la taille et la morphologie des grains qui sont de grande importance dans l'interprétation des résultats des mesures physiques et en particulier de l'aimantation.

IV-3-2-1-Composés dopés par le zinc.

Les figures IV.15a et IV.15b montrent les microphotographies MEB des composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec $y = 0.02, 0.04$ et 0.06 . La forme des grains est aplatie et une structure lamellaire peut être remarquée dans beaucoup d'entre eux. Les grains sont assez denses et bien connectés. Les grains semblent avoir le même alignement.

L'échantillon ayant un taux y de zinc égal à 0.02 présente une porosité beaucoup plus importante comparée à celle de l'échantillon non dopé ($y = 0$). Les grains ont la même forme

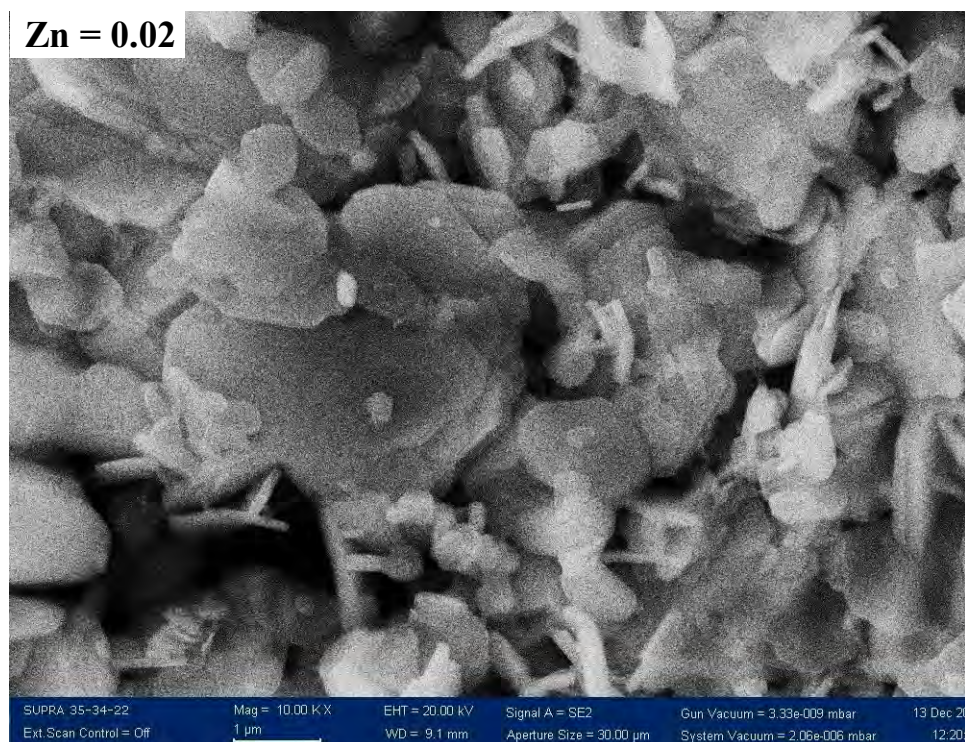


Fig. IV.15a. Microphotographie MEB de l'échantillon de $(\text{Bi,Pb})2212$ dopé avec un taux y de zinc égal à 0.02 .

aplatie et la structure lamellaire observée plus haut. Leur orientation semble plus aléatoire et leur morphologie a aussi changé. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

Avec un taux y de zinc égal à 0.04 la porosité augmente par rapport à celle de

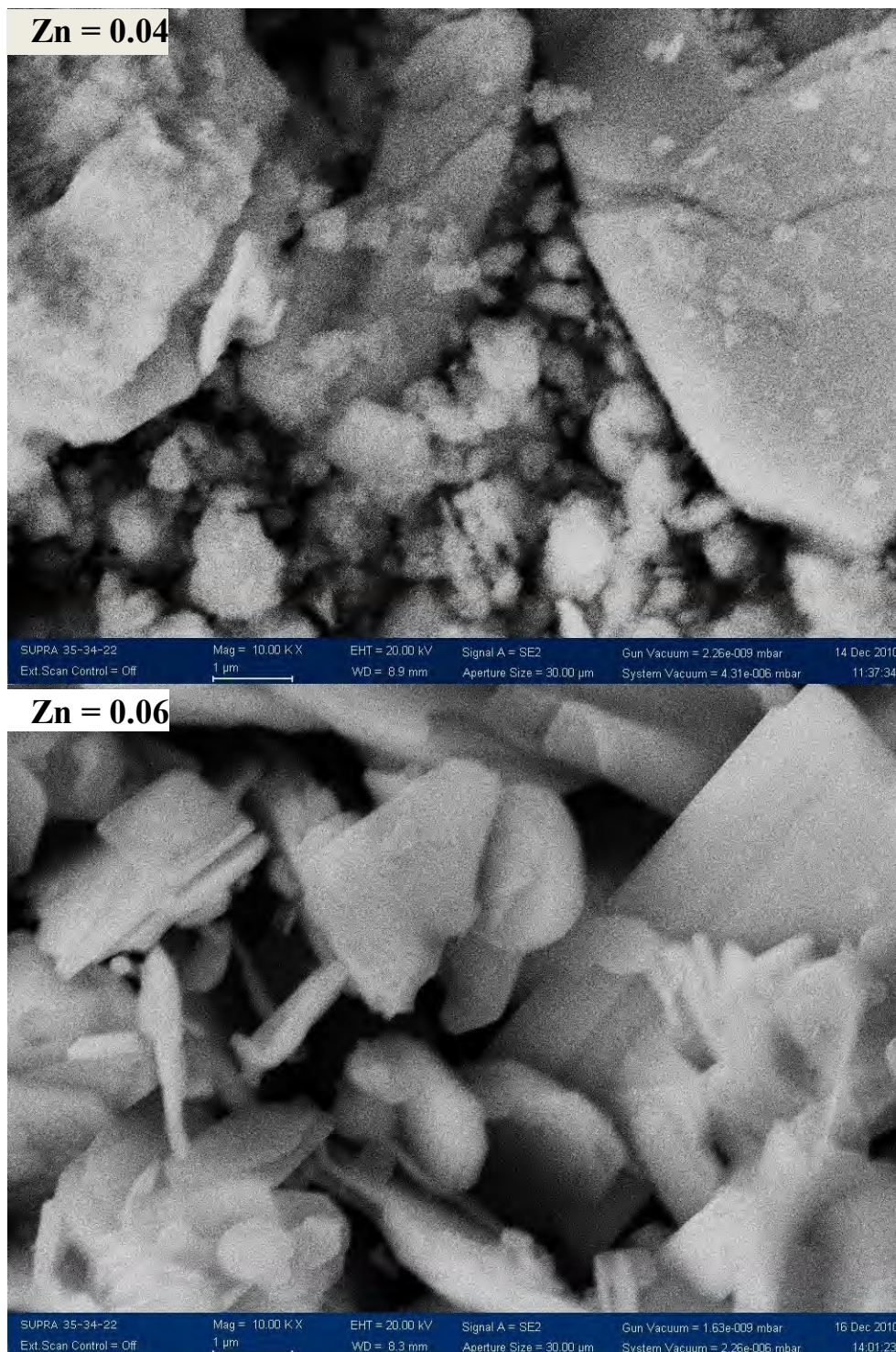


Fig. IV.15b. Microphotographies MEB des échantillons de $(\text{Bi,Pb})_{2212}$ dopés avec un taux y de zinc égal à 0.04 et 0.06.

l'échantillon ayant un taux de 0.02. La morphologie des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon précédent. Les amas blancs ont une taille beaucoup plus importante. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 1 μ m.

Avec un taux y de zinc égal à 0.06 la porosité augmente encore par rapport à celle de l'échantillon ayant un taux y de 0.02. La morphologie des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon précédent et leur orientation aléatoire. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 1 μ m.

IV-3-2-2-Composés dopés par le fer.

Les figures IV.16a et IV.16b montrent les microphotographies MEB des composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec $y = 0.02, 0.04$ et 0.06 . Comparés à l'échantillon non dopé, ceux dopés par le fer présentent une structure relativement compacte avec une porosité apparente assez faible et une distribution aléatoire des grains. Pour ces échantillons, la taille moyenne des grains est inférieure à 5 microns. Les photos montrent clairement une nette diminution de la taille des grains.

Pour un taux y de fer égal à 0.02, la morphologie des grains change complètement, comparée à celle observée dans l'échantillon non dopé, et la porosité est beaucoup plus importante. Les grains ont la même forme aplatie et leur orientation semble plus aléatoire. La

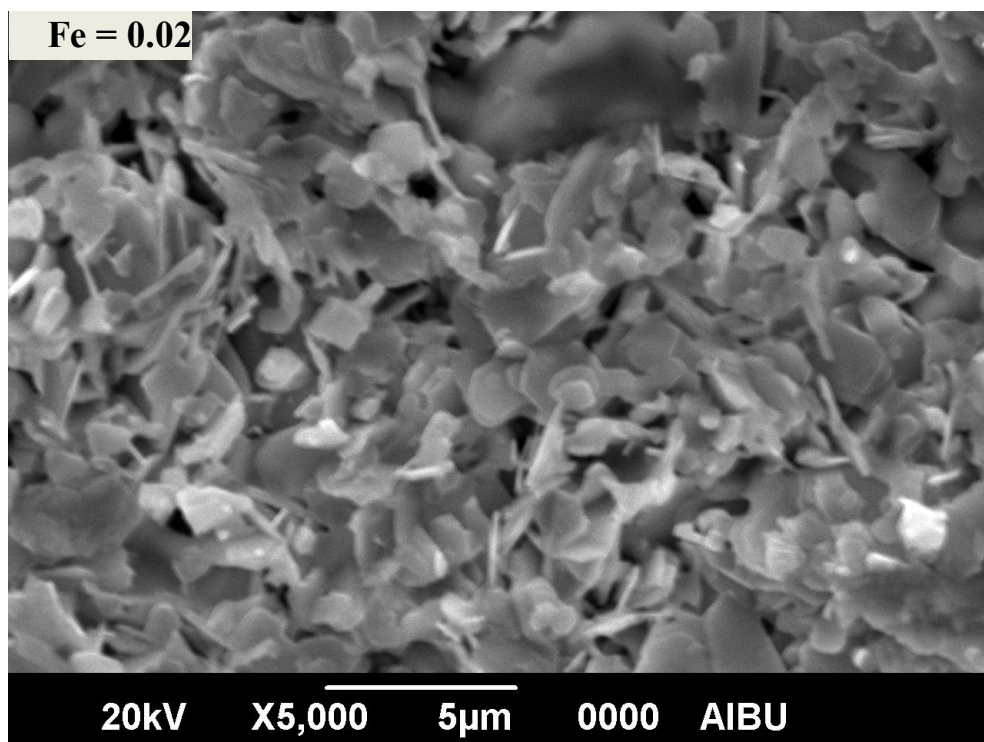


Fig. IV.16a. Microphotographie MEB de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé avec un taux y de fer égal à 0.02.

distribution de la taille des grains est plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$. Des amas blancs de taille beaucoup plus importante peuvent être remarqués.

Lorsque le taux de fer augmente à 0.04 et 0.06, la porosité semble diminuer. La morphologie des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon avec 0.02 de fer et

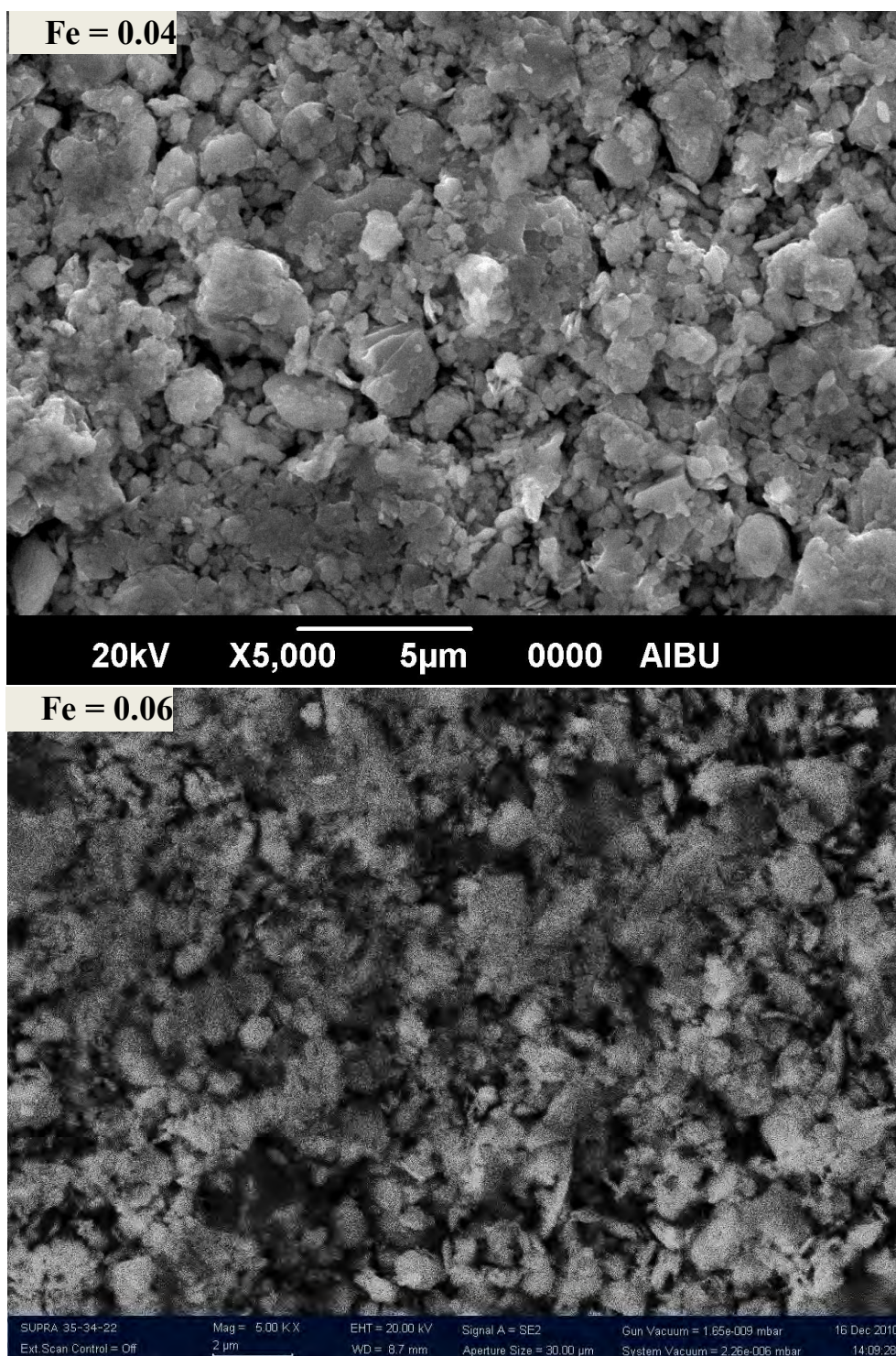


Fig. IV.16b. Microphotographies MEB des échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés avec un taux y de fer égal à 0.04 et 0.06.

leur orientation est aléatoire. La distribution de la taille des grains est plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 1µm.

Le fer semble jouer le rôle d'inhibiteur en limitant la croissance des grains. La taille des grains est comprise entre 1 et 5 microns.

IV-3-2-3-Composés dopés par le titane.

Les figures IV.17a et IV.17b montrent les microphotographies MEB des composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec $y = 0.02, 0.04$ et 0.06 . Pour l'échantillon dopé avec un taux de 0.02, la morphologie des grains a changé complètement par rapport à celle observée dans les échantillons non dopés et ceux dopés par le fer et zinc. Les grains ont différentes formes plus ou moins allongées. Certains sont inclinés de façon à être confondus avec des whiskers qui sont présents mais avec des tailles beaucoup plus petites. La porosité apparente semble assez faible. L'orientation des grains est aléatoire et aucune direction préférentielle ne peut être déterminée. De petits nodules blancs peuvent être aussi remarqués.

Avec un taux de titane de 0.04 et 0.06, la morphologie des grains change de nouveau. La porosité apparente semble assez grande. Les grains ont différentes formes plus ou moins allongées et leur orientation est aléatoire et aucune direction préférentielle ne peut être

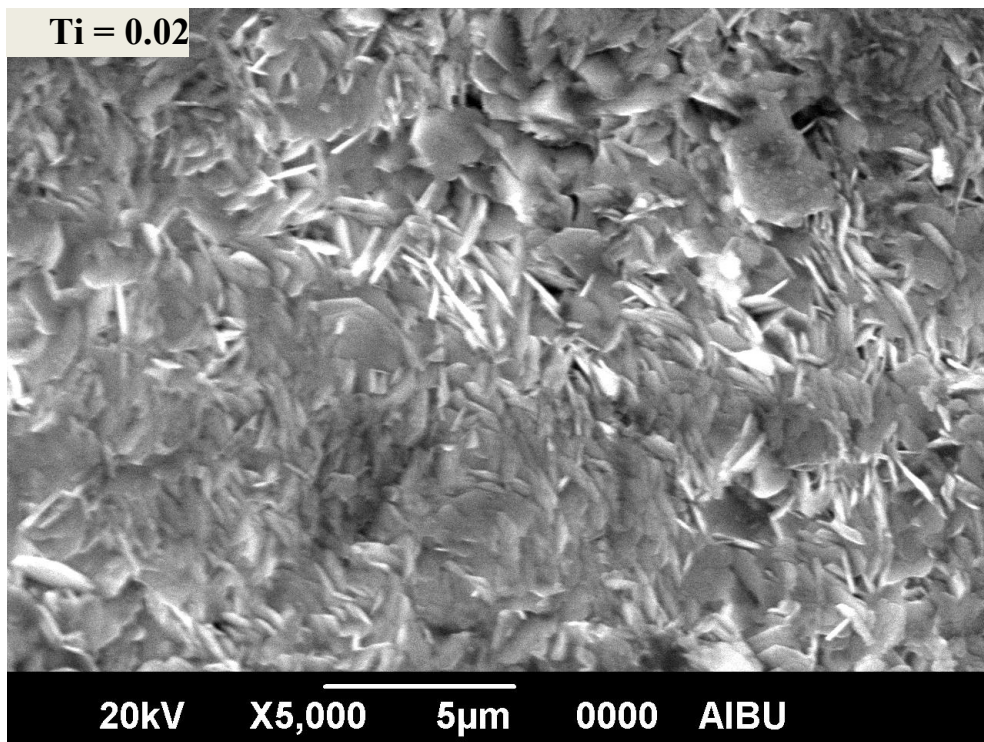


Fig. IV.17a. Microphotographie MEB de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé avec un taux y de titane égal à 0.02.

déterminée. De petits nodules blancs peuvent être aussi remarqués.

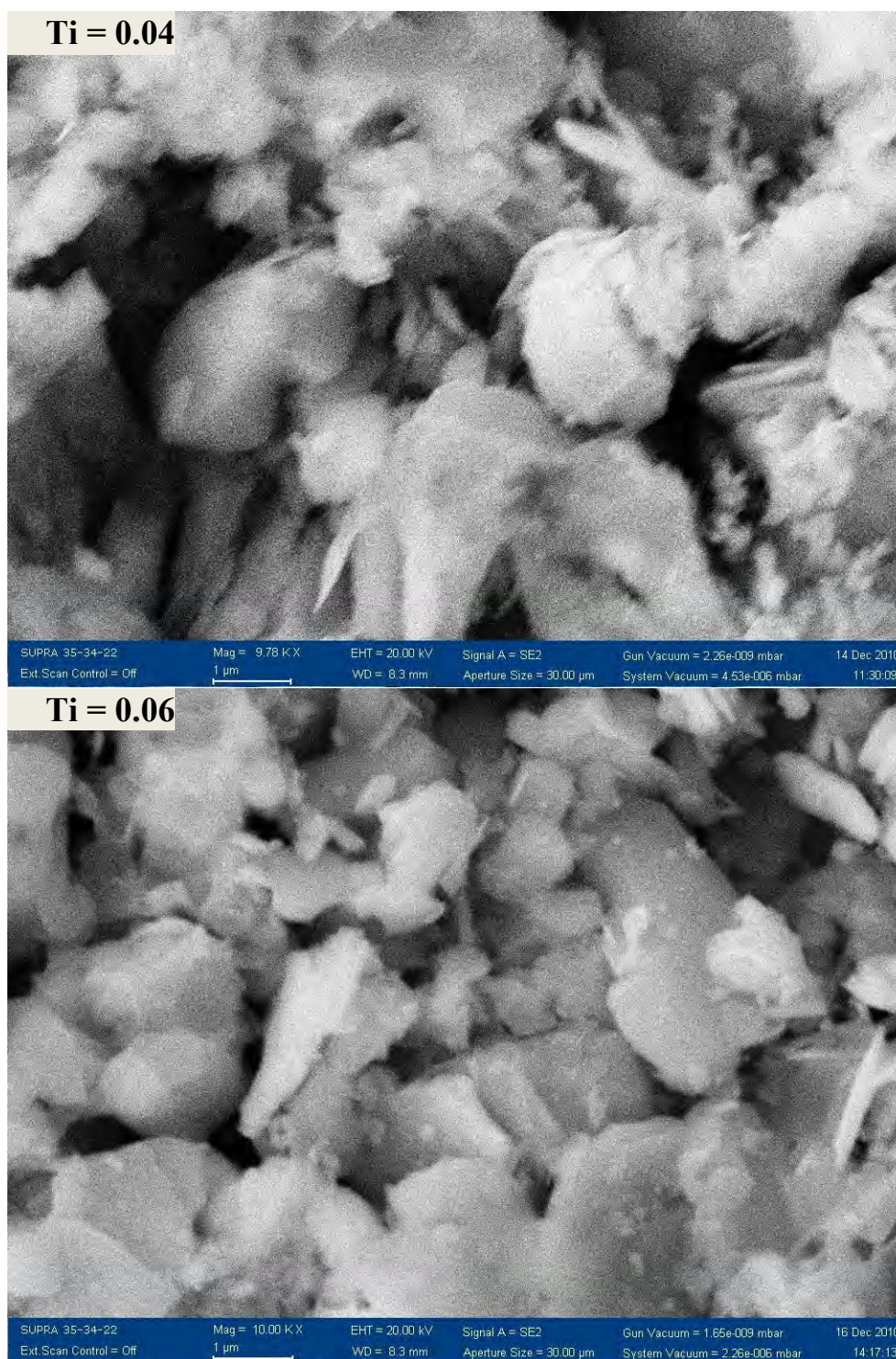


Fig. IV.17b. Microphotographies MEB des échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés avec un taux de titane égal à 0.04 et 0.06.

IV-3-3-Analyse EDX

Les figures IV.18 et IV.19 représentent les spectres EDX des échantillons dopés par le fer avec

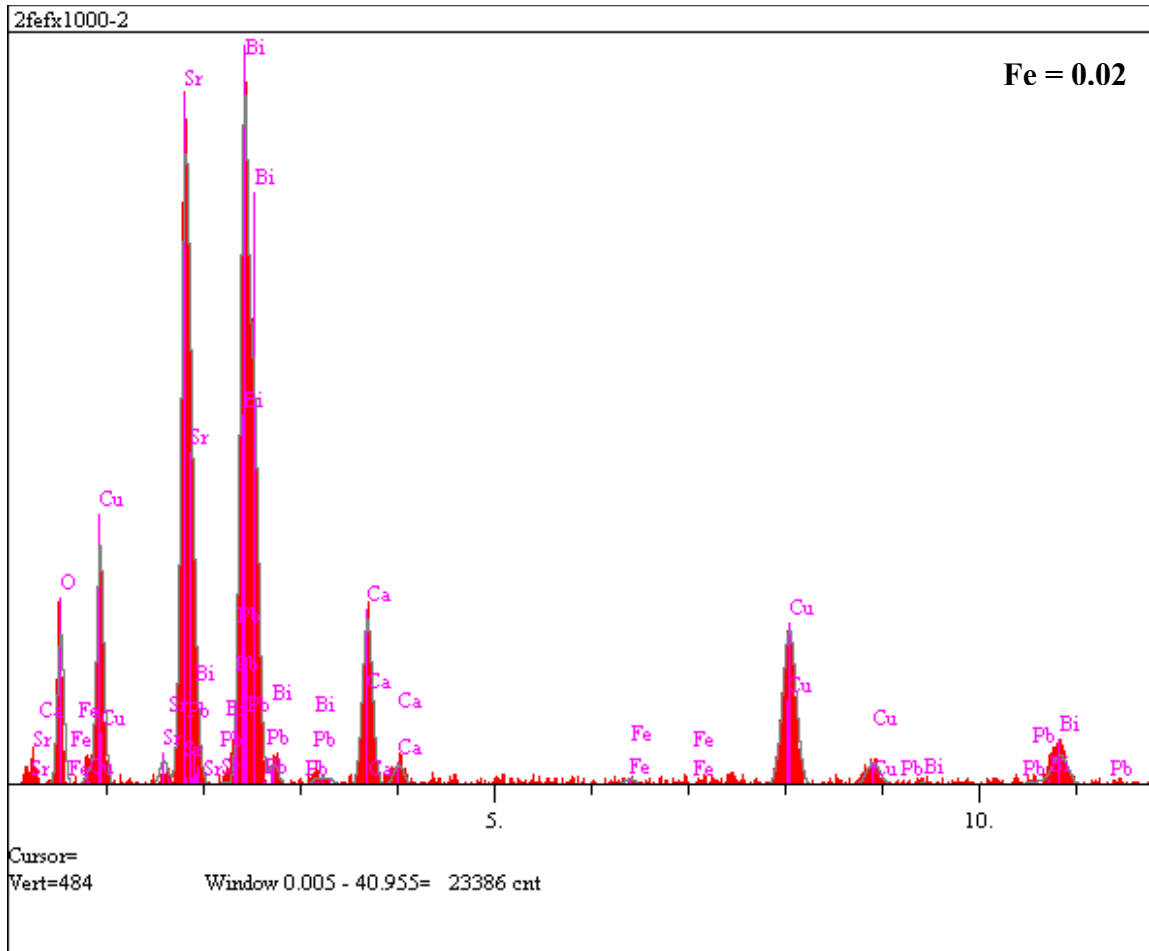


Fig. IV.18. Spectre EDX de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé par le fer avec un taux γ de 0.02.

un taux de 0.02 et 0.04 respectivement. Les tableaux IV.7 et IV.8 reportent les compositions en éléments détectés dans les spectres EDX.

Tableau. IV.7 : Composition en éléments correspondant au spectre EDX de la figure IV.18 avec les raies servant à identifier l'élément, l'intensité et la concentration en pourcentage de masse. La colonne x rajoutée donne la stœchiométrie calculée.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	x
O	Ka	16.67	1.155	17.111	wt.%	9.5
Ca	Ka	27.28	1.477	4.241	wt.%	0.94
Fe	Ka	1.26	0.317	0.287	wt.%	0.046
Cu	Ka	34.45	1.660	12.739	wt.%	1.78
Sr	La	73.86	2.431	28.292	wt.%	2.87
Pb	La	1.02	0.285	3.666	wt.%	0.16
Bi	La	8.24	0.812	33.663	wt.%	1.43

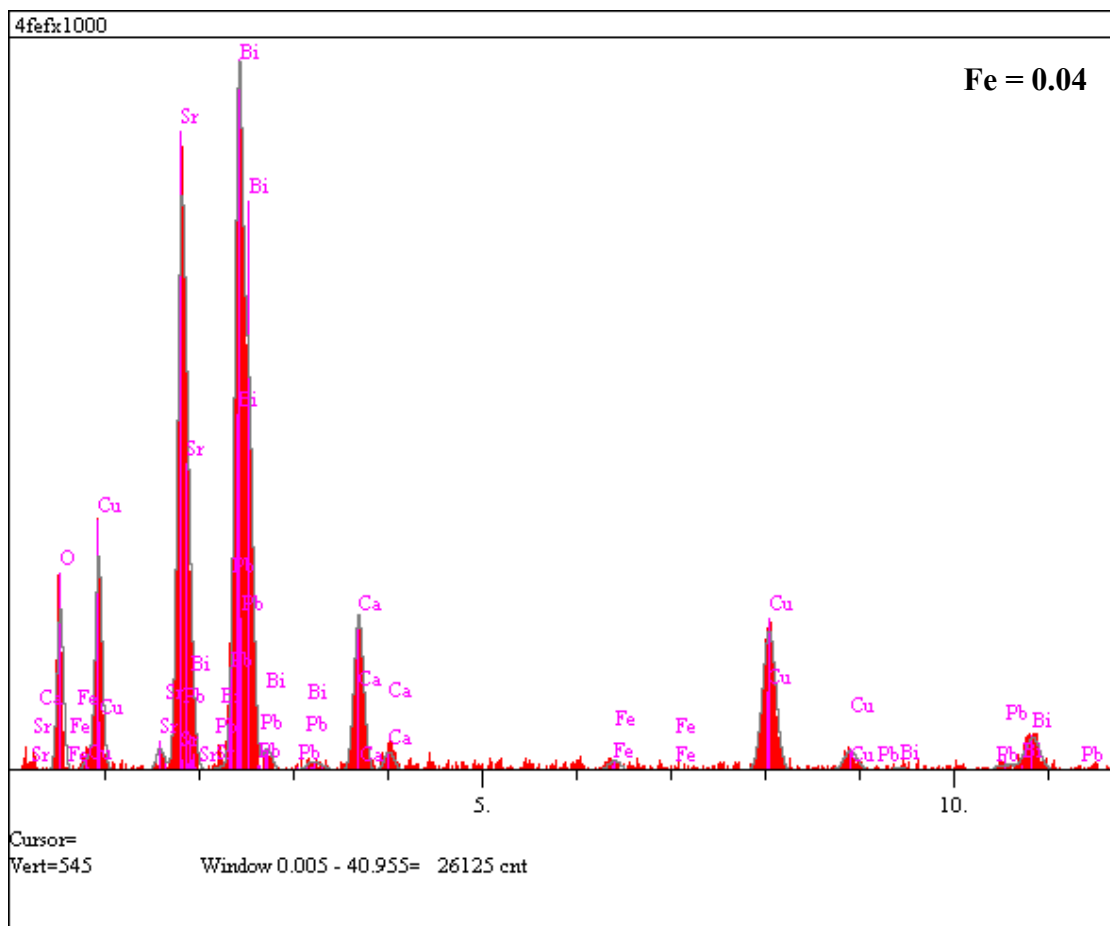


Fig. IV.19. Spectre EDX de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé par le fer avec un taux y de 0.04.

Ces tableaux fournis par l'instrument d'analyse donnent l'élément identifié (colonne *Elt.*), le type de raie servant à identifier l'élément (colonne *Line* avec $K\alpha$ pour $K\alpha$ et $L\alpha$ pour $L\alpha$), l'intensité en coups par seconde (colonne *Intensity*), l'erreur sur la mesure (colonne *Error 2-sig*), la concentration (colonne *Conc*) et les unités pour la concentration (colonne *Units* avec wt% pour pourcentage en masse).

Tableau. IV.8 : Composition en éléments correspondant au spectre EDX de la figure IV.19 avec les raies servant à identifier l'élément, l'intensité et la concentration en pourcentage de masse. La colonne x rajoutée donne la stœchiométrie calculée.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	x
O	Ka	20.72	1.287	17.986	wt.%	9.98
Ca	Ka	29.37	1.533	3.941	wt.%	0.87
Fe	Ka	2.48	0.445	0.488	wt.%	0.078
Cu	Ka	36.15	1.701	11.501	wt.%	1.61
Sr	La	77.59	2.491	25.574	wt.%	2.59
Pb	La	1.91	0.391	5.930	wt.%	0.25
Bi	La	9.85	0.888	34.580	wt.%	1.47

Les éléments identifiés sont le bismuth (Bi), le strontium (Sr), le cuivre (Cu), l'oxygène (O), le calcium (Ca), le plomb (Pb) et le fer (Fe). Certaines raies du fer sont associées à celles du cuivre. Les raies du plomb sont associées à celles du bismuth et dans une plus faible proportion à celles du strontium. Une concentration plus élevée de fer se traduit par un léger élargissement de la raie où le fer apparaît seul.

Nous avons rajouté une colonne x donnant la stœchiométrie de chaque élément en prenant la masse molaire du composé $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ égale à 888 (g/mol). Les pourcentages des éléments de ce composé sont 37.6, 9.3, 19.7, 4.5, 14.3, 14.4% pour Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O respectivement. La stœchiométrie calculée dépend de la masse molaire prise en considération. Dans notre cas, nous n'avons pas tenu compte de l'élément dopant. Les formules ainsi calculées sont :

- pour $y = 0.02$: $\text{Bi}_{1.43}\text{Pb}_{0.16}\text{Sr}_{2.87}\text{Ca}_{0.94}\text{Cu}_{1.78}\text{Fe}_{0.046}\text{O}_{9.5}$;

- pour $y = 0.04$: $\text{Bi}_{1.47}\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{2.59}\text{Ca}_{0.87}\text{Cu}_{1.61}\text{Fe}_{0.078}\text{O}_{9.98}$.

Ces résultats montrent un excès important de Sr avec un déficit de Bi, Pb et Cu. L'oxygène est aussi en excès. Ces valeurs sont toutefois à prendre avec précaution, l'évaluation de la concentration en oxygène par l'analyse EDX n'étant pas très fiable et donc pouvant être surestimée. D'autre part l'analyse EDX n'a pas été faite sur un nombre important de grains pour obtenir des valeurs fiables. Comme il s'agit d'une analyse en surface, le déficit de Bi et Pb peut s'expliquer aussi par la forte volatilité de ces éléments au cours de la formation de la phase (Bi,Pb)2212. L'excès en oxygène est aussi le problème principal des SHTC à base de bismuth. Les stœchiométries montrent aussi que l'augmentation du taux de fer entraîne une diminution de Sr et l'augmentation de Bi et Pb. Les taux de fer sont pratiquement le double de ceux prévus.

La figure IV.20. représente le spectre d'analyse EDX d'un échantillon dopé par le titane avec un taux de 0.02. Le tableau IV.9 reporte les compositions en éléments détectés dans les spectres EDX de la figure IV.20.

Les éléments déjà identifiés dans les spectres précédents (bismuth, strontium, cuivre, oxygène, calcium et plomb) y sont présents avec des raies de caractéristiques semblables. Le titane (Ti) présente des raies isolées de faible intensité et d'autres, d'intensité plus élevée, associées à celles du calcium et de l'oxygène. La stœchiométrie calculée pour ce composé dopé par le titane donne la formule suivante : $\text{Bi}_{2.41}\text{Pb}_{0.08}\text{Sr}_{1.83}\text{Ca}_{0.57}\text{Cu}_{1.92}\text{Ti}_{0.073}\text{O}_{3.68}$. Ce résultat montre un excès en bismuth et un déficit en calcium, en plomb et en oxygène.

Tableau. IV.9 : Composition en éléments correspondant au spectre EDX de la figure IV.20 avec les raies servant à identifier l'élément, l'intensité et la concentration en pourcentage de masse. La colonne x rajoutée donne la stœchiométrie calculée.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	x
O	Ka	7.34	0.766	6.631	wt.%	3.68
Ca	Ka	18.49	1.216	2.583	wt.%	0.57
Ti	Ka	2.42	0.440	0.392	wt.%	0.073
Cu	Ka	43.44	1.864	13.707	wt.%	1.92
Sr	La	51.87	2.037	18.051	wt.%	1.83
Pb	La	0.63	0.225	1.907	wt.%	0.08
Bi	La	16.59	1.152	56.727	wt.%	2.41

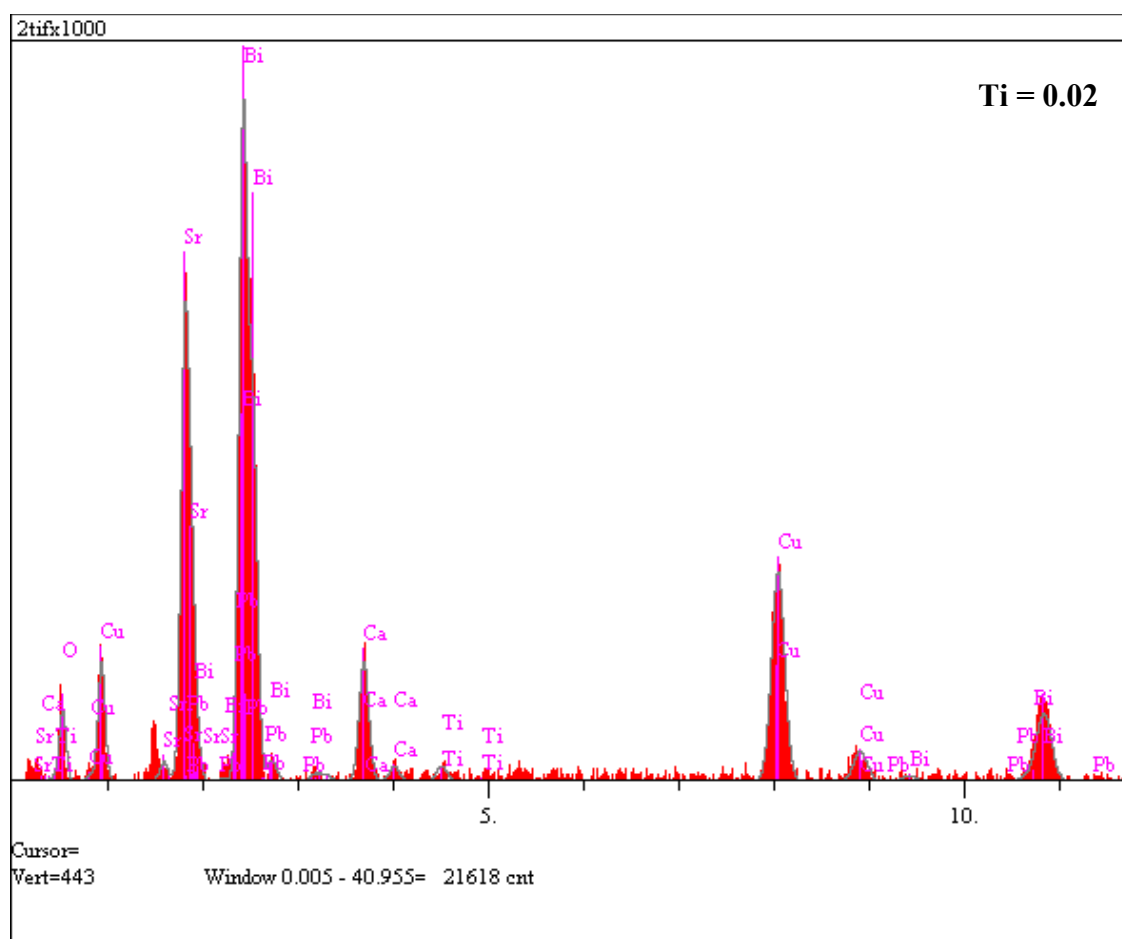


Fig. IV.20. Spectre EDX de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé par le titane avec un taux y de 0.02.

IV-3-4-Résistivité électrique

L'introduction du zinc, du fer ou du titane influe sur deux paramètres : le niveau de dopage et la température de transition T_C . Le niveau de dopage est directement lié au nombre de porteurs de charges générés et peut être estimé qualitativement par la partie de la courbe de résistivité correspondant à l'état normal. C'est la partie de la courbe comprise entre 300K et la température de début de transition T_C^{onset} . La température T_C^{onset} donne une indication assez précise de la température T_C du matériau. Comme cela a été décrit dans le chapitre III, les mesures de résistivité ont été faites avec un courant alternatif de 1 mA à une température allant jusqu'à celle de l'azote liquide (77 K).

IV-3-4-1-Composés dopés par le zinc

La figure IV.21 montre les courbes de résistivité $\rho(T)$ des échantillons dopés par le zinc. La même figure montre aussi la détermination de T^* et de la résistivité résiduelle ρ_0 . T^* est la température où la courbe de $\rho(T)$ commence soit à diminuer, soit à augmenter avec l'abaissement de la température. Lorsque le changement de pente est vers le bas, T^* peut être assimilée à la température d'ouverture de pseudo gap. Lorsque le changement de pente est vers le haut, T^* indique une prédominance de conduction perpendiculaire aux plans *ab*. En effet la conduction suivant les plans *ab* est beaucoup plus importante et linéaire que suivant l'axe *c* où elle a un caractère semi conducteur [85]. Le tableau IV.10 reporte les valeurs de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 pour les différents taux *y* de zinc. Dans la colonne de T^* les mentions pg et sc mis à côtés des valeurs indiquent l'ouverture du pseudo gap ou le comportement semi conducteur respectivement. L'introduction du zinc se traduit par une diminution de T_C^{onset} . L'échantillon sans zinc présente la plus grande valeur de T_C^{onset} et de ce fait son niveau de dopage peut être considéré proche de l'optimum.

Tableau. IV.10 : Valeurs de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 en fonction du taux *y* de zinc.

Taux de Zn <i>y</i>	T_C^{onset} (°K)	T^* (°K)	ρ_0 (Ωcm)
0	84	165(sc)	0.4
0.02	83.4	190(sc)	0.25
0.06	82	150(sc)	0.6

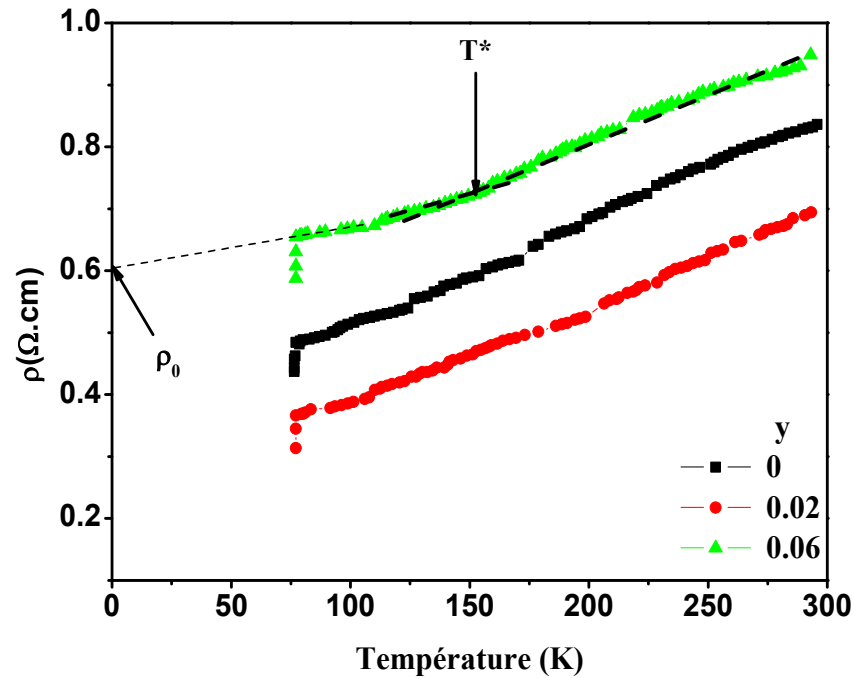


Fig. IV.21. Résistivités en fonction de la température des échantillons ayant un taux y de zinc égal à 0 (■), 0.02 (●), 0.06 (▲).

L'analyse des parties des courbes de la figure IV.21 correspondant à l'état normal donne ce qui suit :

- Le niveau de dopage de l'échantillon ayant un taux y de zinc égal à 0.02 est supérieur à celui de l'échantillon non dopé; Cet échantillon est donc sur dopé ;
- Le niveau de dopage de l'échantillon ayant un taux y de zinc égal à 0.06 est inférieur à celui de l'échantillon non dopé ; Cet échantillon est donc sous dopé ;
- Tous les échantillons présentent un comportement semi conducteur pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$; Les valeurs de T^* suivent le niveau de dopage mais le changement de pente de $\rho(T)$ devient plus important lorsque T^* diminue ;
- La courbe correspondant à $y = 0.06$ montre que l'échantillon a une moins bonne texturation ;
- ρ_0 augmente lorsque le niveau de dopage diminue; Ce comportement s'apparente à celui d'un métal.

La figure IV.22 représente les courbes $\rho(T)$ normalisées à la valeur de la résistivité à 295 K. Ces courbes mettent en évidence comment le dopage agit sur la décroissance en température de la résistivité dans l'état normal. Comme cela a été dit plus haut, la substitution par le zinc ne devrait pas amener de charges supplémentaires. Mais elle induit une contraction (pour $y = 0.02$) de l'axe c qui peut augmenter le transfert des charges des plans réservoirs de charges vers les

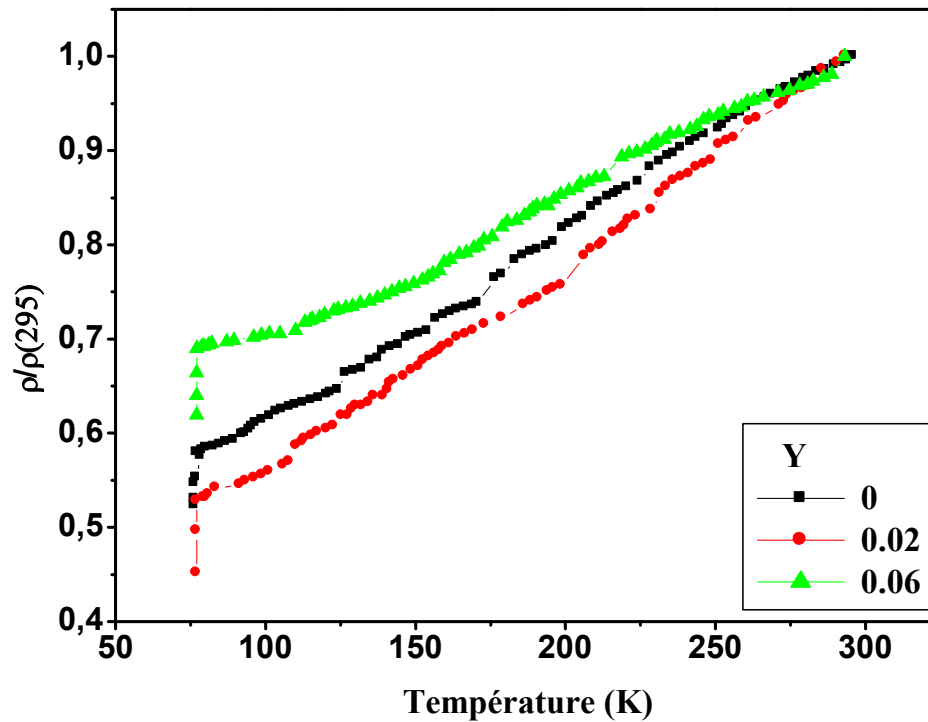


Fig. IV.22. Résistivités $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295 K pour les échantillons ayant un taux y de zinc égal à 0 (■), 0.02 (●), 0.06 (▲).

plans CuO_2 . Lorsque le taux de zinc est plus important ($y = 0.06$), la contraction de l'axe c est encore plus importante mais le niveau de dopage a diminué. On doit donc tenir compte aussi des variations de stœchiométrie en oxygène induites par la substitution du zinc à la place du cuivre. En effet, les lacunes en oxygène, caractéristiques de tous les SHTC comportant des plans CuO_2 , concourent aussi pour déterminer le niveau de dopage.

IV-3-4-2-Composés dopés par le fer

La figure IV.23 montre les courbes de résistivité $\rho(T)$ des échantillons dopés par le fer. Le tableau IV.11 reporte les valeurs mesurées de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 pour les différents taux y de fer. L'introduction du fer se traduit, ici aussi, par une diminution de la T_C^{onset} . L'échantillon sans fer présente la plus grande valeur de T_C^{onset} et un niveau de dopage pouvant être considéré proche de l'optimum. Le comportement des composés dopés au fer est différent de ceux dopés au zinc.

L'analyse des parties des courbes $\rho(T)$ correspondant à l'état normal donne ce qui suit :

- Le niveau de dopage de l'échantillon ayant un taux y de fer égal à 0.06 est supérieur à celui de l'échantillon non dopé; cet échantillon est donc sur dopé ;
- Le niveau de dopage de l'échantillon ayant un taux y de fer égal à 0.02 est inférieur à celui de l'échantillon non dopé; cet échantillon est donc sous dopé ;

- Le niveau de dopage de l'échantillon ayant un taux y de fer égal à 0.04 est comparable à celui de l'échantillon non dopé; Il commence à être légèrement inférieur pour devenir, avec l'abaissement de la température supérieur;

Tableau. IV.11 : Valeurs de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 en fonction du taux y de fer.

Taux de Fe y	T_C^{onset} (°K)	T^*	ρ_0 (mΩcm)
0	84	208(pg)	2.4
0.02	80	112(sc)	3.3
0.04	78.3	170(sc)	2.7
0.06	79.7	120(sc)	0.8

- Les courbes de l'échantillon non dopé et celles des échantillons contenant du fer présentent une assez bonne linéarité ;

- Les composés contenant du fer présentent un comportement un comportement semi conducteur pour $T_C^{onset} < T < T^*$; Le composé sans fer présente par contre un comportement

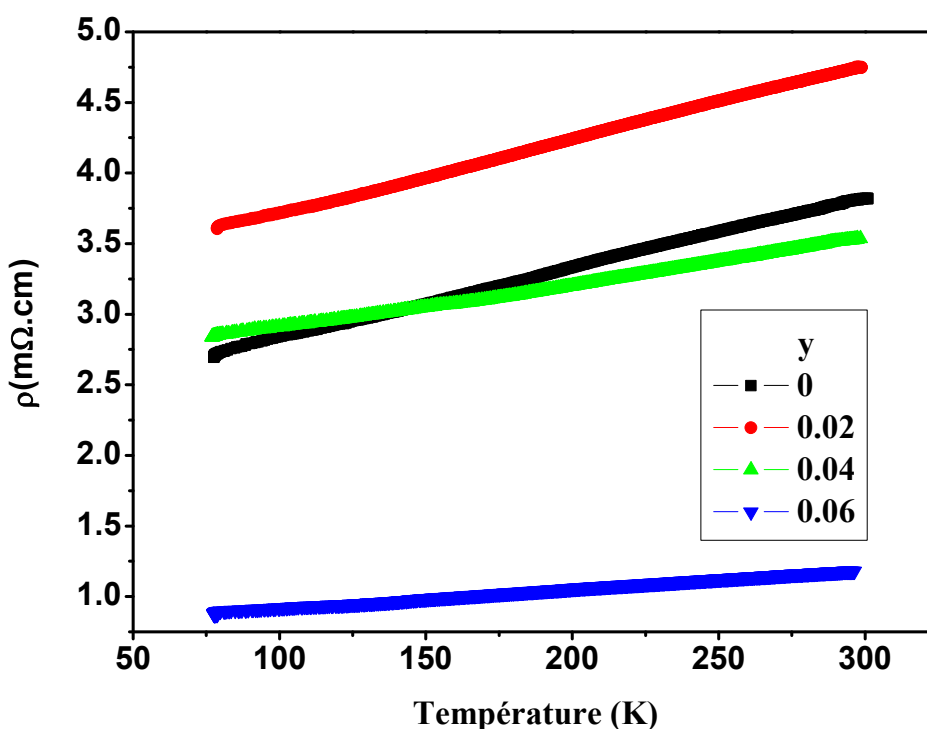


Fig. IV.23. Résistivités en fonction de la température des échantillons dopés par le fer avec un taux y égal à 0 (■), 0.02 (●), 0.04 (▲), 0.06 (▼) .

différent suggérant l'ouverture d'un pseudo gap à 208 K ; Cet échantillon, contrairement à celui sans zinc de la figure IV.21, a subi un 2^{ème} frittage ;

- Pour les composés contenant du fer, le niveau de dopage augmente avec y alors que T^* passe par un maximum ; Ce n'est pas le cas de ρ_0 qui diminue lorsque y et le niveau de dopage augmentent ; Les valeurs de ρ_0 sont cohérentes avec le niveau de dopage.

La figure IV.24 présente les courbes $\rho(T)$ normalisées à la valeur de la résistivité à 295 K des échantillons dopés par le fer. Les courbes des échantillons avec $y = 0.02$ et $y = 0.06$ sont pratiquement superposées. Ces échantillons présentent un niveau de dopage minimum et

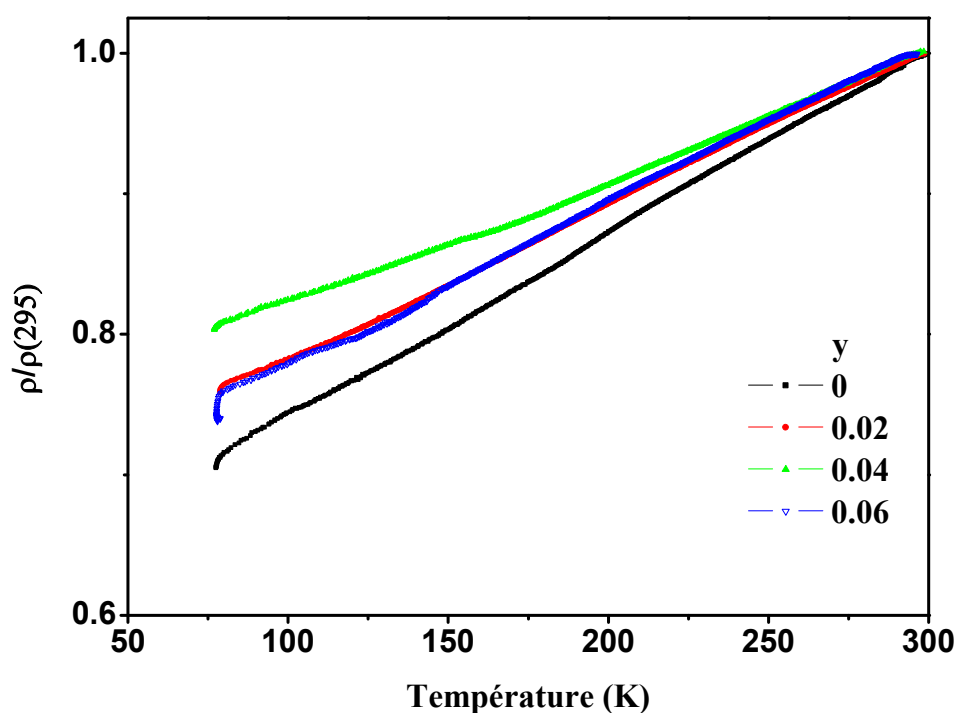


Fig. IV.24. Résistivités $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295 K pour les échantillons ayant un taux y de fer égal à 0 (■), 0.02 (●), 0.04 (▲), 0.06(▼).

maximum respectivement avec toutefois des T_c^{onset} très proches. Les pentes des courbes $\rho(T)$ normalisées semblent corrélées avec T_c^{onset} .

IV-3-4-3-Composés dopés par le titane

La figure IV.25 montre les courbes de résistivité $\rho(T)$ des échantillons dopés par le titane. Le tableau IV.12 reporte les valeurs mesurées de T_c^{onset} , T^* et ρ_0 pour les différents taux y de titane. Avec l'introduction du titane, T_c^{onset} diminue légèrement pour $y = 0.02$, puis reprend la valeur qu'il avait sans dopage pour $y = 0.04$ puis diminue à nouveau pour $y = 0.06$. T^* et ρ_0

suivent les variations du niveau de dopage dans l'état normal. Plus le niveau de dopage est élevé, c.à.d. plus l'échantillon est conducteur dans l'état normal, plus T^* et ρ_0 sont faibles. D'autres part pour $T_C^{\text{onset}} < T < T^*$, excepté pour $y = 0.06$ où le comportement est semi conducteur, les autres échantillons semblent présenter l'ouverture d'un pseudo gap à T^* .

Tableau. IV.12 : Valeurs de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 en fonction du taux y de titane.

Taux de Ti y	T_C^{onset} (°K)	T^* (°K)	ρ_0 (mΩ.cm)
0	84	208(pg)	2.4
0.02	83	222(pg)	44.8
0.04	84	170(pg)	0.18
0.06	81	224(sc)	2.7

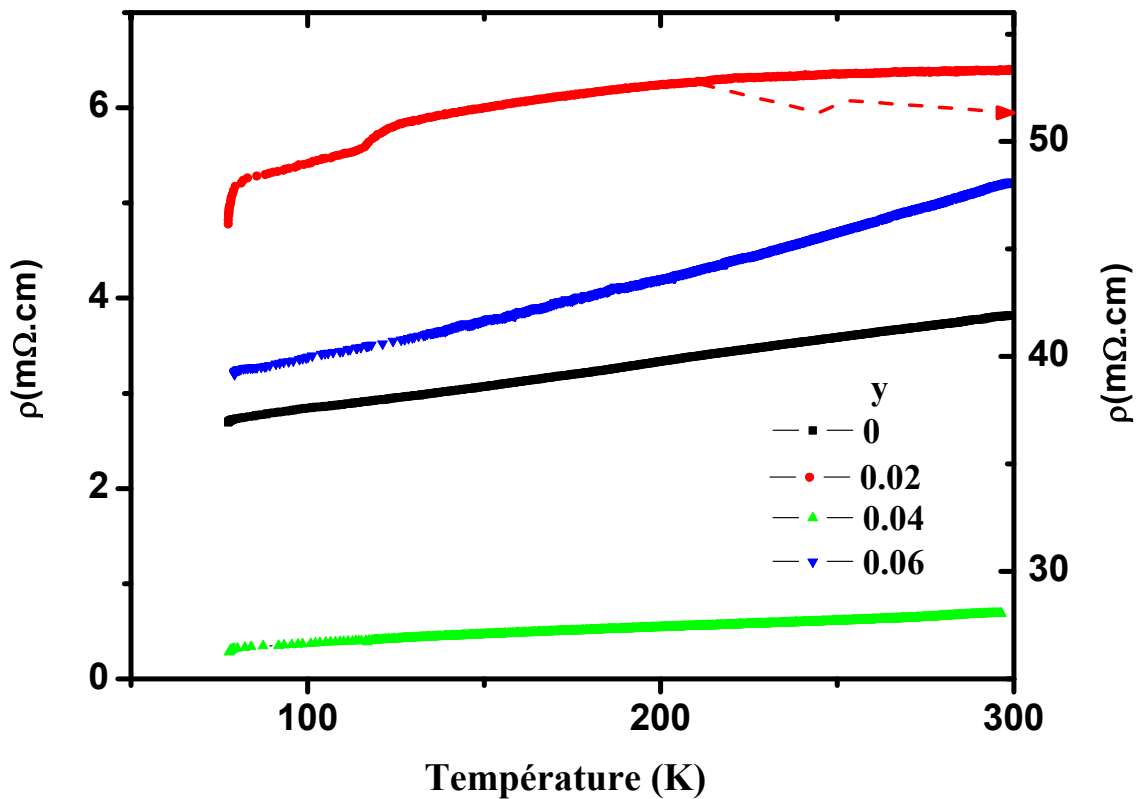


Fig. IV.25. Résistivités $\rho(T)$ des échantillons dopés par le titane avec un taux y égal à 0 (■), 0.04 (▲), 0.06 (▼) (échelle à gauche) et 0.02 (●) (échelle à droite).

L'échantillon avec un taux de titane $y = 0.04$ a la même T_C^{onset} que l'échantillon sans titane. Son niveau de dopage est beaucoup plus grand. Ces deux échantillons ont la plus grande T_C^{onset} (84 K) et leur niveau de dopage peut être considéré proche de l'optimum. La zone du diagramme de phase correspondant à un composé supraconducteur est symétrique par rapport à l'optimum. Le composé sans titane peut donc être considéré comme légèrement sous dopé et celui avec $y = 0.04$ comme légèrement sur dopé.

Le composé avec un taux intermédiaire ($y = 0.02$) devrait présenter une meilleure T_C^{onset} . C'est le contraire qui est observée avec une T_C^{onset} légèrement inférieure (83 K) et un niveau de dopage beaucoup plus faible. Ce composé présente, dans l'état normal, des valeurs de résistivité beaucoup plus grande (10 fois plus) et un début de transition à 125 K indiquant la présence d'une proportion significative de la phase Bi2223. En effet, le plomb favorise beaucoup plus l'obtention de cette phase que celle de la phase Bi2212. Les deux phases sont obtenues dans le même domaine étroit de température. L'homogénéité du mélange initial pour obtenir la substitution par un faible taux de titane semble être la cause de la présence de la phase Bi2223. Le titane peut jouer le rôle soit de catalyseur, soit d'inhibiteur de la formation d'une des phases dans les zones où sa concentration est plus importante. La grande valeur de la résistivité, dans l'état normal, montre que le titane agit probablement au niveau des joints de grains dont il dégrade les propriétés conductrices. D'autre part, le titane utilisé provient de la décomposition de TiO_2 qui constitue la forme la plus stable et donne des ions Ti^{4+} ayant un moment magnétique de spin nul. Le titane peut aussi exister avec une valence +3. Il possède alors un moment magnétique de spin égal à $\frac{1}{2}$ et un rayon de covalence plus grand. Les deux formes peuvent coexister et se trouver dans différentes zones de l'échantillon lors de la formation de la phase. La raie de la phase parasite Ca_2PbO_4 n'est pas détectable dans les spectres des échantillons dopés par le titane. Cette phase est un composé intermédiaire dans la formation des phases (Bi,Pb)2212 et (Bi,Pb)2223. Son absence montre que le plomb a substitué complètement, pour les taux utilisés sur le site Bi. L'échantillon avec $y = 0.02$ est aussi celui qui présente au MEB un aspect complètement différent de celui des autres échantillons.

La figure IV.26 présente les courbes $\rho(T)$ normalisées à la valeur de la résistivité à 295 K des échantillons dopés par le titane. Ces courbes montrent que la décroissance suit le niveau de dopage, c.à.d. que plus la conductivité dans l'état normal est grande plus grande est la décroissance. Cette décroissance est relativement faible pour $y = 0.02$. Il faut remarquer que la faible conductivité de cet échantillon dans l'état normal peut trouver une application dans les limiteurs de courant ou « fault current limiter ». En effet la caractéristique importante demandée pour cette application est de posséder une grande résistivité dans l'état normal.

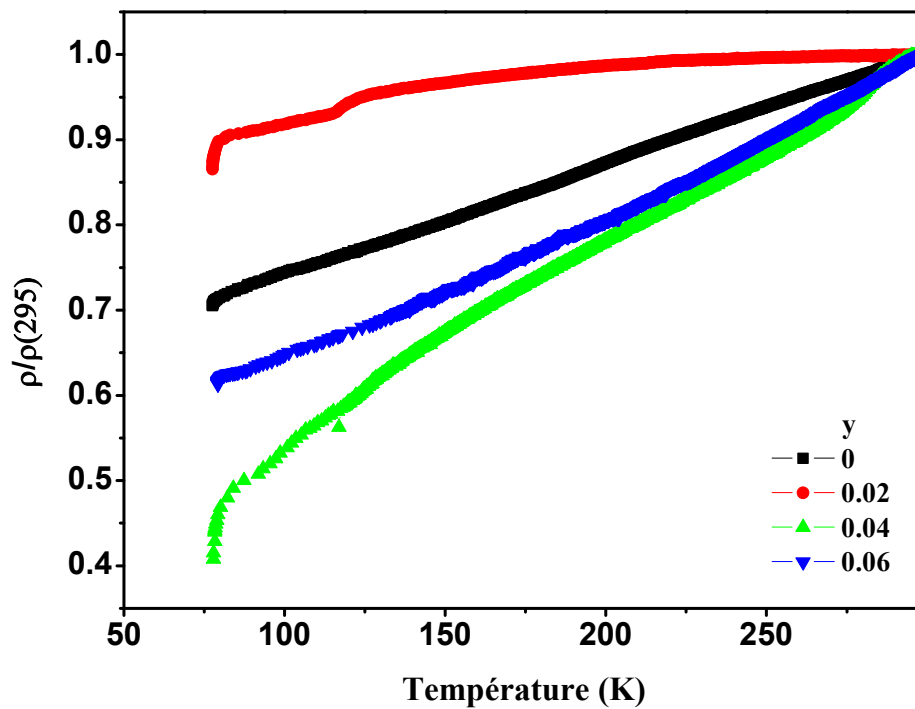


Fig. IV.26. Résistivités $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295 K pour les échantillons ayant un taux y de titane égal à 0 (■), 0.04 (▲), 0.02 (●) et 0.06 (▼).

IV-3-5-Propriétés magnétiques

Les mesures de susceptibilité AC, $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$, ont été effectuées sur les échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés par le zinc et le fer. La figure. IV.27 montre les mesures de susceptibilité AC des échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés par le zinc. La partie réelle $\chi'(T)$ de ces mesures montre que l'introduction de zinc réduit la volume supraconducteur. Cet effet a été observé dans la phase Bi2212 dopé par le fer [86]. La substitution à d'autres sites tels que Ca [87] ou O [88] élargit la transition, mais ne réduit pas le volume supraconducteur. La réduction du volume

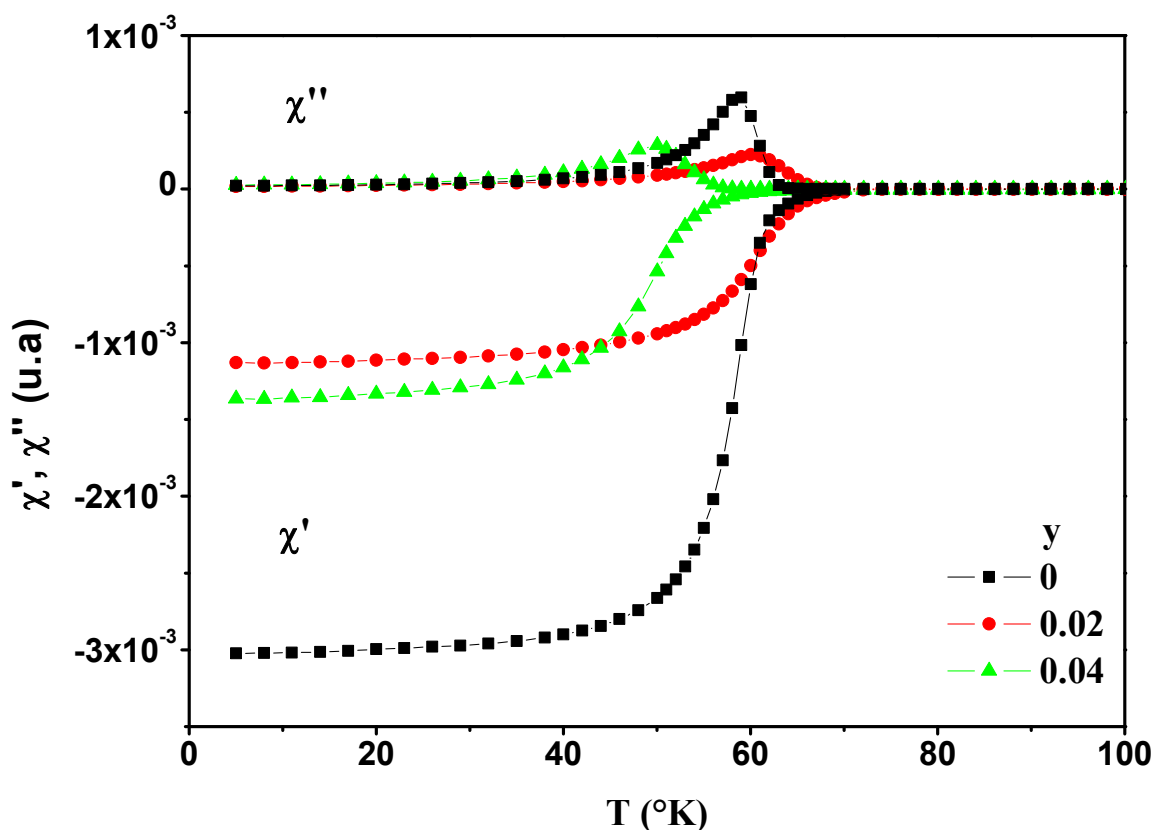


Fig. IV.27. Susceptibilité AC $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ des échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés par le zinc avec un taux $y = 0$ (■), 0.02 (●), 0.04 (▲).

supraconducteur dépend de plusieurs facteurs tels que : la composition de la phase, la détérioration de la supraconductivité dans les grains et les joints de grains, la forme des grains et de l'échantillon mesuré. Dans notre cas les mesures ont été faites en ZFC (Zero Field Cooled) c.à.d. après un refroidissement avec un champ magnétique appliqué nul. Dans ce cas, avec la faible amplitude du champ magnétique alternatif appliqué, la valeur absolue de $\chi'(5K)$ représente les courants d'écrantage de surface. Ces courants d'écrantage dépendent aussi bien de la forme macroscopique de l'échantillon mesuré que de celle des grains. Ils dépendent aussi de la densité de courant critique de surface J_c et de la profondeur de pénétration λ . Ces deux paramètres

dépendent à leur tour de la qualité du matériau. D'autre part, dans un matériau granulaire, les courants d'écrantage de surface circulent aussi bien dans les grains que dans les joints de grains. Le signal mesuré à 5K dépend donc aussi des qualités supraconductrices des joints de grains. De plus, des observations par microscopie à effet tunnel sur un cristal de Bi2212 dopé par le zinc [89] ont mis en évidence une forte suppression de la supraconductivité autour des atomes de Zn. La température critique (T_c) a une petite augmentation pour $y = 0,02$ puis diminue pour des valeurs supérieures de y . Le même résultat a été observé dans des échantillons de Bi2223 dopés par Zn oxygénés de façon optimale [90]. Les courbes de $\chi''(T)$ donnent une idée de la qualité des joints de grains de l'échantillon. En effet, $\chi''(T)$ représente la partie en quadrature de phase de χ , par rapport au champ magnétique AC appliqué, qui est proportionnelle à l'aire du cycle induit par le champ magnétique AC. Cette aire représente l'irréversibilité de l'aimantation qui dépend en grande partie des propriétés d'ancrage des vortex de surface. Les propriétés d'ancrage dépendent en grande partie des défauts intrinsèques et extrinsèques du matériau. L'aire de $\chi''(T)$ et la position du pic correspondant au maximum donnent la qualité du matériau. Plus le pic est proche de T_c et l'aire réduite, plus la qualité du matériau est grande. C'est ce qu'on observe pour $y = 0.02$ par rapport à l'échantillon sans zinc. Ce résultat confirme les observations faites plus haut sur la résistivité où le même échantillon avait montré une meilleure conductivité dans l'état normal. La T_c est légèrement plus grande que celle de l'échantillon sans zinc. Le contraire avait été observé dans les mesures de résistivité faites à une température plus grande que celle de l'azote liquide et beaucoup moins précise que les mesures de susceptibilité AC. Avec un taux plus important de zinc ($y = 0.04$) le pic de $\chi''(T)$ se déplace vers les basses températures indiquant une plus grande détérioration des joints de grains. Cette plus grande détérioration des joints de grains est peut être la conséquence de la présence du zinc en excès comme cela avait été suggéré plus haut dans l'analyse structurale.

La figure IV.28 montre les susceptibilités AC, $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$, des échantillons de Bi2212, (Bi,Pb)2212 et (Bi,Pb)2212 dopé par le fer. La figure montre la très nette amélioration apportée par le plomb sur la phase Bi2212. Le plomb apporte les améliorations suivantes :

- Meilleure obtention de la phase Bi2212 ;
- Meilleure l'oxygénation de l'échantillon.

Ces améliorations sont visibles sur les courbes $\chi'(T)$ où la largeur de la transition est réduite et $\chi''(T)$ où le pic est plus proche de T_c . La transition de l'échantillon de Bi2212 montre deux zones : une première zone à basse température correspondant à la dégradation progressive, avec l'augmentation de T_c , des liens faibles et de la conduction intergranulaire ; une deuxième

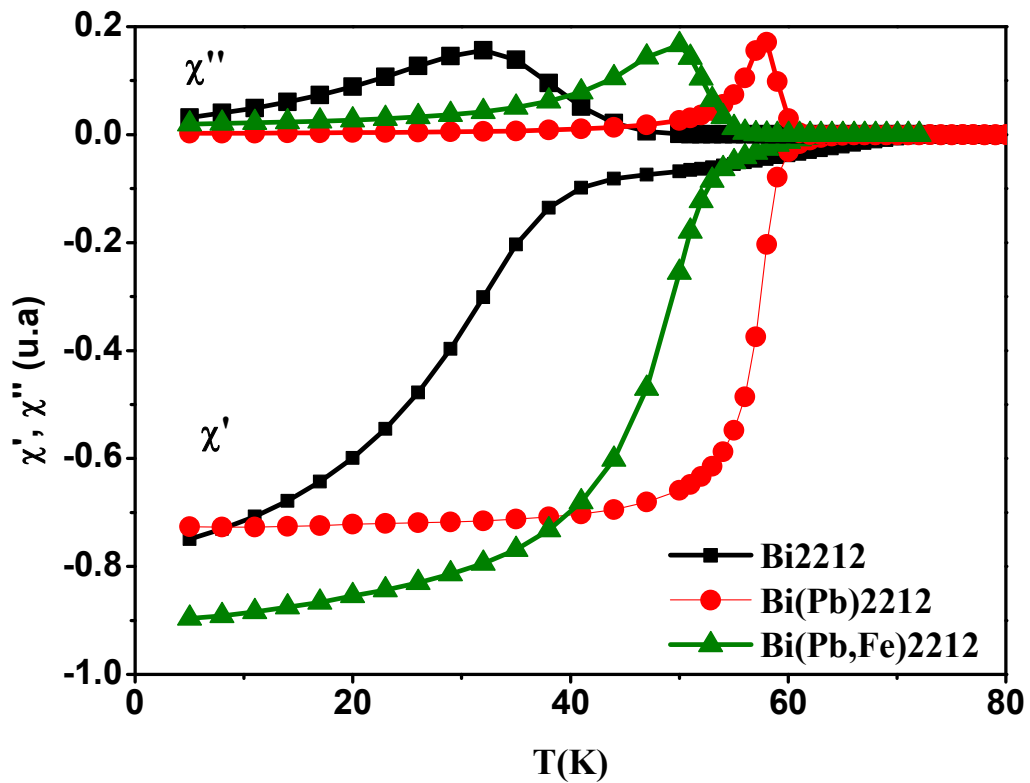


Fig. IV.28. Susceptibilité AC $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ des échantillons de Bi2212 (■), (Bi,Pb)2212 (●) et (Bi,Pb)2212 dopé par le fer (▲).

zone allant jusqu'à T_c correspondant à la dégradation progressive de la conduction dans les grains ou intra granulaire. Plus la largeur de transition est réduite, plus la conduction dans les joints de grains et dans les grains est meilleure. Dans les courbes présentées, T_c n'est pas améliorée par le plomb. Ce résultat contradictoire peut être expliqué par une substitution plomb à un taux plus faible comme le laissait penser l'analyse EDX présentée plus haut.

La figure IV.28 montre aussi que le dopage de (Bi,Pb)2212 par le fer entraîne une diminution plus grande de T_c et une augmentation de la largeur de la transition. Les qualités intergranulaires sont aussi dégradées comme le montre le déplacement, vers les basses températures, du pic de $\chi''(T)$. Ce déplacement n'est pas aussi important que celui constaté pour l'échantillon de Bi2212. De même, la largeur de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 reste beaucoup moins grande que celle de l'échantillon de Bi2212.

IV-4-Dopage à concentration élevée : Composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ (M = Na, Al)

Les dopages utilisés sont $y = 0.2, 0.4$ et 0.6 , c.à.d. sur le site cuivre des pourcentages atomiques de 10, 20 et 30% respectivement.

IV-4-1-Analyse par DRX**IV-4-1-1-Composés dopés par le sodium ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Na}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.2, 0.4, 0.6$)**

La figure IV.29 représente les spectres de DRX des échantillons contenant un taux y de sodium égal à 0.2, 0.4 et 0.6. Ces spectres montrent l'obtention de la phase Bi(Pb)2212, accompagnée de la phase parasite Ca_2PbO_4 et de traces de la phase parasite Bi2201. Une texturation suivant (00 l) peut être observée. L'introduction du sodium se traduit par une diminution importante de l'intensité du pic principal de la phase parasite Ca_2PbO_4 et de celle des raies principales (0 0 8), (0 0 10) et (0 0 12) de la phase Bi(Pb)2212. La position angulaire des pics est décalée de $2\theta = 0.12^\circ$. L'intensité des pics ayant une position angulaire 2θ comprise entre 40° et 60° diminue jusqu'à devenir un bruit de fond.

Les figures IV.30a et IV.30b montrent le déplacement des pics (008), (0010) et (0012) avec le taux y de sodium. Pour tous les taux y de sodium, les pics sont à gauche de ceux de la phase Bi(Pb)2212 sans sodium ($y = 0$). Le déplacement est très faible, de l'ordre de $2\theta = 0.06^\circ$, pour $y = 0.2$. Pour les autres taux, 0.4 et 0.6, les positions angulaires sont confondues avec un déplacement double, de l'ordre de $2\theta = 0.12^\circ$. On constate ainsi un effet de saturation de la substitution par le sodium. Cette saturation indique une limite de solubilité du sodium dans la phase (Bi,Pb)2212 à un taux inférieur ou égal à 0.4.

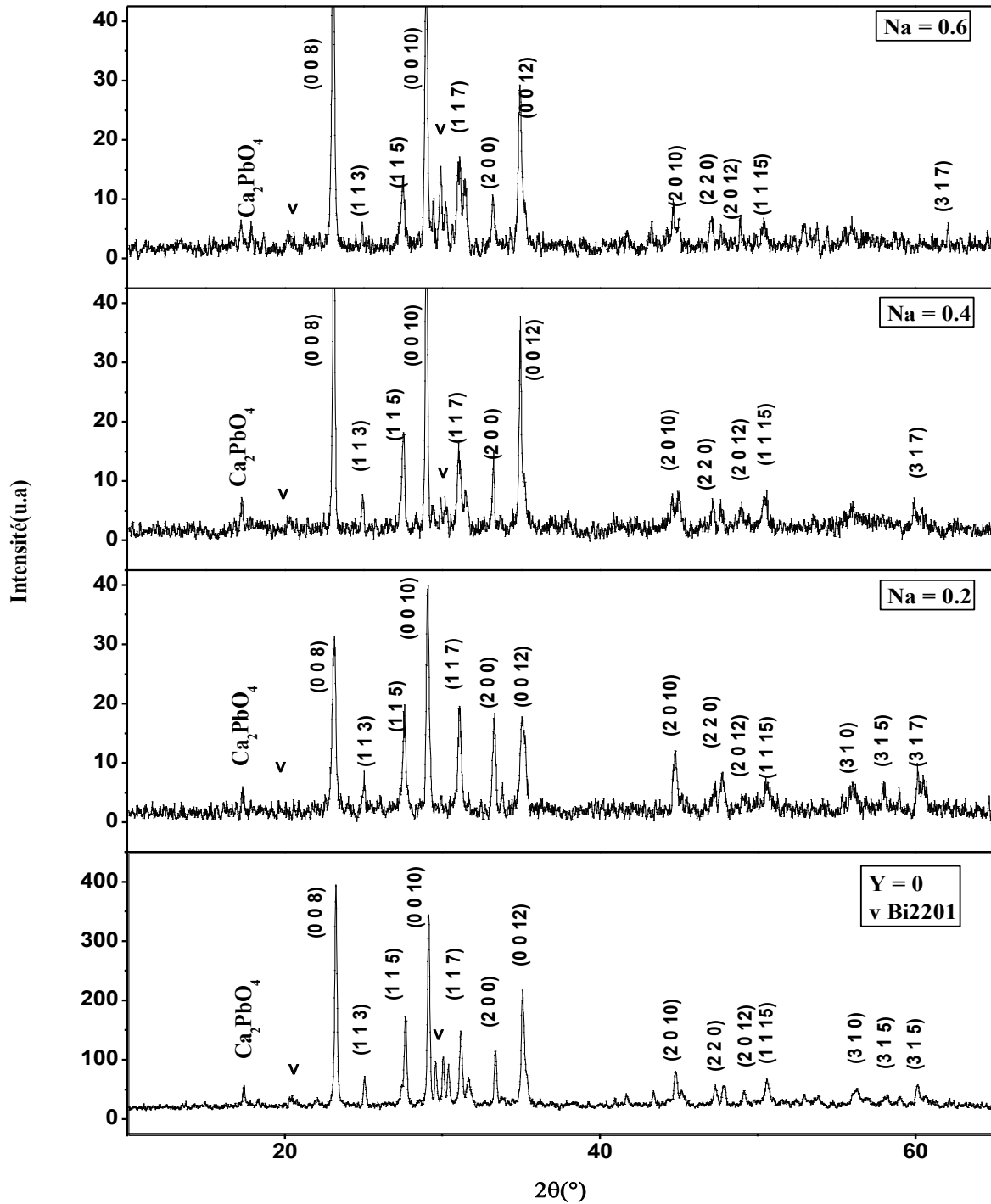


Fig. IV.29. Spectres de DRX des échantillons de Bi(Pb, Na)2212. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux y de Na croissant de 0 à 0.6.

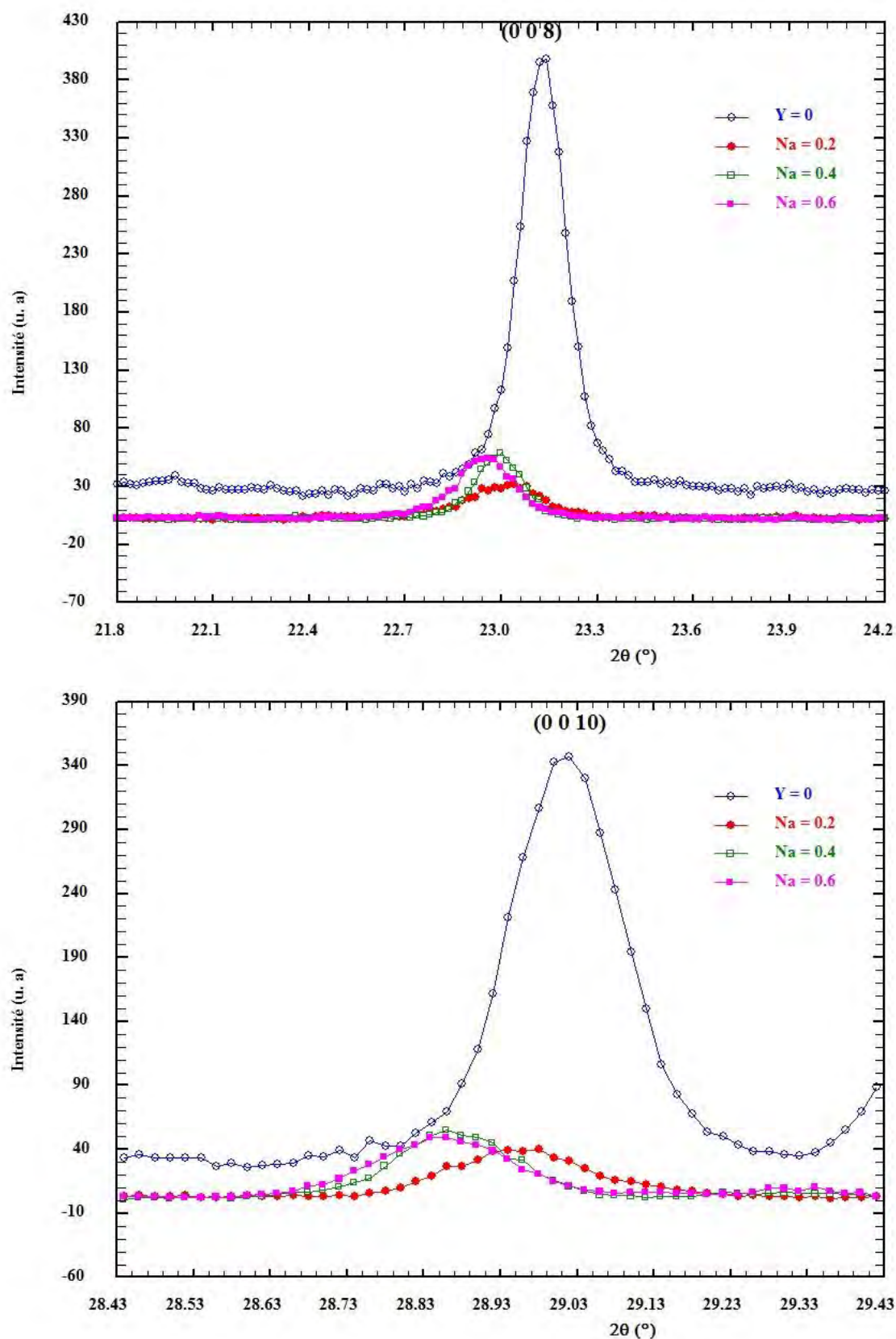


Fig. IV.30a. Déplacements, avec le taux y de sodium, des raies (0 0 8) et (0 0 10) des échantillons de Bi(Pb,Na)2212.

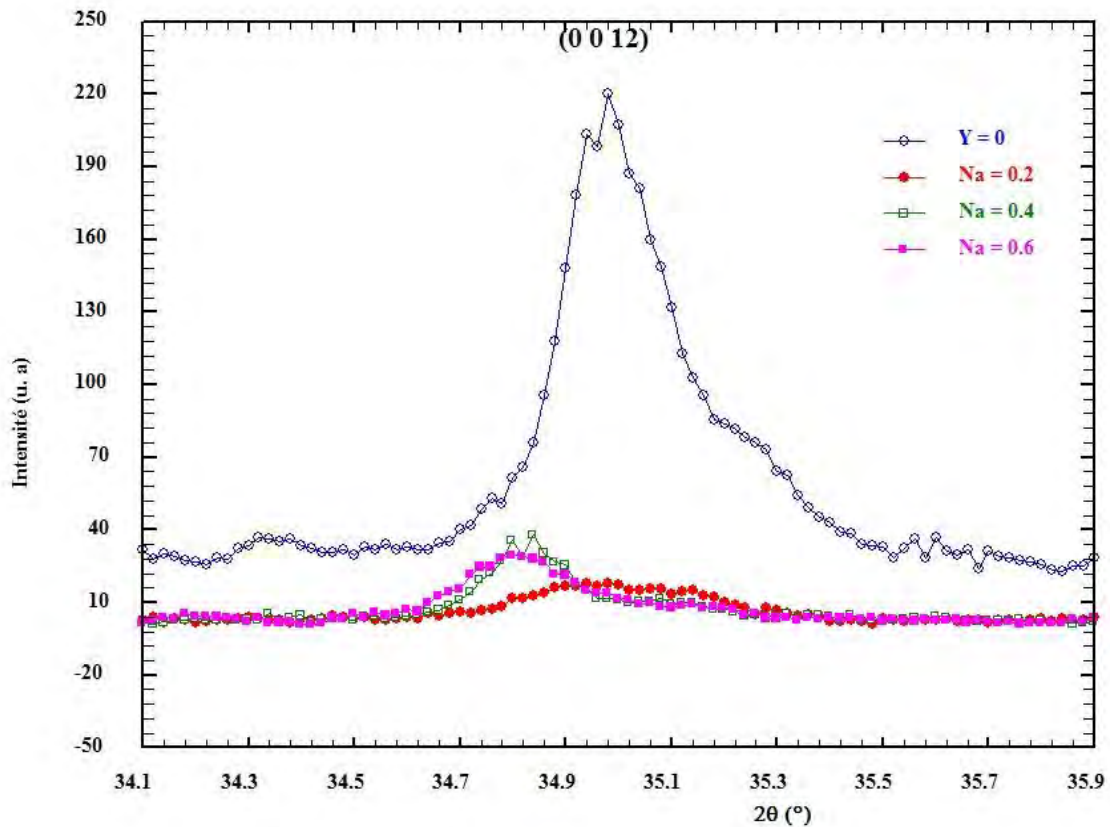


Fig. IV.30b. Déplacements, avec le taux y de sodium, de la raie (0 0 12) des échantillons de Bi(Pb,Na)2212.

Les paramètres de maille a , c et les volumes des mailles cristallines des échantillons dopés par le sodium sont résumés dans le tableau IV.13. La figure IV.31 illustre les variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y de sodium. Le paramètre c semblent passer par un maximum alors que le paramètre a passe par un minimum. L'introduction du sodium se traduit par une diminution des paramètres de maille comparés à ceux de la phase sans sodium excepté c pour $y = 0.4$ et a pour $y = 0.6$ où les valeurs sont plus grandes. Les variations du volume de la maille cristalline sont très faibles excepté pour $y = 0.4$ où une contraction importante est observée. Le sodium présente un rayon de covalence de 1.6 Å supérieur à celui du cuivre mais une valence +1 inférieure. D'autre part avec une configuration $2s^2 2p^6$, l'ion Na^+ ne présente pas de moment magnétique de spin. La substitution du sodium sur le site du cuivre va donc entraîner une diminution des trous au niveau des plans CuO_2 . Cet effet n'est visible qu'avec la concentration maximum utilisée ($y = 0.6$) qui entraîne une contraction de l'axe c et une elongation de a .

Tableau. IV.13 : Paramètres de maille a , c et volumes des mailles cristallines des échantillons dopé par le sodium.

Taux de Sodium (y)	a (Å)	c (Å)	V (Å)
0	5.398	30.845	898.86
0.2	5.395	30.827	897.35
0.4	5.084	30.909	799.03
0.6	5.476	30.035	900.86

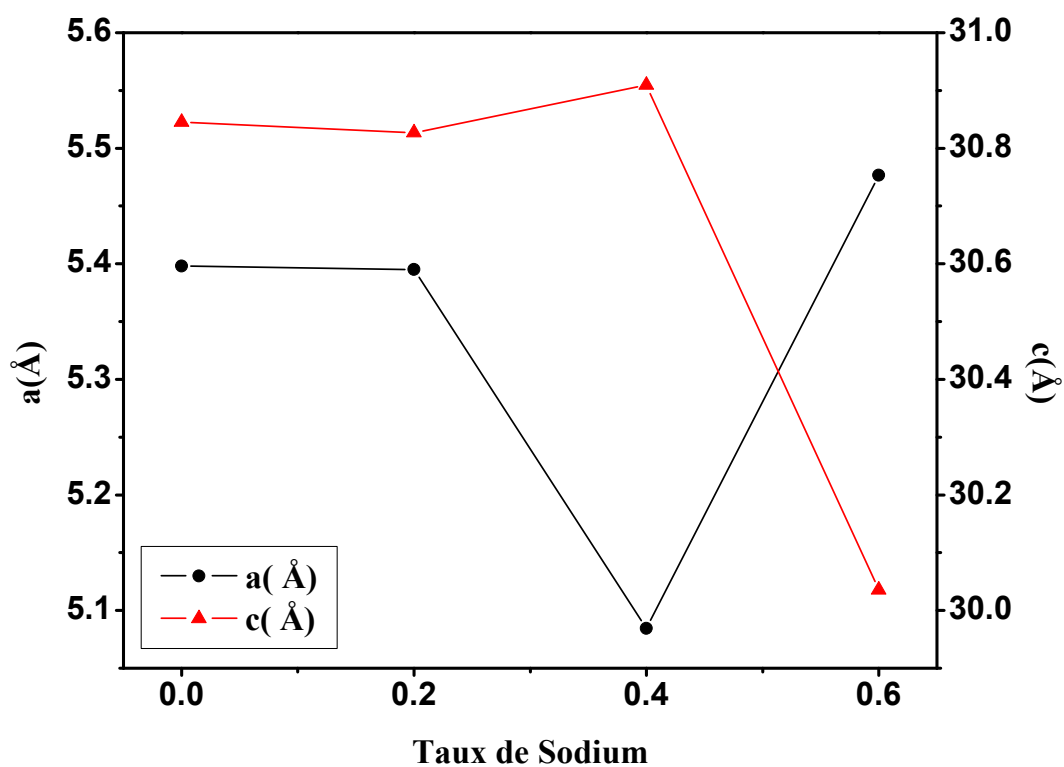


Fig. IV.31. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux de sodium.

IV-4-1-2-Composés dopés par l'aluminium ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{8+\delta}$ $y = 0.2; 0.4; 0.6$)

La figure IV.32 représente les spectres de DRX des échantillons contenant un taux y

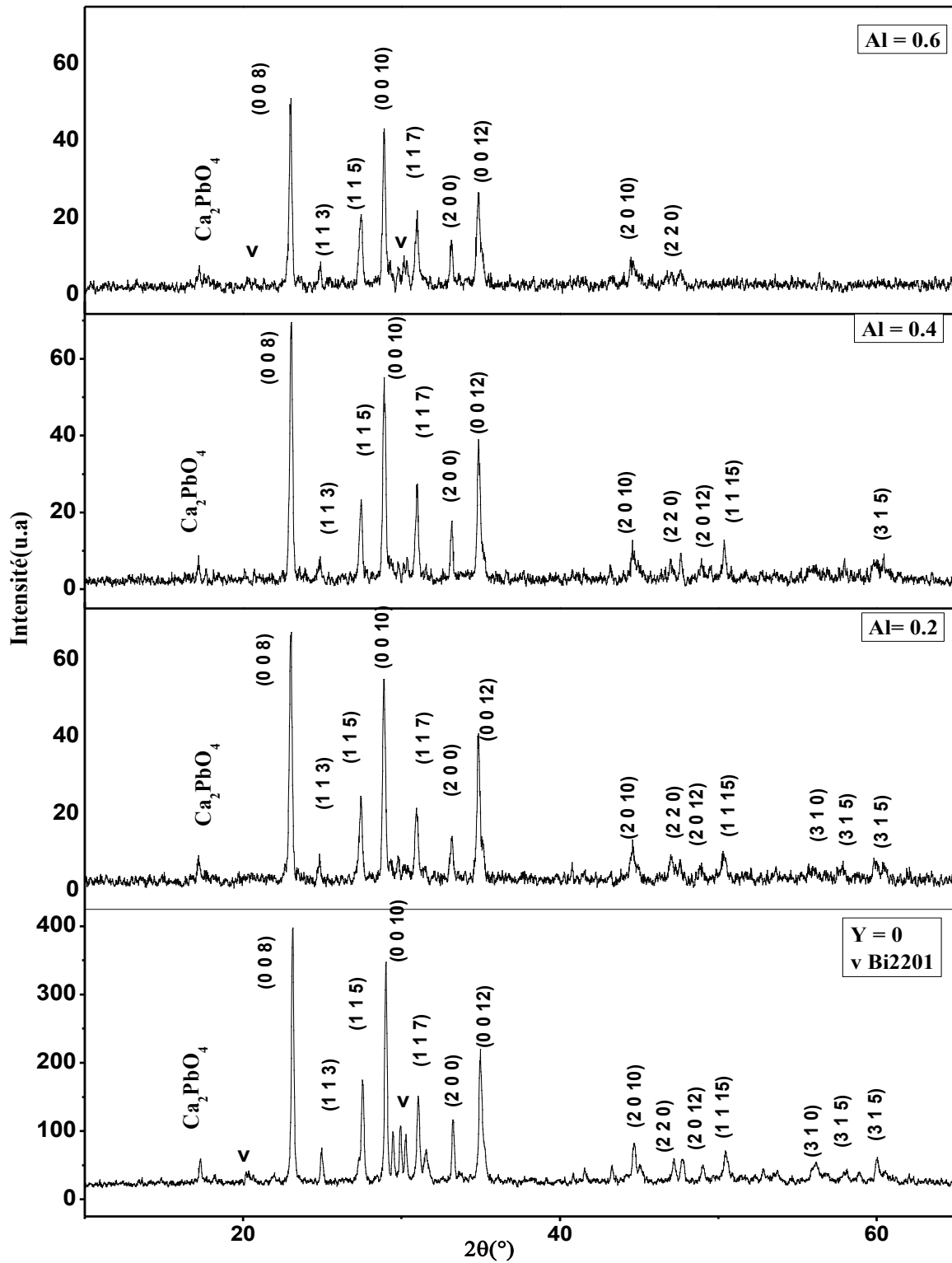


Fig. IV.32. Spectres de DRX des échantillons de $\text{Bi}(\text{Pb}, \text{Al})_{2212}$. Les spectres sont disposés de bas en haut suivant le taux y d'aluminium croissant de 0 à 0.06.

d'aluminium égal à 0.2, 0.4 et 0.6. Ces spectres montrent l'obtention de la phase Bi(Pb)2212, accompagnée de la phase parasite Ca_2PbO_4 et de traces de la phase Bi2201. Une texturation suivant (00*l*) peut être observée. L'introduction de l'aluminium se traduit par une diminution de l'intensité du pic principal de la phase parasite Ca_2PbO_4 et de celles des raies principales (0 0 8), (0 0 10), (0 0 12) de la phase Bi(Pb)2212. Les raies (1 1 *l*) de cette même phase diminuent aussi d'intensité. L'intensité des pics ayant une position angulaire 2θ comprise entre 40° et 60° diminue jusqu'à devenir un bruit de fond.

Les figures IV.33a et IV.33b montrent le déplacement des pics (0 0 8), (0 0 10) et (0 0 12) avec le taux *y* d'aluminium. Pour tous les taux *y* d'aluminium, les pics sont à gauche de ceux de la phase Bi(Pb)2212 sans aluminium (*y* = 0). L'amplitude du déplacement est pratiquement la même pour les raies des échantillons contenant de l'aluminium, environ $2\theta = 0.12^\circ$, exceptée la raie (0 0 8) de l'échantillon avec 0.6 d'aluminium dont le déplacement est légèrement supérieur (0.14°). Ce comportement montre une basse limite de solubilité de l'aluminium dans la phase (Bi ,Pb)2212.

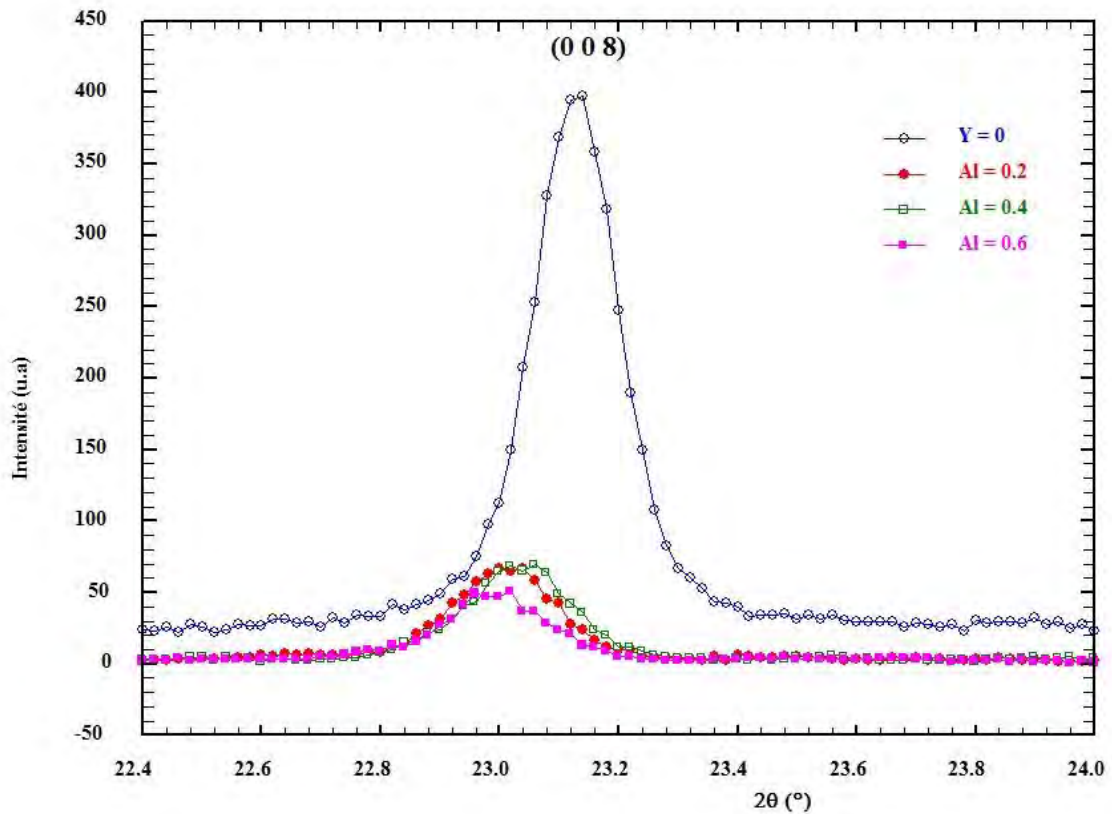


Fig. IV.33a. Déplacements de la raie (0 0 8) des échantillons dopés à l'aluminium.

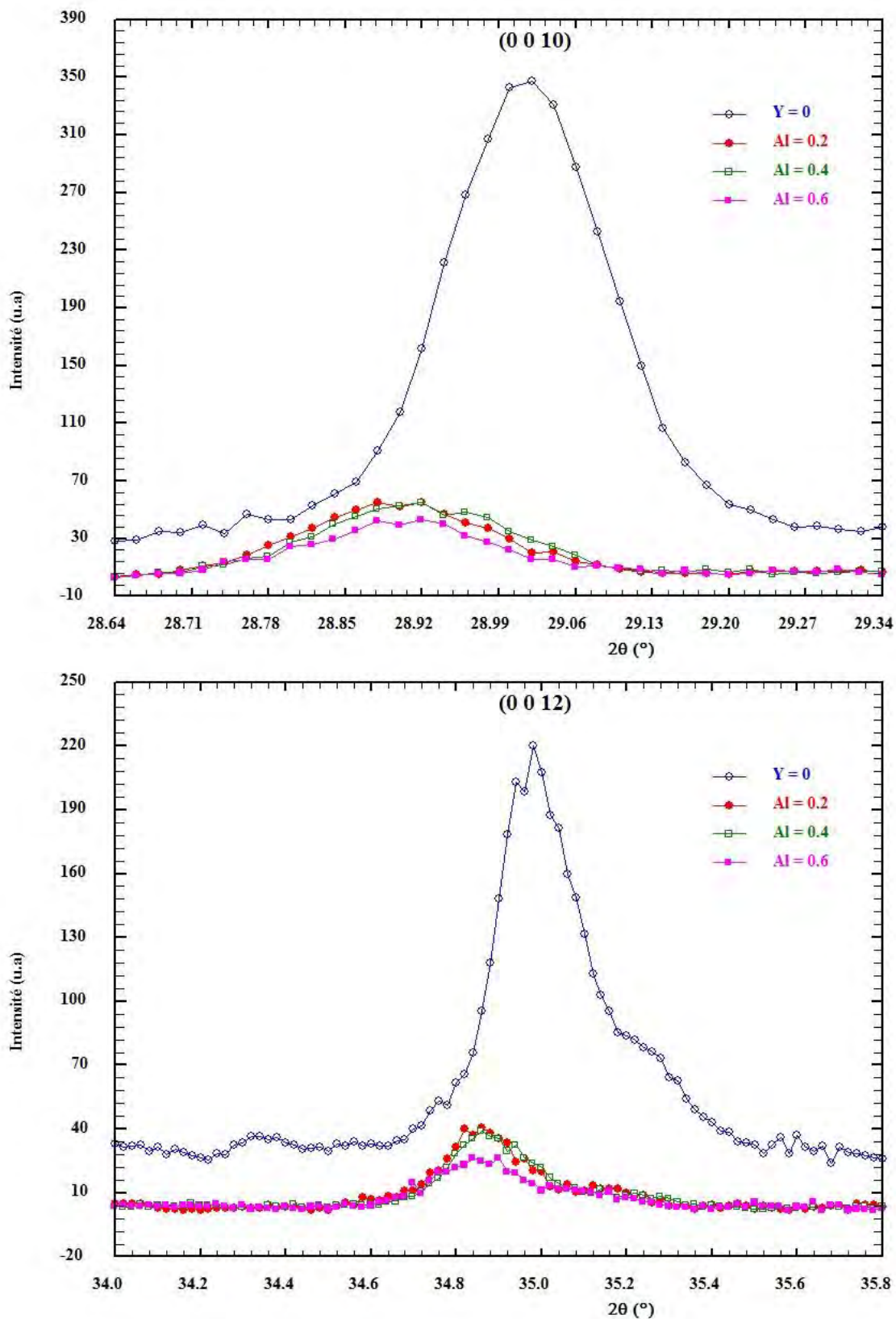


Fig. IV.33a. Déplacements des raies (0 0 10) et (0 0 12) des échantillons dopés à l'aluminium.

Les paramètres de maille des échantillons dopés par l'aluminium sont résumés avec le volume de la maille cristalline dans le tableau IV.14. Avec l'introduction de l'aluminium les paramètres de maille a et c diminuent $y = 0.2$, puis prennent des valeurs supérieures à celle de l'échantillon sans aluminium pour $y = 0.4$. Pour $y = 0.6$ les paramètres de maille sont identiques à ceux de l'échantillon sans aluminium. Le volume de la maille cristalline a le même genre d'évolution que les paramètres de mailles. En ne considérant que les échantillons dopés avec l'aluminium, aussi bien la paramètre a que le paramètre c passent par un maximum. Ce comportement est différent de celui observé avec les autres dopages. L'aluminium a un rayon de covalence de 1.18 \AA , inférieur à celui du cuivre. L'ion Al^{3+} avec sa configuration $2s^2 2p^6$ a un moment magnétique de spin nul. La substitution de l'ion Al^{3+} sur le site Cu^{2+} entraîne deux types de modifications : augmentation des porteurs de charges et variation du moment magnétique de spin, celui de Cu^{2+} étant de $\frac{1}{2}$. L'augmentation des charges dans les plans CuO_2 devrait amener une contraction de l'axe c . Cet effet n'est observé que pour $y = 0.2$ avec une contraction de a compatible avec le plus faible rayon de covalence de l'aluminium. L'effet de saturation observé dans les spectres de DRX et les valeurs des paramètres de mailles pour les taux 0.4 et 0.6 peuvent s'expliquer par une très probable, à cause du taux élevé utilisé, substitution de l'ion Al^{3+} sur le site Bi^{3+} .

Tableau. IV.14 : Paramètres de maille a et c des échantillons dopé par l'aluminium.

Taux d'aluminium (y)	a (Å)	c (Å)	V (Å)
0	5.398	30.845	898.86
0.2	5.228	30.840	842.98
0.4	5.408	30.866	902.84
0.6	5.396	30.845	898.38

IV-4-1-3-Evolution des paramètres de maille

Le tableau IV.15 résume les paramètres de maille a et c des composés dopés par le sodium ou l'aluminium. D'après ces résultats on constate que les valeurs de paramètre de maille a des composés substituer par le sodium est convergent, légèrement supérieure à celle substituer par l'aluminium. Pour le paramètre c on remarque une convergence entre les valeurs.

Tableau. IV.15 : Paramètres de maille *a* et *c* des composés dopés par le sodium ou l'aluminium.

	Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sr ₂ CaCu _{2-y} Na _y O _{8+δ}				Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sr ₂ CaCu _{2-y} Al _y O _{8+δ}		
Taux y	0	0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6
a (Å)	5.398	5.395	5.084	5.476	5.228	5.408	5.396
c (Å)	30.845	30.827	30.909	30.035	30.840	30.866	30.845
v (Å)	898.86	897.35	799.03	900.86	842.98	902.84	898.38

La figure IV.34 illustre les variations des paramètres de maille *a* et *c* en fonction du taux *y* des dopants. Le paramètre *a* semble passer par un minimum pour les deux types de composés. En ne tenant compte que des composés dopés, le paramètre *a* passe par un minimum pour le dopage par le sodium et par un maximum pour le dopage par l'aluminium. Le paramètre *c* passe par un maximum pour les deux types de composés. L'amplitude des variations du paramètre *a* est la même pour les deux types de composés. Pour le paramètre *c* les variations sont beaucoup plus grandes pour le dopage par le sodium, celles pour le dopage par l'aluminium étant très faibles. Ce résultat montre une plus grande miscibilité de l'aluminium dans la phase (Bi,Pb)2212 mais met aussi en évidence la possibilité d'une substitution de l'aluminium sur le site Bi.

L'évolution du volume de la maille cristalline en fonction de taux *y* des dopants est représentée sur la figure IV.35. Cette évolution est identique à celle des paramètres *a*. Une diminution de volume de la maille cristalline est observée pour *y* = 0.2 avec le dopage par l'aluminium et pour *y* = 0.4 avec le dopage par le sodium.

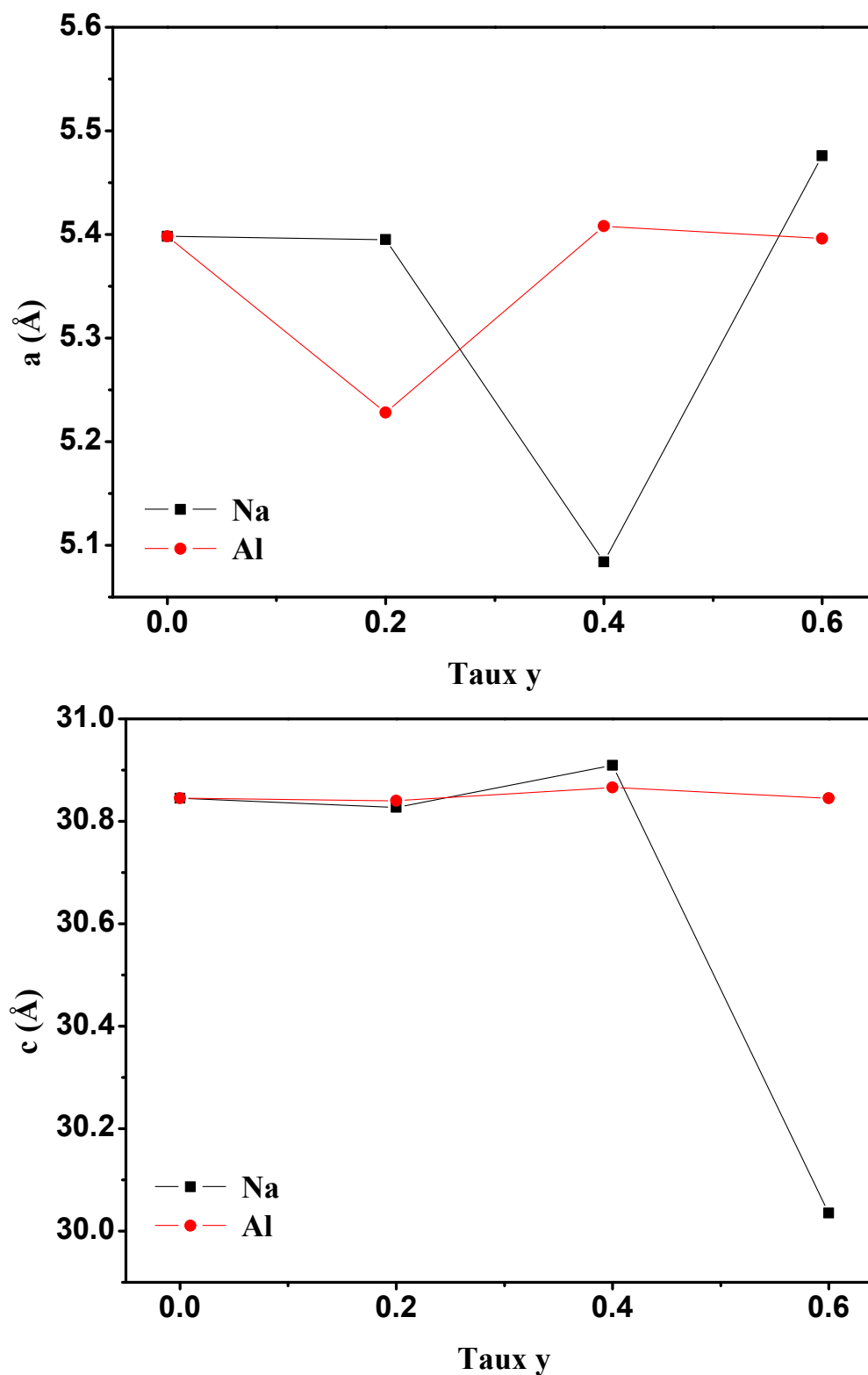


Fig. IV.34. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y de dopage par le sodium ou l'aluminium des composés (Bi,Pb)2212.

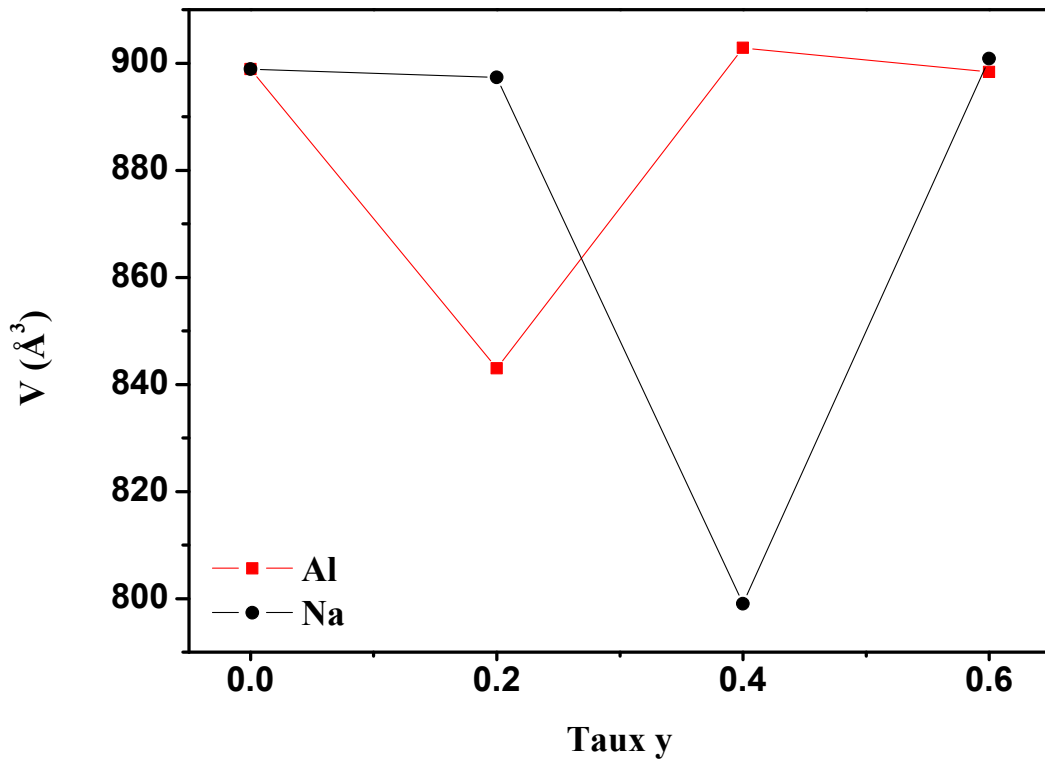


Fig. IV.35. Evolution du volume de la maille cristalline en fonction de taux y de dopage par le sodium ou l'aluminium des composés (Bi,Pb)2212.

IV-4-2-Evolution des microstructures

IV-4-2-1-Composés dopés par le sodium

Les figures IV.36a et IV.36b montrent la microstructure des composés (Bi,Pb)2212 dopés par le sodium. La forme des grains est aplatie et une structure lamellaire peut être remarquée dans beaucoup d'entre eux. Les grains sont assez denses et bien connectés. Les grains semblent avoir le même alignement.

L'échantillon avec $y = 0.2$ présente une structure lamellaire observée plus haut. Les grains ont la même forme aplatie et leur orientation semble plus aléatoire. Leur morphologie a aussi changé. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

Avec $y = 0.4$ la porosité augmente par rapport à l'échantillon avec $y = 0.2$. La morphologie des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon précédent. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

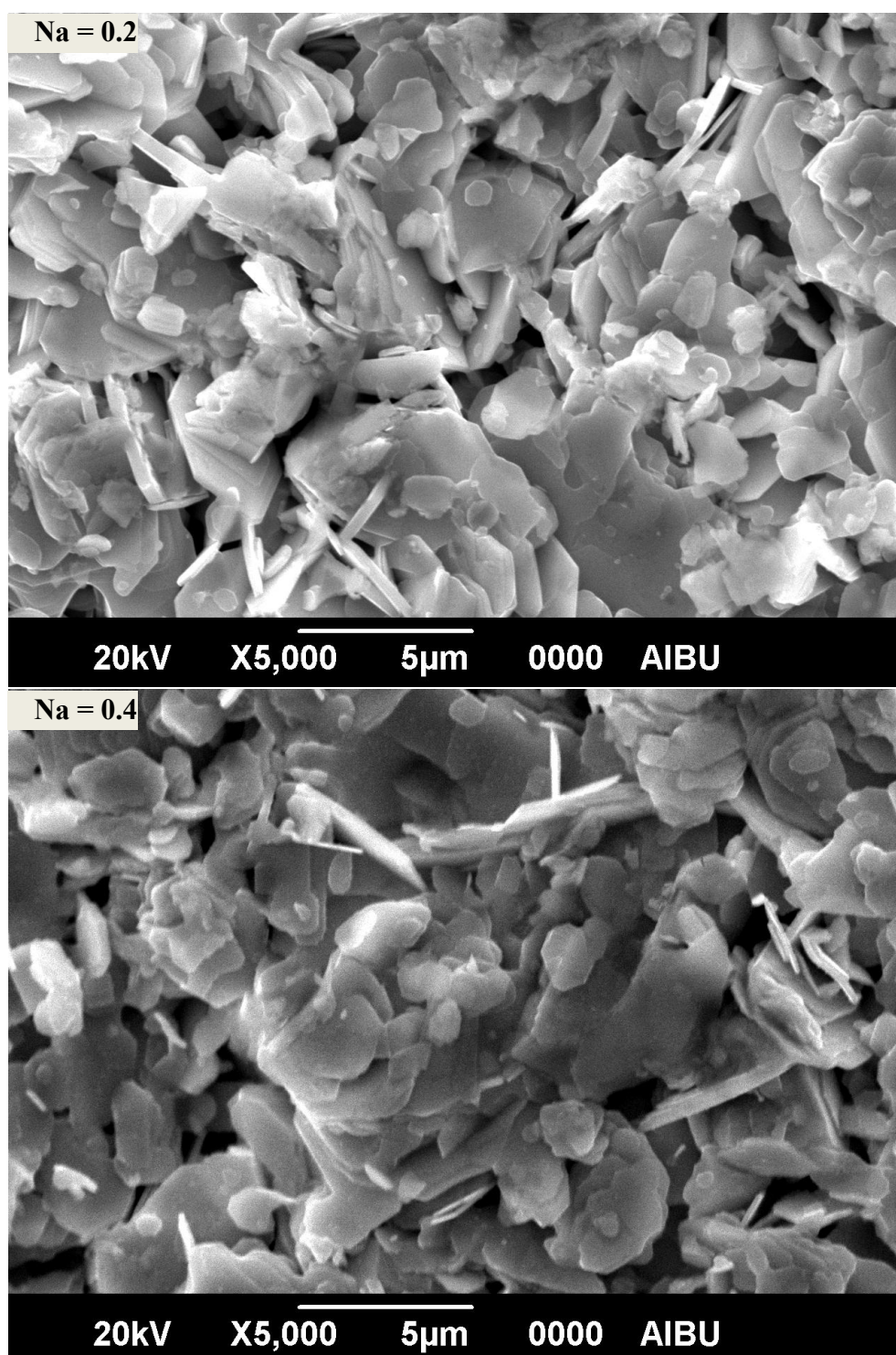


Fig. IV.36a. Microphotographies MEB des échantillons de $(\text{Bi,Pb})_{2212}$ dopés avec un taux de sodium égal à 0.2 et 0.4.

Avec $y = 0.6$ la porosité augmente encore par rapport à l'échantillon de taux $y = 0.2$. La morphologie des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon précédent et leur orientation est aléatoire. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

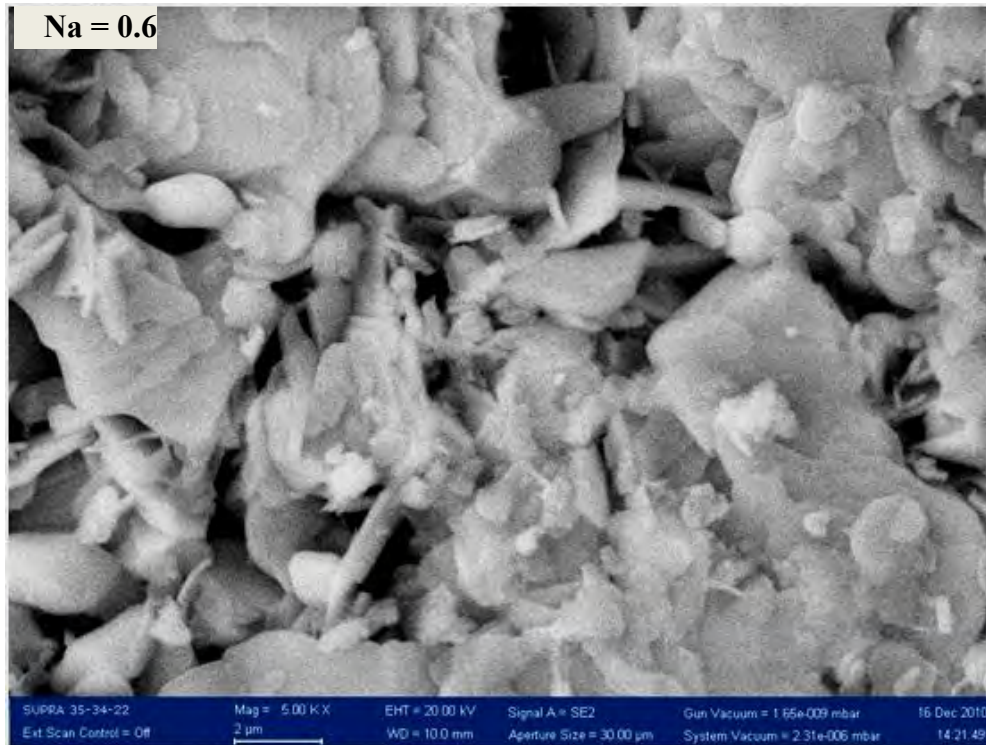


Fig. IV.36b. Microphotographie MEB de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé avec un taux de sodium égal à 0.6.

IV-4-2-2-Composés dopés par l'aluminium

Les figures IV.37a et IV.37b montrent la microstructure des composés (Bi,Pb)2212 dopés par l'aluminium. La forme des grains est aplatie et une structure lamellaire peut être remarquée dans beaucoup d'entre eux. Les grains sont assez denses et bien connectés. Les grains semblent avoir le même alignement.

L'échantillon avec $y = 0.2$ présente une structure lamellaire observée plus haut et une grande porosité. Les grains ont la même forme aplatie et leur orientation semble plus aléatoire et leur morphologie a aussi changé. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $2\mu\text{m}$.

Avec $y = 0.4$ la porosité diminue par rapport à l'échantillon ayant $y = 0.2$. La morphologie des grains a changé par rapport à celle observée dans l'échantillon précédent. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $2\mu\text{m}$.

Avec $y = 0.6$ la porosité augmente encore par rapport à l'échantillon $y = 0.2$. La morphologie des grains a changé par rapport à celle observée dans l'échantillon précédent et leur orientation est aléatoire. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

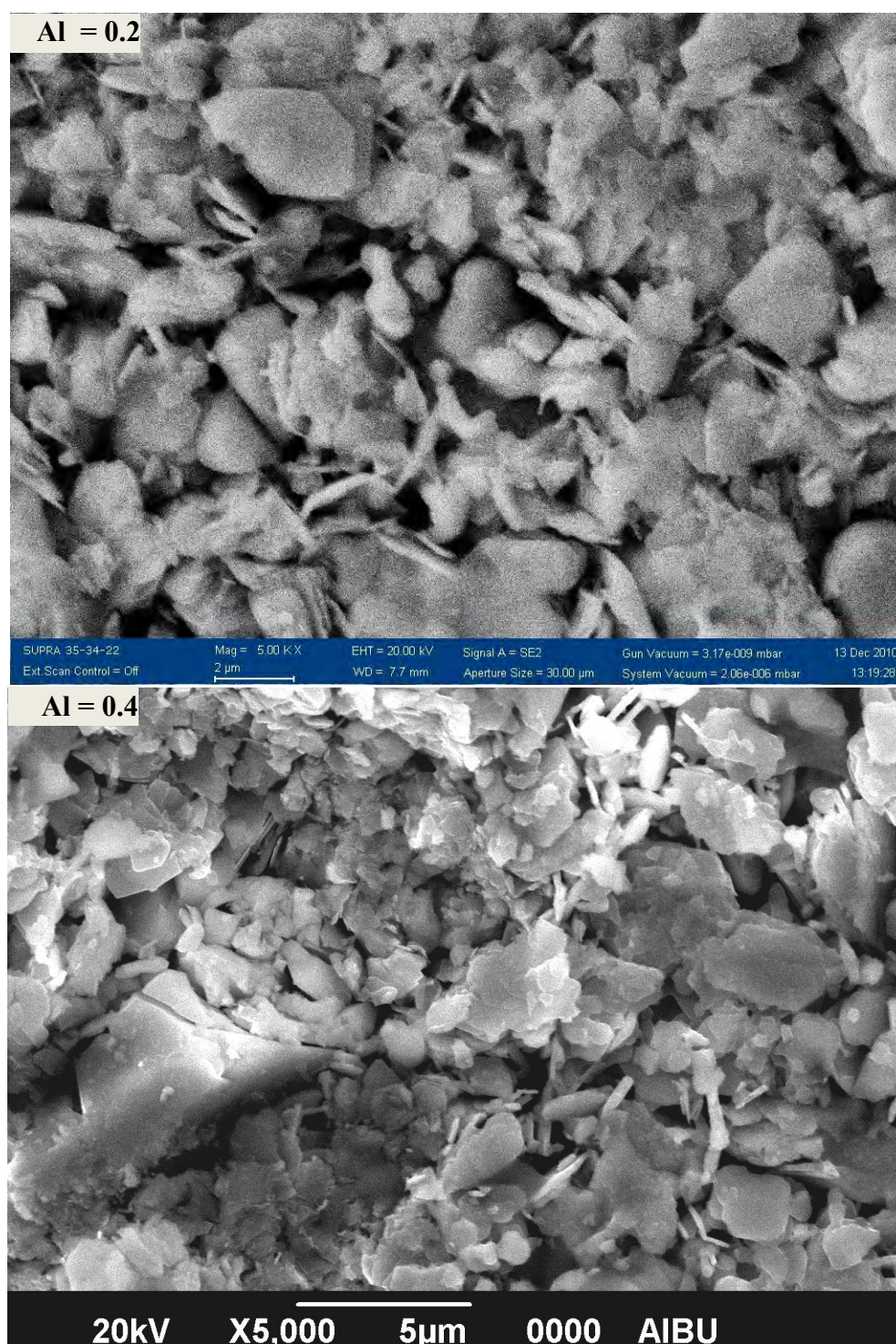


Fig. IV.37a. Microphotographies MEB des échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés avec un taux d'aluminium égal à 0.2 et 0.4.

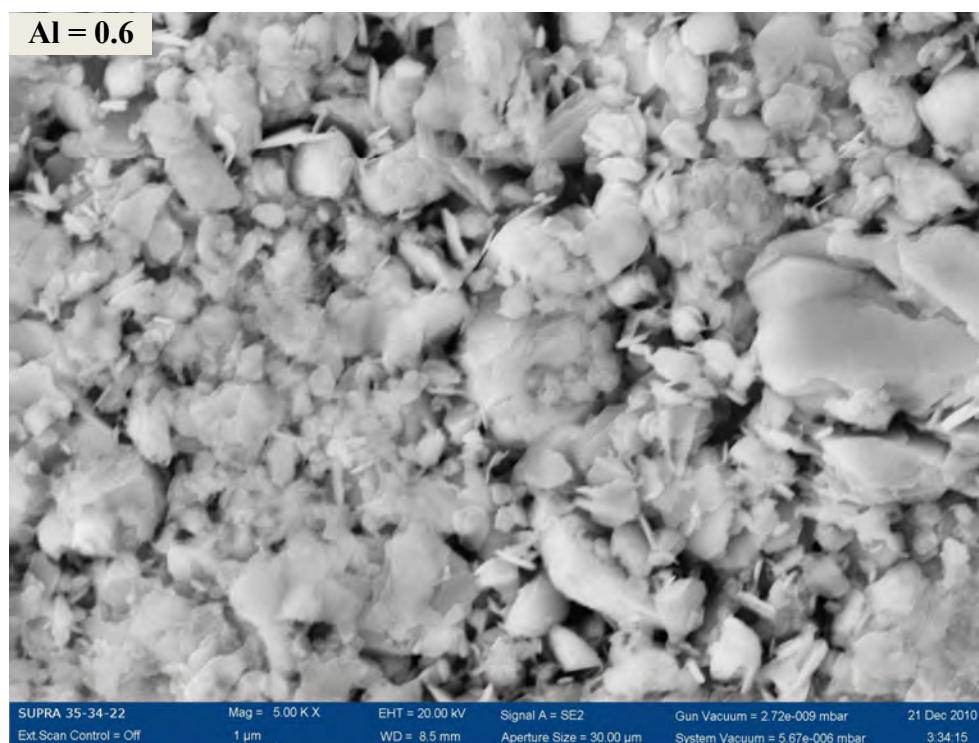


Fig. IV.37b. Microphotographie MEB de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé avec un taux d'aluminium égal à 0.6.

IV-4-3-Analyse EDX

La figure IV.38 représente le spectre d'analyse EDX d'un échantillon dopé par le sodium avec un taux $y = 0.4$. Le tableau IV.16 reporte les compositions en éléments détectés dans le spectre EDX de la figure IV.38. La masse molaire utilisée pour les calculs de stœchiométrie des composés dopés avec une concentration élevée est de 872 (g/mole).

Tableau. IV.16 : Composition en éléments correspondant au spectre EDX de la figure IV.38 avec les raies servant à identifier l'élément, l'intensité et la concentration en pourcentage de masse. La colonne x rajoutée donne la stœchiométrie calculée.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	x
O	Ka	15.34	1.108	16.395	wt.%	8.94
Na	Ka	0.60	0.219	0.156	wt.%	0.059
Ca	Ka	26.29	1.450	4.247	wt.%	0.92
Cu	Ka	29.66	1.540	11.301	wt.%	1.55
Sr	La	70.03	2.367	27.561	wt.%	2.74
Pb	La	1.14	0.302	4.227	wt.%	0.18
Bi	La	8.61	0.830	36.113	wt.%	1.51

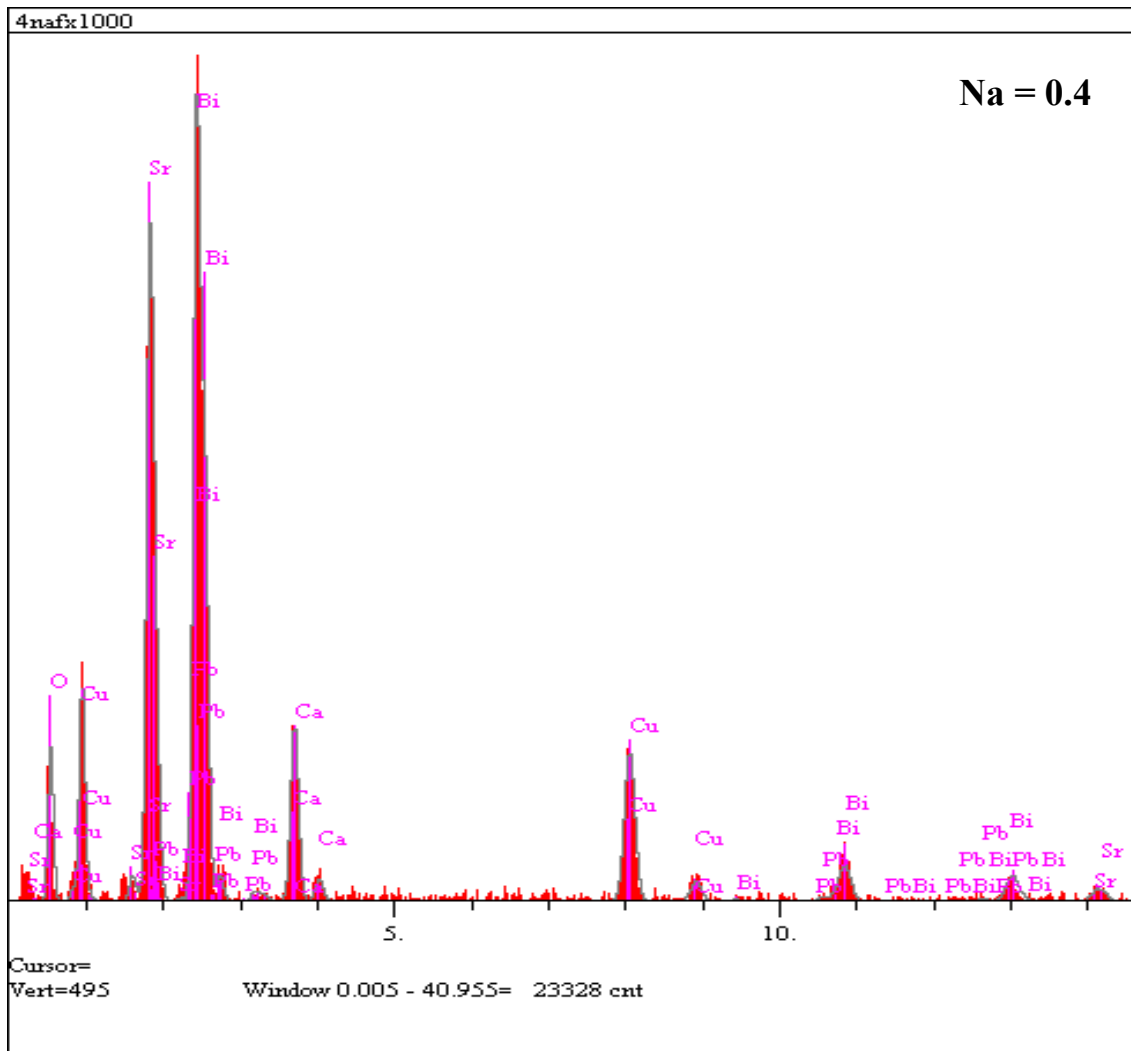


Fig. IV.38. Spectre EDX de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé par le sodium avec un taux $y = 0.4$.

Les éléments déjà identifiés dans les spectres précédents (bismuth, strontium, cuivre, oxygène, calcium et plomb) y sont présents avec des raies de caractéristiques semblables. Le sodium est détecté mais son intensité est très faible pour pouvoir être représentée sur le spectre. La stoechiométrie calculée pour ce composé dopé par le sodium donne la formule suivante : $\text{Bi}_{1.51}\text{Pb}_{0.18}\text{Sr}_{2.74}\text{Ca}_{0.92}\text{Cu}_{1.55}\text{Na}_{0.059}\text{O}_{8.94}$. Ce résultat montre un excès en strontium et un déficit en sodium et en plomb. Le bismuth, le calcium et le cuivre sont très légèrement en déficit. L'oxygène est très légèrement en excès. La faible concentration du sodium peut être due à la limite de détection de la fenêtre utilisée pour filtrer les raies d'émission X des éléments.

La figure IV.39 représente le spectre d'analyse EDX d'un échantillon dopé par l'aluminium avec un taux $y = 0.4$. Le tableau IV.17 reporte les compositions en éléments détectés dans le spectre EDX de la figure IV.39.

Tableau. IV.17 : Composition en éléments correspondant au spectre EDX de la figure IV.39 avec les raies servant à identifier l'élément, l'intensité et la concentration en pourcentage de masse. La colonne x rajoutée donne la stœchiométrie calculée.

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	x
O	Ka	21.06	1.298	19.294	wt.%	10.5
Al	Ka	5.52	0.664	0.723	wt.%	0.23
Ca	Ka	31.75	1.594	4.388	wt.%	0.95
Cu	Ka	27.26	1.477	8.964	wt.%	1.23
Sr	La	87.31	2.643	29.111	wt.%	2.9
Pb	La	1.02	0.286	3.274	wt.%	0.14
Bi	La	9.43	0.869	34.247	wt.%	1.43

Les éléments déjà identifiés dans le spectre précédent (bismuth, strontium, cuivre, oxygène, calcium et plomb) y sont présents avec des raies de caractéristiques semblables. La raie de l'aluminium est confondue avec celle d'intensité beaucoup plus importante du strontium.

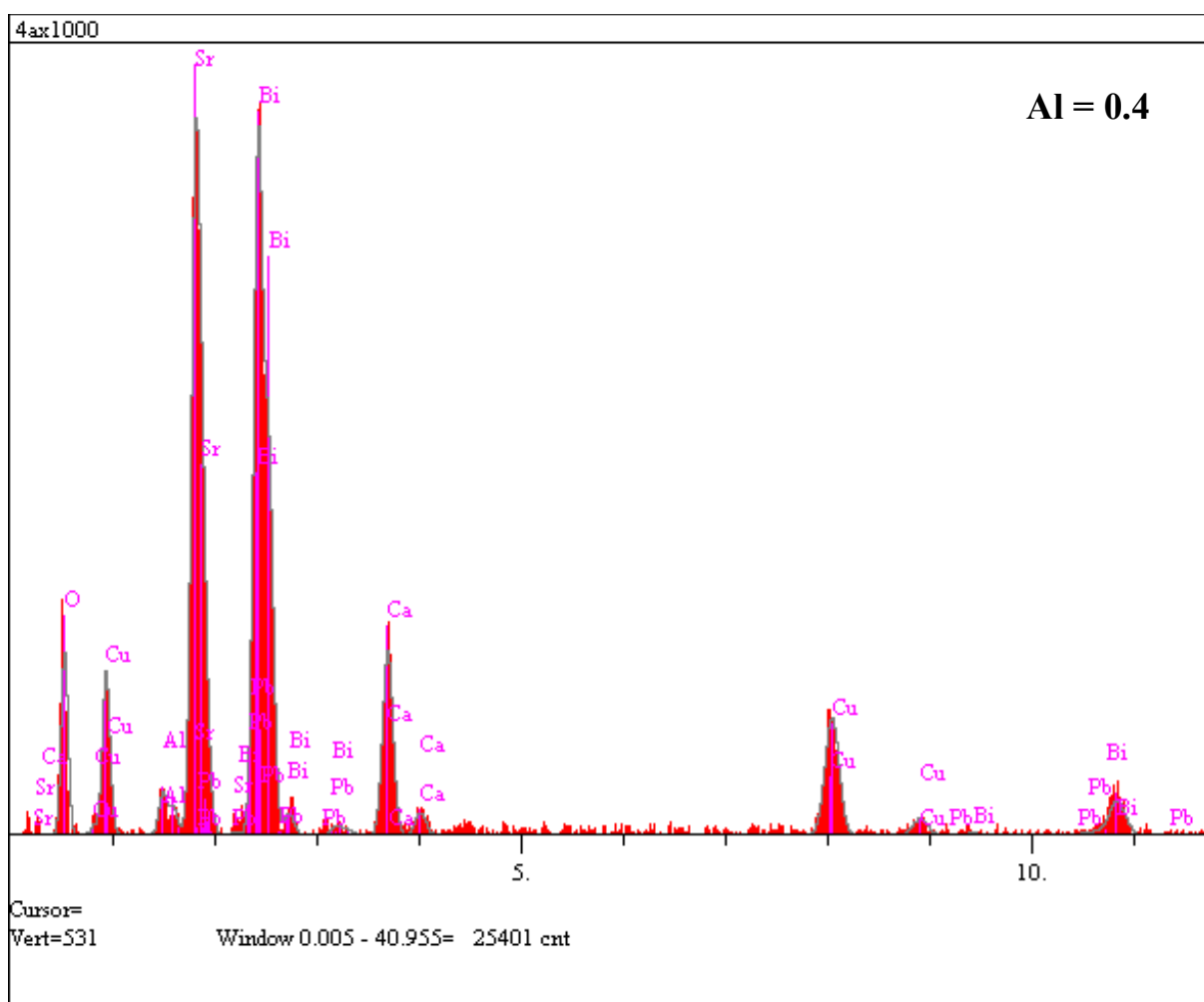


Fig. IV.39. Spectre EDX de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 dopé par l'aluminium avec un taux $y = 0.4$.

La stœchiométrie calculée pour ce composé dopé par l'aluminium donne la formule suivante : $\text{Bi}_{1.43}\text{Pb}_{0.14}\text{Sr}_{2.9}\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_{1.23}\text{Al}_{0.23}\text{O}_{10.5}$. Ce résultat montre un excès en strontium et en oxygène et un déficit en aluminium, en cuivre et en plomb. Le calcium et le bismuth sont aussi en déficit mais de manière modérée.

IV-4-4-Résistivité électrique

IV-4-4-1-Composés dopés par le sodium

La figure IV.40 montre les courbes de résistivité $\rho(T)$ des échantillons dopés par le sodium. Le tableau IV.18 reporte les valeurs mesurées de T_c^{onset} , T^* et ρ_0 pour les différents taux de sodium. L'introduction du sodium se traduit par une diminution de T_c^{onset} , légère (0.2 K) pour $y = 0.2$ puis assez importante (4 K) pour les autres taux. Le niveau de dopage passe par un maximum correspondant au taux 0.4 où l'échantillon présente une résistivité dans l'état normal environ 10 fois inférieure à celle des autres échantillons. En tenant compte que l'échantillon sans sodium est celui ayant un dopage proche de l'optimum à cause de sa T_c^{onset} , l'échantillon avec 0.4 de sodium peut être considéré comme sur dopé.

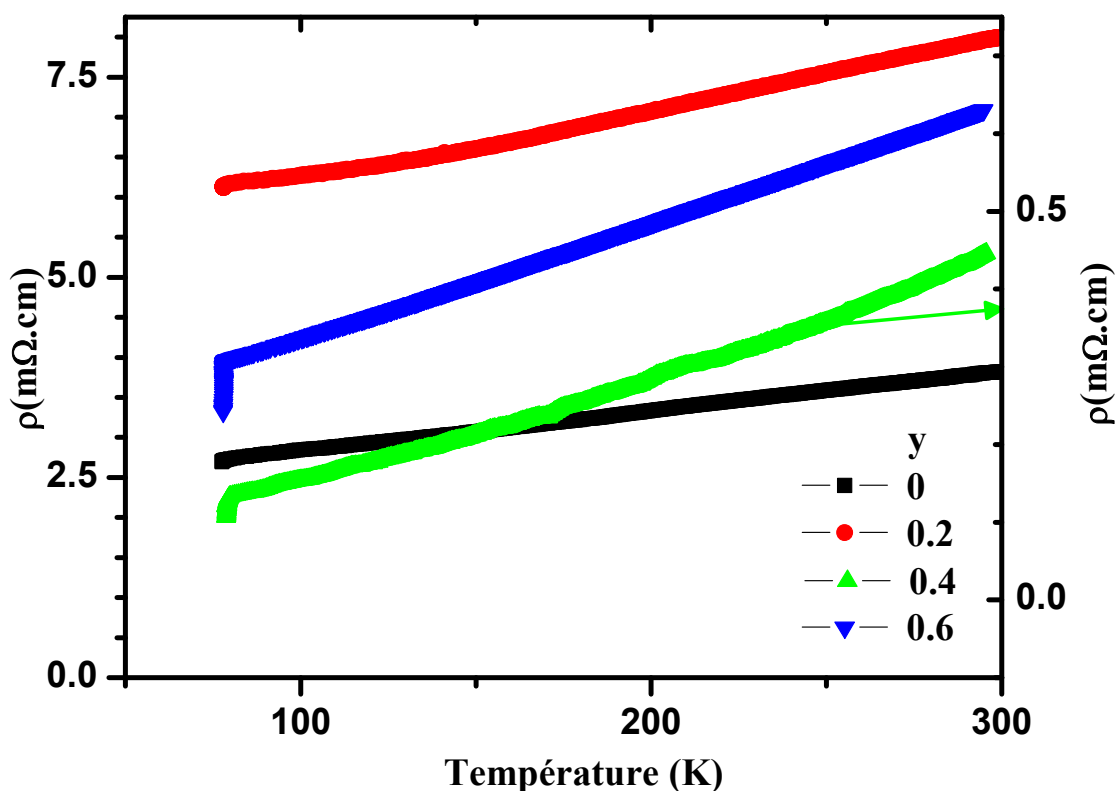


Fig. IV.40. Résistivités $\rho(T)$ des échantillons de $(\text{Bi,Pb})_{2212}$ ayant un taux y de sodium égal à 0 (\blacksquare), 0.2 (\bullet), 0.4 (\blacktriangle), 0.6 (\blacktriangledown).

Tableau. IV.18 : Valeurs de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 en fonction du taux y de sodium.

Taux de Na y	T_C^{onset} (°K)	T^* (°K)	ρ_0 (mΩ.cm)
0	84	208(pg)	2.4
0.2	83.8	155(sc)	5.7
0.4	80	245(sc)	0.04
0.6	79.4	140(sc)	2.9

Les autres échantillons, avec $y = 0.2$ et $y = 0.6$ sont sous dopés. Le sodium induit aussi une variation de $\rho(T)$ pour $T_C^{\text{onset}} < T < T^*$ de type semi conducteur. Cela montre que le sodium agit non seulement sur le niveau de dopage mais aussi sur la texturation. Un effet de saturation avait été observé plus haut avec les analyses de DRX. Le sodium est connu pour servir comme catalyseur dans la formation de la phase Bi2212. L'effet catalytique peut induire une croissance élevée et désordonnée des grains qui se traduira par une moins bonne texturation et réduire la conductivité dans l'état normal.

Le sodium peut aussi aller dans les joints de grains et dans le cas présent (surtout pour $y = 0.4$) améliorer leur conductivité. Malgré les taux importants utilisés, la réduction de T_C^{onset} reste assez limitée. L'échantillon avec $y = 0.4$ est aussi celui qui présente une résistivité résiduelle remarquablement faible, plus de 100 fois plus petite que celle de l'échantillon avec $y = 0.2$.

La figure IV.41 montre les courbes $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295K pour les échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés avec le sodium. Ces courbes montrent que l'échantillon ($y = 0.4$) qui présente la plus faible résistivité résiduelle est aussi celui qui a la plus forte décroissance de la résistivité. Cette décroissance suit le niveau de dopage et aussi la valeur de la résistivité résiduelle excepté celle de l'échantillon avec $y = 0.6$ qui, par rapport à l'échantillon sans sodium, présente une moins bonne conductivité et une décroissance de $\rho(T)$ plus forte.

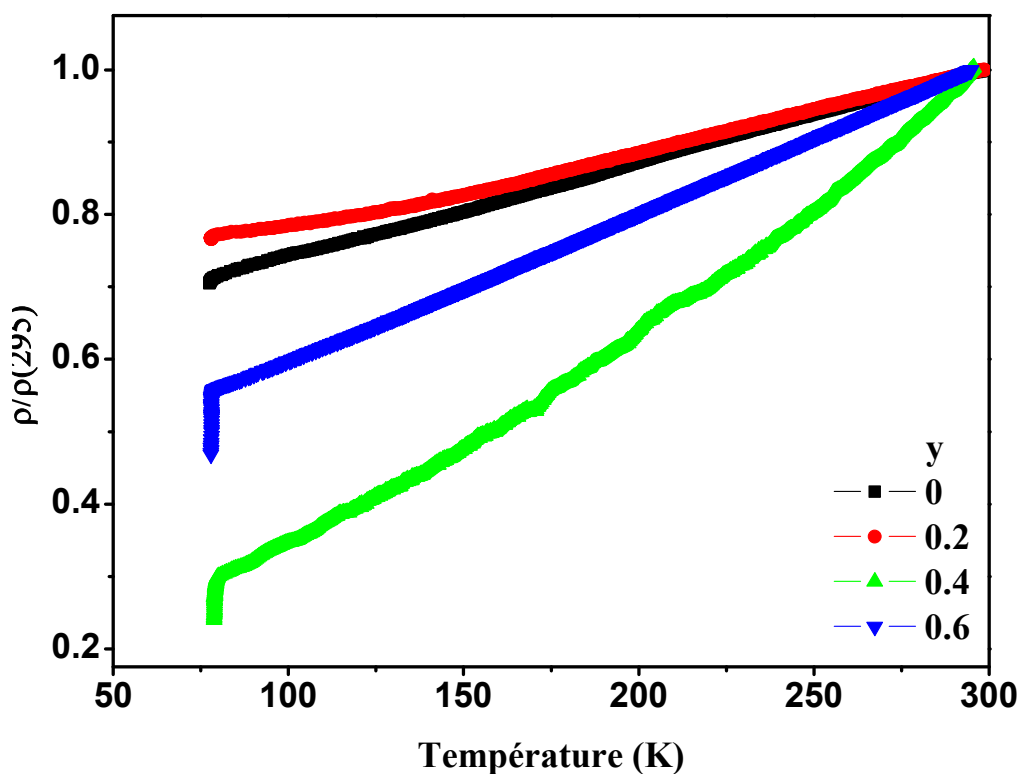


Fig. IV.41. Résistivités $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295K pour les échantillons ayant un taux y de sodium égal à 0 (■), 0.2 (●), 0.4 (▲), 0.6 (▼).

IV-4-4-2-Composés dopés par l'aluminium

La figure IV.42 montre les courbes de résistivité $\rho(T)$ des échantillons dopés par l'aluminium. Le tableau IV.19 reporte les valeurs mesurées de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 pour les différents taux y d'aluminium. L'introduction de l'aluminium se traduit par une diminution de T_C^{onset} . La diminution est assez importante (4 K) pour le taux le plus faible puis avec l'augmentation de y , T_C^{onset} augmente pour s'approcher de celle de l'échantillon sans aluminium. Le niveau de dopage est le plus fort pour l'échantillon ayant le plus faible y . Avec l'accroissement de y , le niveau de dopage diminue. Ainsi l'échantillon avec $y = 0.6$ a dans l'état normal une résistivité double de celle de l'échantillon avec $y = 0.4$. Tous les échantillons montrent un comportement suggérant l'ouverture d'un pseudo gap à T^* . La conduction suivant les plans *ab* semble réduite au minimum. Un effet de saturation a été observé plus haut dans les analyses de DRX. L'aluminium peut aussi substituer sur le site Bi, où avec sa valence de +3, il ne perturbe pas le transfert de charges entre les plans réservoirs (BiO) et les plans CuO_2 . Une dégradation de la conductivité des joints de grains semble plus probable. L'échantillon avec le plus grand niveau de dopage ($y = 0.2$) présente aussi la plus faible résistivité résiduelle. Cette dernière suit le niveau de dopage,

c.à.d. plus l'échantillon est conducteur dans son état normal, plus faible est la résistivité résiduelle.

Tableau. IV.19 : Valeurs de T_C^{onset} , T^* et ρ_0 en fonction du taux y d'aluminium.

Taux de Al y	T_C^{onset} (°K)	T^* (°K)	ρ_0 (mΩ.cm)
0	84	208(pg)	2.4
0.2	80	223(pg)	0.37
0.4	82.3	186(pg)	3.1
0.6	83.7	190(pg)	9.7

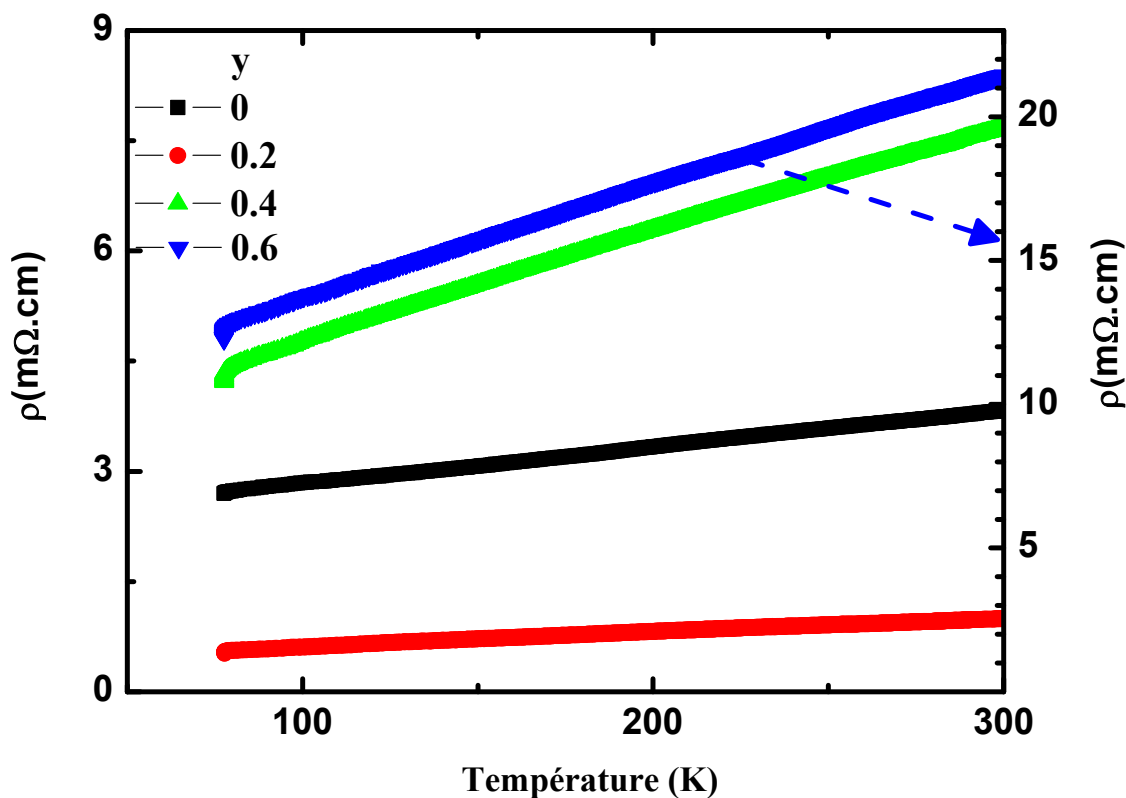


Fig. IV.42. Résistivités $\rho(T)$ des échantillons de (Bi,Pb)2212 ayant un taux y d'aluminium égal à 0 (■), 0.2 (●), 0.4 (▲), 0.6 (▼).

La figure IV.43 montre, pour les échantillons dopés par l'aluminium les courbes de $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295 K. Ces courbes montrent que les résistivités $\rho(T)$ des échantillons dopés par l'aluminium ont toutes la même décroissance en température. L'amplitude de cette décroissance est supérieure à celle de l'échantillon sans aluminium. Ce résultat conforte l'hypothèse d'une saturation de la substitution du cuivre par l'aluminium.

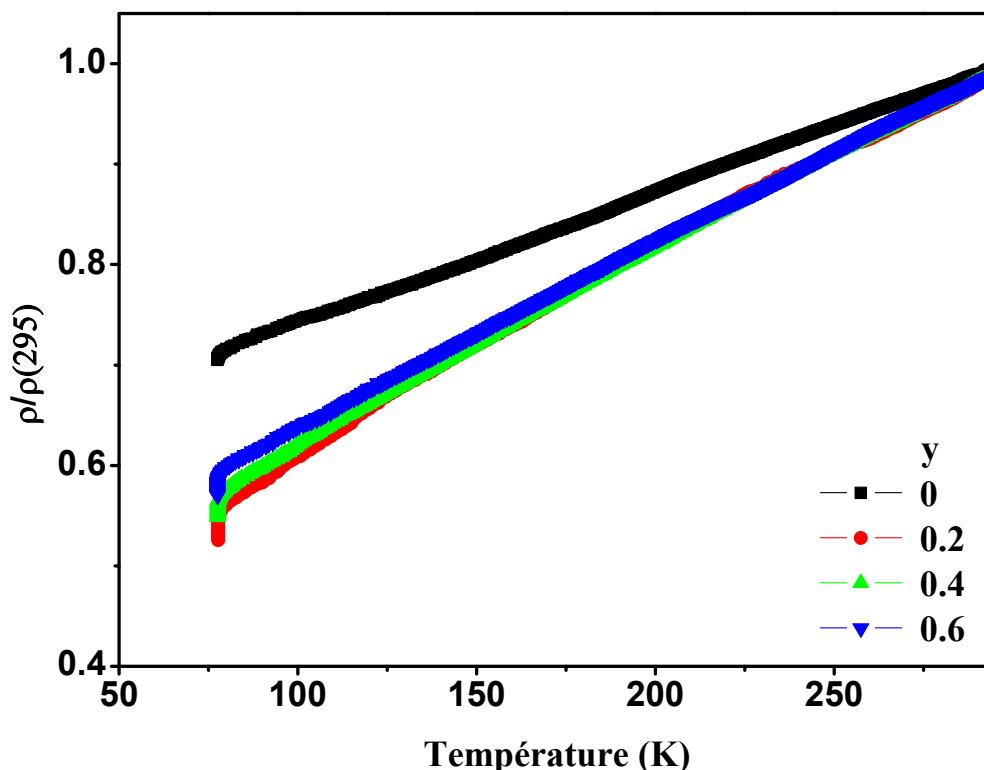


Fig. IV.43. Résistivités $\rho(T)$ normalisées à la valeur à 295K pour les échantillons ayant un taux y d'aluminium égal à 0 (■), 0.2 (●), 0.4 (▲), 0.6 (▼).

IV-4-5-Propriétés magnétiques

La figure IV.44 montre les mesures de susceptibilité AC, $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$, des échantillons de $(\text{Bi,Pb})2212$ dopés par l'aluminium. Ces mesures ont été effectuées sur un appareillage différent. La tête de mesure est de type classique composée d'un enroulement primaire et de deux enroulements secondaires montés en opposition. Ces mesures montrent une diminution de T_c et de la fraction volumique supraconductrice apparente avec l'augmentation du taux d'aluminium. L'augmentation du taux d'aluminium entraîne aussi un accroissement de la largeur de transition et le déplacement vers les basses températures du pic de $\chi''(T)$.

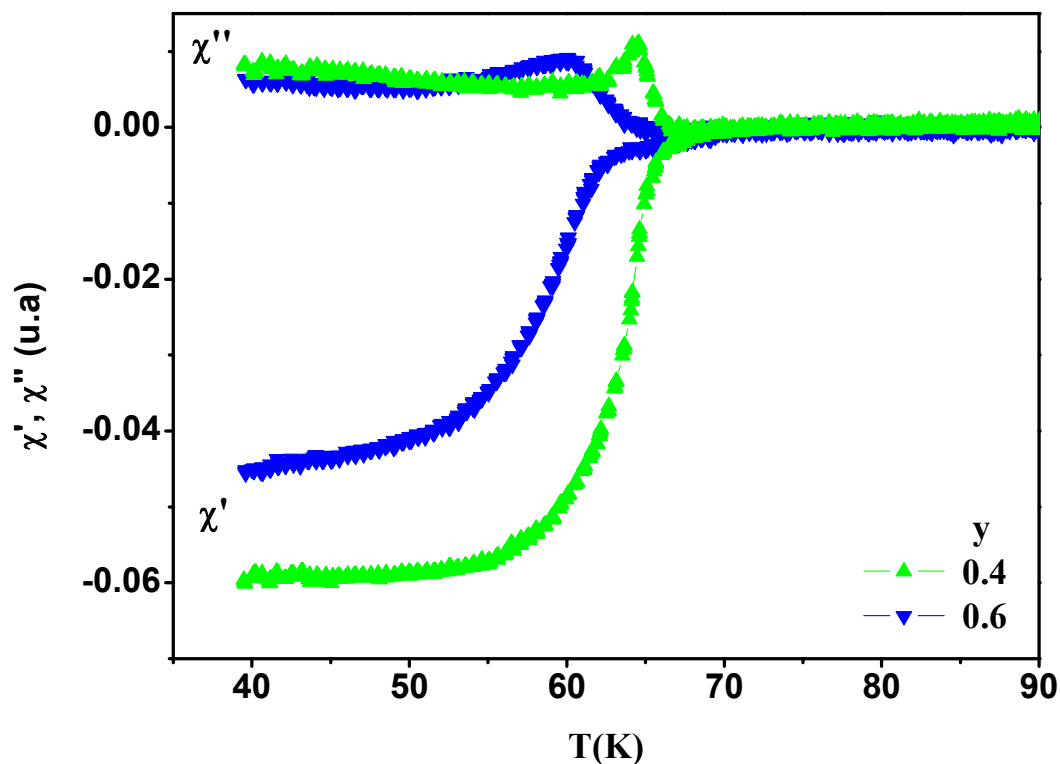


Fig. IV.44. Susceptibilité AC $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ des échantillons de $(\text{Bi,Pb})_{2212}$ dopés par l'aluminium avec un taux $y = 0.04$ (\blacktriangle), 0.06 (\blacktriangledown).

Ce dernier résultat indique une augmentation des défauts dans les grains et les joints de grains. Il confirme les résultats de la résistivité à l'état normal montrés plus haut où l'échantillon avec $y = 0.6$ montre des valeurs de résistivité beaucoup plus grande. Dans ces mêmes échantillons, les analyses structurales préconisent un effet de saturation de la substitution par l'aluminium sur le site Cu avec la possibilité d'occupation du site Bi.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail exposé dans cette thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et de transport de composés de la famille $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopés par le zinc, le fer, le titane, le sodium et l'aluminium. Les dopages ont été effectués par substitution sur le site du cuivre avec les concentrations faibles $y = 0.02, 0.04, 0.06$ pour le zinc, le fer, le titane et élevées $y = 0.2, 0.4, 0.6$ pour le sodium et l'aluminium.

Les échantillons ont été élaborés à partir de poudres de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2CO_3 et Al_2O_3 avec la méthode usuelle de réaction à l'état solide. La calcination des mélanges de départ a été effectuée en deux étapes : une première à 810°C pendant 10h et, après un broyage une à 830°C pendant 30 heures. L'opération de mise sous forme de pastilles avec une pression de 3 tonnes suivie d'un frittage à 840°C pendant 50 heures a été répétée deux fois pour tous les échantillons à l'exception de ceux dopés par le zinc. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), mesures en fonction de la température de la résistivité $\rho(T)$ et de susceptibilité AC $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$.

L'analyse des échantillons de $(\text{Bi,Pb})2212$ non dopés montre que le deuxième frittage augmente la pureté de la phase et la T_c^{onset} . La résistivité dans l'état normal est réduite de façon remarquable d'un facteur supérieur à 200.

L'analyse par DRX montre :

- L'obtention, avec une fraction majoritaire, de la phase Bi(Pb)2212 accompagnée des phases parasites Bi(Pb)2201 et Ca_2PbO_4 ; Dans les échantillons dopés par le **zinc** seule la phase Ca_2PbO_4 persiste, alors que dans ceux dopés par le **titane**, il n'y a pas de phase parasite ; La forte concentration, du **sodium** ou de l'**aluminium**, n'empêche pas la persistance des deux phases parasites ;
- Pour les faibles concentrations, augmentation dans le cas du dopage par le **zinc** et diminution dans le cas du dopage par le **fer** et le **titane** des intensités des raies principales ; Pour concentrations élevées, diminution des intensités des raies principales ;
- Le déplacement des raies (0 0 8), (0 0 10), (0 0 12) est à gauche lorsque la concentration est élevée et à droite lorsqu'elle est faible, sauf pour le dopage par le **titane avec $y = 0.06$** où le déplacement est à gauche ;

- Les paramètres de maille a et c diminuent lorsque le dopage est à faible concentration, sauf pour le **titane avec $y = 0.06$** où c augmente ; Même pour les concentrations élevées, une diminution de a et c est observée sauf pour le **sodium avec $y = 0.4$** , où c augmente, et $y = 0.6$ où a augmente ; Le volume de la maille cristalline subit une contraction que le dopage soit à faible concentration ou à concentration élevée, sauf pour le **sodium avec $y = 0.6$** et le **titane avec $y = 0.4$** où une légère dilatation est observée.

Les observations de la microstructure au MEB montrent :

- Une augmentation de la porosité avec y dans le cas des échantillons dopés par le **zinc** ; Le contraire est observé pour le dopage par le **fer** où la porosité diminue avec y ; Dans le cas du dopage par le **titane**, la porosité est très faible pour $y = 0.02$ puis augmente pour les taux supérieurs ;
- Dans le cas des concentrations élevées, une augmentation de la porosité avec y pour les échantillons dopés par le **sodium** et ceux dopés par l'**aluminium**, sauf pour $y = 0.4$;
- Une taille des grains comprise entre 1 et 5 μm .

L'analyse EDX montre :

- Pour le dopage par le **fer** : un excès important en strontium, en oxygène et en fer ; un déficit en bismuth, en cuivre et en plomb ;
- Pour le dopage par le **titane** : un excès important en bismuth ; un déficit en oxygène, en calcium et en plomb ;
- Pour le dopage par le **sodium** : un excès important en strontium et léger en oxygène ; un déficit en bismuth, en plomb et en sodium ;
- Pour le dopage par l'**aluminium** : un excès important en strontium et en oxygène ; un déficit en bismuth, en plomb, en cuivre et en aluminium.

Les mesures de résistivité $\rho(T)$ montrent :

- Pour les échantillons dopés par le **zinc** : une diminution de T_c^{onset} ; l'échantillon dopé avec $y = 0.02$ a une plus faible résistivité dans l'état normal et une résistivité résiduelle ρ_0 très faible ; dans l'état normal, $\rho(T)$ change de pente à une température T^* , le comportement pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ est de type semi conducteur ; les pentes de $\rho(T)/\rho_{295}$, $\rho(T)$ normalisée à la valeur à 295K, augmentent lorsque ρ_0 diminue ;
- Pour les échantillons dopés par le **fer** : une diminution d'environ 4K de T_c^{onset} ; l'échantillon dopé avec $y = 0.06$ a la plus faible résistivité dans l'état normal et aussi une très faible valeur de ρ_0 ; le comportement pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ est de type semi conducteur ; le comportement des pentes de $\rho(T)/\rho_{295}$, est différent, la pente de l'échantillon ayant la plus grande ρ_0 est la même

que celle de l'échantillon avec la plus petite ρ_0 ; cette pente est inférieure à celle de l'échantillon non dopé ;

- Pour les échantillons dopés par le **titane** : une réduction modérée (0 à 1K) de T_c^{onset} sauf pour $y = 0.06$ où elle légèrement plus grande (3K) ; l'échantillon dopé avec $y = 0.04$ a la plus faible résistivité dans l'état normal et aussi une très faible valeur de ρ_0 ; l'échantillon dopé avec $y = 0.02$ a la plus grande résistivité dans l'état normal et aussi une valeur de ρ_0 beaucoup plus grande (environ 200 fois celle $y = 0.04$) ; le comportement pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ est de type pseudo gap sauf pour $y = 0.06$ où il est semi conducteur ; les pentes de $\rho(T)/\rho_{295}$ ne peuvent pas être corrélées à ρ_0 ; l'échantillon avec $y = 0.02$ présente une pente de $\rho(T)/\rho_{295}$ très faible, voisine de zéro ;

- Pour les échantillons dopés par le **sodium** : une réduction très modérée (0.2K) de T_c^{onset} pour $y = 0.2$ et plus importante (4 à 4.6K) pour les autres taux ; l'échantillon dopé avec $y = 0.4$ a une résistivité dans l'état normal beaucoup plus faible (10 fois) et aussi une très faible valeur de ρ_0 (60 plus faible que celle de l'échantillon non dopé) ; le comportement pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ est de type semi conducteur ; les pentes de $\rho(T)/\rho_{295}$ augmentent lorsque ρ_0 diminue ;

- Pour les échantillons dopés par l'**aluminium** : une réduction de T_c^{onset} assez importante (4K) pour $y = 0.2$ puis modérée pour les autres taux ; l'échantillon dopé avec $y = 0.2$ a la plus faible résistivité dans l'état normal et aussi une très faible valeur de ρ_0 ; le comportement pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ est de type pseudo gap ; les courbes de $\rho(T)/\rho_{295}$ des échantillons dopés sont presque confondues ; les pentes de $\rho(T)/\rho_{295}$ présentent des valeurs proches et plus grandes que celle de l'échantillon non dopé.

Les mesures de susceptibilité AC, $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$, montrent :

- Pour les échantillons dopés par le **zinc** : une légère augmentation de T_c pour $y = 0.02$ puis diminution pour $y = 0.04$; une augmentation de la largeur de transition ; une diminution du volume supraconducteur par rapport à l'échantillon non dopé ; déplacement, pour $y = 0.02$, du pic de $\chi''(T)$ vers les hautes températures indiquant une amélioration des joints de grains ;

- Pour les échantillons dopés par le **fer** : une diminution pour la phase sans fer, par rapport à la phase Bi2212, de la largeur de transition et légèrement de T_c ; une amélioration des joints de grains pour la même phase ; une diminution de T_c et augmentation de la largeur de transition pour la phase avec fer qui est beaucoup moins

grande que celle de Bi2212 ; un déplacement du pic de $\chi''(T)$ vers les basses températures qui reste à une température supérieure à celle du pic de $\chi''(T)$ de Bi2212 ;

- Pour les échantillons dopés par l'**aluminium** : une diminution de T_c et de la fraction volumique supraconductrice avec l'augmentation de y ; une augmentation, avec y , de la largeur de transition et un déplacement vers les basses températures du pic de $\chi''(T)$.

Ces résultats montrent, à faible concentration ou à concentration élevée, une possibilité d'améliorer la T_c . La résistivité dans l'état normal est diminuée lorsque le taux utilisé est le plus faible (zinc et aluminium) ou moyen (fer, titane et sodium). Les éléments utilisés pour substituer l'ion Cu^{2+} avec une configuration $3d^9$ ont les configurations suivantes : $3d^{10}$ pour Zn^{2+} , $3d^5$ pour Fe^{3+} , $3p^6$ pour Ti^{4+} , $2p^6$ pour Na^+ , $2p^6$ pour Al^{3+} . La valence de ces ions a une importance pour la modification des densités de porteurs de charges, et donc du niveau de dopage, des plans CuO_2 mais cet effet semble limité aux faibles taux utilisés. C'est plutôt le déséquilibre apporté lorsque la configuration passe d'une couche presque remplie, $3d^9$, à une couche complètement remplie (Zn^{2+}), moitié remplie (Fe^{3+}) ou complètement remplie mais de niveau énergétique inférieur ($2p^6$ pour Ti^{4+} , Na^+ , Al^{3+}). Ces différences sont une indication forte pour comprendre les différences de comportement, la saturation dans la substitution sur le site Cu et la possibilité de substitution sur un autre site comme le site Bi par exemple. Le rôle du plomb n'est pas à écarter dans ces effets. Il faut relever le cas particulier du titane qui semble avoir un effet inhibiteur sur la substitution du plomb sur le site Bi. Cet effet et la volatilité du plomb peuvent expliquer les comportements en fonction du taux de substitution. La substitution dans les joints de grains, suggérée par les mesures de résistivité et de susceptibilité, doit être prise en compte. Ces observations montrent que la substitution sur le site Cu de la phase $(\text{Bi,Pb})2212$ obéit à des mécanismes assez complexes qui nécessitent soit des échantillons ayant le moins de défauts possibles, comme les cristaux, soit une plus grande homogénéité de phase.

Références

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [2] G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. **B64**, 189 (1986).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asono, Jpn. J. Appl. Phys, **27**, L209 (1988).
- [4] W.M.Nicolas, L.Julien, S.Edouard, «Les Matériaux Supraconducteurs», pp.5-10, Rapport d'Epistemologie, Juillet (2002).
- [5] Marie et C.Gosselin, «L'ABC de la supraconductivité», L'Attracteur N°11, **ISSN1207-0203** (2001).
- [6] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Zeitschrift fur, Physik B **64**, 189 (1986).
- [7] C.Michel, B.Raveau, Revue de Chimie Minérale **21**, 407 (1984).
- [8] M. K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [9] J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [10] E.C.Morelli, « Supraconductivité HTc et Flux magnétiques », pp.4-9, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Octobre (1999).
- [11] T.Junquera, « Supraconductivité et Cryogenie », Ecole Vide et Cryogénie Aussois, (2003).
- [12] P.Papon, J. Le Blond, « Physique de transition de Phase concepts et application 2^{ème} et 3^{ème} cycles », pp. 230, Ecoles d'ingénieurs, Dunod, Paris, (1999).
- [13] Christian de Boeck, « Thèse de doctorat », Université de Bruxel libre, (1997).
- [14] Stefan Köbel, « Thèse de doctorat », Swiss Federal Institut de Technologie, Zürich, (2001).
- [15] A. David, N. Fabien, « La Supraconductivité », Département de Physique, Printemps des Sciences, (2002).
- [16] Thierry Klein, « Transition de phase dans l'état mixte des supraconducteurs de type II », Laboratoire d'études des propriétés électroniques des Solides (LEPES), UPR11 CNRS, Grenoble, France.
- [17] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [18] R. Casalbuoni, Lecture notes in superconductivity, « Condensed matter and QCD », 122 (2003).
- [19] A. B. Pippard; Proc. Roy. Soc. **A216**, 547 (1953).
- [20] T. P. Sheahen, « Introduction To High-Temperature Superconductivity» pp. 21, Eds. Kluwer Academic Pub.(1994).
- [21] Dirk Geilenberg, «Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)», Universität Dortmund, Allemagne, (2000).
- [22] Vincent Garnier, « Thèse de docteur », Université de Caen, (2001).

- [23] M.Tinkham, « Introduction to Superconductivity », pp. 120, 2nd Ed International Series in Pure and Applied Physics, (1996).
- [24] James F. Annett, « Superconductivity Superfluids And Condensates », pp.50-51, Université de Bristol, Oxford Université Press, Mai (2003).
- [25] A. A. Abrikosov, Zh. Eksperim. iTeor. Fiz **32**, 1442 (1957).
- [26] Shu ang Zhou, « Electrodynamics Of Solids & Microwave Superconductivity », Copyright ©1999 John Wiley & Sons, Inc, ISBNs: 0-471-35440-6 (Hardback), 0-471-20646-6 (Electronic).
- [27] Dominique Chassé, « Thèse doctorat », Université de Sherbrooke, Québec, Canada, Août (2009).
- [28] Bruno Pignon, « Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de tours », Université de Tours, (2005).
- [29] T. J. Lee, C. F. Huang, C. C. Teo, T. S Khor, H. C. Ku, K. W. Yeh, Y. Huang, H. H. Hung, Kiwako Sakabe, and Noriyoshi Sakabe, Chinese. Journal of Physics **38**, 243-261 (2000).
- [30] H.Shaked, P.M.Keane, J.C.Rodriguez, F.F.Owen, R.L.Hitterman, et J.D.Jorgensen, « Crystal Structures of The High-Tc Superconducting Cooper-Oxides », Elsevier Science, (1994).
- [31] R. M. Hazen, « Crystal Structures of High-Temperature Superconductors », In Donald M. Ginsberg, editor, Physical Properties of High-Temperature Superconductors II, pp. 121–198, Singapore, World Scientific (1990).
- [32] A. Mourachkine, « High-Temperature superconductivity in mechanism and Tunneling Measurements », p.36, Springer Ed, (2002).
- [33] Ibid Ref. [20] pp. 149-150.
- [34] Daniel Schneider, «These de doctorat», Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, (2000).
- [35] Thomas Frello, « Structural and Superconducting Properties of High-Tc Superconductors », Risø National Laboratory, Roskilde, Risø-R-1086 (EN), Denmark January (2000).
- [36] S. Chu, Michael E. McHenry, J. Mater. Res **13**, 589-595 (1998).
- [37] T. J. Lee, C. F. Huang, C. C. Teo, T. S Khor, H. C. Ku, K. W. Yeh, Y. Huang, H. H. Hung, Kiwako Sakabe, and Noriyoshi Sakabe, Chinese Journal of Physics **38**,243-261 (2000).
- [38] Zorica Konstantinovi, «Thèse de doctorat» Université Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (2000).
- [39] N.N.Kovaleva, A.V.Boris, T.Holden, C.Ulrich, B.Liang, C.T.Lin, B.Keimer, et C.Bernhard, Physical. Rev B, **69**, 054511 (2004).

- [40] Andrés Felipe Santander-Syro, « Structure électronique des cuprates supraconducteurs surdopés: étude par spectroscopie infrarouge et par ARPES », Laboratoire de Physique des Solides UMR 8502, Orsay.
- [41] Philippe Bourges, « Thèse de doctorat », Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2003).
- [42] Julien Bobroff, « Thèse de doctorat », Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (1997).
- [43] W. Guyard, « Rapport de pré thèse », Université Denis Diderot, Paris VII, (2005).
- [44] J. Robert Schrieffer et James S. Brooks, « Handbook of High-Temperature Superconductivity Theory and Experiment », pp. 347-348, Springer, (2007).
- [45] Julien Bobroff, « Recherches, Spécialité Sciences Physiques », Université Paris Centre d'Orsay Habilitation, (2004).
- [46] Thomas A. Maier, «The role of Zinc impurities in high-temperature superconductors», Poster, University of Cincinnati, (2002).
- [47] Ibid Ref [44] pp. 96-98.
- [48] Bruno Pignon, « Thèse pour obtenir Le Grade de Docteur de l'Université de Tours », Université François Rabelais Tours, (2005).
- [49] S. Chakravarty « High Temperature Superconductivity», Addison-Wesley, Reading, MA, p. 136 (1990)
- [50] Stenuit Geoffrey, «Mémoire de DEA en physique», Université catholique de Louvain, Belgique, (1999).
- [51] Reynald. Passerini, «Thèse pour obtenir Le Grade de Docteur en Science», Université de Genève, Faculté des Sciences Genève, (2002).
- [52] Sh.Meretliv, K.B.Sadykov, A.Beerkeliev, Turk.J.Phy, **24**, 39-48 (2000).
- [53] M.W.Hooker et L.Martin, «Preparation and Properties of High-Tc, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Thick Film Superconductors on YSZ Substrates » NASA Contractor Report 4761, Engineering & Sciences Company, Hampton, Virginia, (1996).
- [54] S.Printin, E.Sahin et N.Basturk, Turk.J.Phy **25**, 257-263 (2001).
- [55] I.Chong, Z.Hiroi, M.Izumi, J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kishio, T.Terashima, Y.Bando, M.Takano, Science **276**,770-773 (1997).
- [56] J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, PhysicaC **281**, 69-75 (1997).
- [57] J.Shimoyama, K.Murakami, K.Shimizu, Y.Nakayama, K.kishio, Physica C **357-360**, 1091-1097 (2001).

- [58] H.Salamati, P.Kameli, F.S.Razavi, *Supercond. Sci. Technol* **16**, 922-925 (2003).
- [59] H.L.Liu, M.A.Quijada, A.M.Zibold, Y.D.Yoon, D.B.Tanner, G.Cao, J.E.Crow, H.Berger, G.Margaritondo, L.Forrk, B.Hoan, J.T.Markert, R.J.Kelly et M.Onellion, *J.Phys.Condens.Matter* **11**, 239–264 (1999).
- [60] D.T.Verebelyi, C.W.Schneider, Y.K.Kuo, M.J.Skove, G.X.Tessema, J.E.Payne, *Physica C* **328**, 53-59 (1999).
- [61] Y.K.Kuo, C.W.Schneider, D.T.Verebelyi, M.V.Nevitt, M.J.Skove, G.X.Tessema, HeLi, J.M.Pond, *Physica C* **319**, 1–11 (1999).
- [62] Y.K.Kuo, C.W.Schneider, M.J.Skove, M.V.Nevitt et G.X.Tessema, *Phy.Rev.B* **56**, 6201-6205 (1997).
- [63] [http:// x x x.lanl.gov/pdf/ cond-mat/9902355](http://x x x.lanl.gov/pdf/cond-mat/9902355) (1999).
- [64] H.L.Liu, D.B.Tanner, H.Berger, G. Margaritondo, *Physica C* **311**, 197–210 (1999).
- [65] H.Berger, D.Ariosa, R.Gaal, A.Saleh, G.Margaritondo, S.F.LEE, S.H.Huang, H.W.Chang, T.M.Chuang, Y.Liou, Y.D.Yao et Y.Hwu, *Surface Rev. & Let* **9**, 1109-1112 (2002).
- [66] M.K.Yu, J.P.Franck, *Phys.Rev.B* **48**, 939- 944 (1993).
- [67] A. Biju, R.P. Aloysius, U. Syamaprasad *Physica C* **440**, 52–58 (2006).
- [68] I. Shimono, S.Nagata, H.Konishi and Y.Hamaguchi, *J.Ceram.Soc.Jap* **101**, 1018 (1993).
- [69] [http://www.agmat.asso.f r/ Les céramiques_ techniques/ pdf /\(2002\)](http://www.agmat.asso.fr/Les_ceramiques_techniques/pdf/(2002)).
- [70] David Grossin, « These pour obtenir le Grade de Docteur l'Université de Caen », Université de Caen, (2006).
- [71] Christophe Muller, «Thèse de Doctorat», Université J.Fourier, Grenoble, (1996).
- [72] Méthode Spectrométriques D'analyse et de Acterisation Ditraction X, pp.7-8, Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [73] Alain Zaragoza, «Thèse de Doctorat», Université J.Fourier, Grenoble, (1996).
- [74] T.Roisnel et J.Rodriguez-Carvajal, « WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction», Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS), CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
- [75] P.E.Werner, L.Ericsson, M.Westdahl, *J. App. Cryst.***15**, 542-545 (1988) cité dans J.Pannetier, « Diffraction par les matériaux poly cristallins », pp.79-80, Ed- CNRS, France (1990).
- [76] Ali Boultif and Daniel Louër, *J. Appl. Cryst* **37**, 724–731, (2004).
- [77] C.L.Gressus, « Microscopie électronique à balayage », Vol P1, pp.865 1-3, Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France (1995).

- [78] J.Faerber, «Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique », Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS), Strasbourg, (2004).
- [79] F.Charlot,A. Crisci,L.Maniguet,F.Robaut,F.Roussel-Dherbey, Spectra. Analyse. **256**, 22-43 (2007).
- [80] Abderrezak AMIRA, «Thèse de Doctorat», Université Mentouri-Constantine, (2005).
- [81] S Altin1, M A Aksan, Y Balci, M E Yakinci, Journal of Physics: Conference Series **153**, 012004 (2009).
- [82] Lovleena, I.K. Bidikin, A.L. Kholkin, Binay Kumar, Physica C **451**,44–48 (2007).
- [83] T. Kozuka, H. Ogawa, A. Kan, A. Suzumura, J.Am.Ceram.Soc **21**,1913-1917 (2001).
- [84] N. A. Hamid and R. Abd-Shukor, J. Mat. Sci. **35**, 2325 – 2329 (2000).
- [85] S. Martin, A. T. Fiory, M. Fleming, L. Schneemeyer, and J. V. Woozcak; Phys. Rev. B **41**, 846 (1990).
- [86] X. L. Wang, J. Horvat, G. D. Gu, K. K. Uprety, H. K. Liu, and S. X. Dou, Physica C **337**, 221 (2000).
- [87] H. Jin and J. K. tzler, Physica C **325**, 155 (1999).
- [88] A. Amira, P. Molinié, M. F. Mosbah, and A. Leblanc, J. Magn. Magn. Mater. **292**, 186 (2005).
- [89] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Nature **403**, 746 (2000).
- [90] Y. K. Kuo, C. W. Schneider, M. J. Skove, M. V. Nevitt, G. X. Tessema, and J. J. McGee, Phys. Rev. B **56**, 6201 (1997).

ملخص

ذات الترتيب طيبيتي في ابي كبريتات الكوبالت $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ $\text{Bi}(\text{Pb},\text{M})2212$ حيث $y = 0.02, 0.04, 0.06$ و $M = \text{Zn, Fe, Ti}$ و $y = 0.2, 0.4, 0.6$ و $M = \text{Na, Al}$ بنسب و نسب مختلفة. تم تحضير العينات بواسطة طريقة الصهر في جو خامل. تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB).

تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) على العينات $\text{Bi}(\text{Pb},\text{M})2212$ الأطول باستخدام طريقة Ca_2PbO_4 كمرجع. تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB).

تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB).

تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB).

تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB).

تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB). تم إجراء قياسات التوصيل الكهربائي (EDX) وقياسات التوصيل الكهربائي (AC) باستخدام مقياس التوصيل الكهربائي (MEB).

Abstract

Superconducting compounds of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ (Bi(Pb,M)2212 $y = 0.02, 0.04, 0.06$ for $M = \text{Zn, Fe, Ti}$ and $y = 0.2, 0.4, 0.6$ for $M = \text{Na, Al}$) have been prepared in ceramic form using solid state reaction method. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis of X ray (EDX), resistivity $\rho(T)$ and AC susceptibility $\chi'(T)$ and $\chi''(T)$ measurements versus temperature.

The XRD analysis shows the obtaining of the Bi(Pb,M)2212 phase accompanied by the (Bi,Pb)2201 and Ca_2PbO_4 parasitic phases except for the doping by zinc where only Ca_2PbO_4 persists and by titanium without parasitic phases. The main peaks intensities increase with zinc doping and decrease for the other doping. The (0 0 8), (0 0 10), (0 0 12) lines move on the left for the high substitution rate (Na, Al) and on the right for the low ones (Zn, Fe, Ti). The cell parameters a and c decrease for high or low doping rates, except for titanium with $y = 0.06$ where c increases, sodium with $y = 0.4$ where c increases and with $y = 0.6$ where a increases. The crystallographic cell volume contracts at low or high rates, except for sodium with $y = 0.6$ and titanium with $y = 0.04$ where a slight dilatation is observed.

MEB observations show an increase of porosity with y , except for doping by iron and aluminium with $y = 0.4$ where the porosity decreases. The size of the grains is between 1 and 5 μm .

The EDX analysis shows an important excess of strontium and oxygen, except for the doping by titanium where the bismuth is in excess. The deficit of lead is observed for all the dopings. The deficit of bismuth is present when there is excess of strontium. The doping elements are all in deficit except iron which is in excess.

Resistivity measurements $\rho(T)$ show a decrease of T_c^{onset} , the temperature of the onset of the superconducting transition, reaching 4.6K depending on rate and doping element. The resistivity $\rho(T)$ in the normal state and the residual resistivity ρ_0 take very low values for: doping by zinc with $y = 0.02$, doping by iron with $y = 0.06$, doping by titanium with $y = 0.04$, doping by sodium with $y = 0.4$, doping by aluminium with $y = 0.2$. The minimum is for the doping by sodium where the resistivity in the normal state take values ten times lower and ρ_0 60 times lower than the undoped sample ones. In the normal state, the slope of $\rho(T)$ change at a temperature T^* , the behavior for $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ is semi conductor kind for all the dopants except titanium with $y = 0.02, 0.04$ and aluminium where the behavior indicates a probable opening of pseudo gap.

The AC susceptibility measurements, $\chi'(T)$ and $\chi''(T)$, show:

- For samples doped by zinc: a low increase of T_c for $y = 0.02$, an increase of the transition width, a decrease of the superconducting volume compared to the undoped sample, a displacement for $y = 0.02$ of the peak of $\chi''(T)$ toward higher temperature indicating an improvement of grain boundaries;
- For (Bi,Pb)2212, compared to Bi2212: a low decrease of T_c and the transition width, an improvement of grain boundaries;
- For iron doped (Bi,Pb)2212: a decrease of T_c and an increase of the transition width much more lower than the Bi2212 one; a displacement of the peak of $\chi''(T)$ toward lower temperature but at a higher temperature than the Bi2212 one;
- For aluminium doped samples: a decrease of T_c and the superconducting volume fraction when y increases; an increase of the transition width and a displacement of the peak of $\chi''(T)$ toward lower temperatures.

Résumé

Des composés supraconducteurs $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}(\text{Pb},\text{M})2212$ $y = 0.02, 0.04, 0.06$ pour $\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ti}$ et $y = 0.2, 0.4, 0.6$ pour $\text{M} = \text{Na}, \text{Al}$) ont été élaborés sous forme céramique par méthode de réaction à l'état solide. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), mesures en fonction de la température de la résistivité $\rho(T)$ et de susceptibilité AC $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$.

L'analyse par DRX montre l'obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{M})2212$ accompagnée des phases parasites $(\text{Bi},\text{Pb})2201$ et Ca_2PbO_4 sauf dans le cas du dopage par le zinc où seule Ca_2PbO_4 persiste et de celui du titane sans phases parasites. Les intensités des raies principales augmentent dans le cas du dopage par le zinc et diminuent pour les autres dopages. Les raies (0 0 8), (0 0 10), (0 0 12) se déplacent à gauche pour les taux de substitution élevés (Na, Al) et à droite pour les faibles taux (Zn, Fe, Ti). Les paramètres de maille a et c diminuent que le dopage soit à faible ou à forte concentration, sauf pour le titane avec $y = 0.06$ où c augmente, le sodium avec $y = 0.4$ où c augmente et $y = 0.6$ où a augmente. Le volume de la maille cristalline se contracte à concentration faible ou élevée, sauf pour le sodium avec $y = 0.6$ et le titane avec $y = 0.4$ où une légère dilatation est observée.

Les observations au MEB montrent une augmentation de la porosité avec y , sauf dans le cas du dopage par le fer avec $y = 0.04$ et de l'aluminium avec $y = 0.4$, où la porosité diminue. La taille des grains est comprise entre 1 et 5 μm .

L'analyse EDX montre un excès important en strontium et en oxygène, sauf pour le dopage par le titane où l'excès est en bismuth. Le déficit en plomb est présent pour tous les dopages. Le déficit en bismuth accompagne l'excès en strontium. Les éléments dopants sont tous en déficit sauf le fer qui est en excès.

Les mesures de résistivité $\rho(T)$ montrent que la température de début de transition T_c^{onset} diminue d'une valeur pouvant atteindre jusqu'à 4.6K suivant les éléments dopants et les taux utilisés. La résistivité $\rho(T)$ dans l'état normal et la résistivité résiduelle ρ_0 prennent des valeurs très faible pour : le dopage par le zinc avec $y = 0.02$, le dopage par le fer avec $y = 0.06$, le dopage par le titane avec $y = 0.04$, le dopage par le sodium avec $y = 0.4$, le dopage par l'aluminium avec $y = 0.2$. Le minimum est atteint par le dopage par le sodium où la résistivité dans l'état normal prend des valeurs 10 fois plus faibles et ρ_0 à une valeur 60 plus faible que celle de l'échantillon non dopé. Dans l'état normal, $\rho(T)$ change de pente à une température T^* , le comportement pour $T_c^{\text{onset}} < T < T^*$ est de type semi conducteur avec tous les dopants, sauf pour le titane avec $y = 0.02, 0.04$ et l'aluminium où le comportement indique la probable ouverture d'un pseudo gap.

Les mesures de susceptibilité AC, $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$, montrent :

- Pour les échantillons dopés par le zinc : une légère augmentation de T_c pour $y = 0.02$, une augmentation de la largeur de transition, une diminution du volume supraconducteur par rapport à l'échantillon non dopé, un déplacement pour $y = 0.02$ du pic de $\chi''(T)$ vers les hautes températures indiquant une amélioration des joints de grains ;
- Pour $(\text{Bi},\text{Pb})2212$, par rapport à $\text{Bi}2212$: une diminution légère de T_c et de la largeur de transition; une amélioration des joints de grains ;
- Pour $(\text{Bi},\text{Pb})2212$ dopé par le fer : une diminution de T_c et une augmentation de la largeur de transition beaucoup moins grande que celle de $\text{Bi}2212$; un déplacement du pic de $\chi''(T)$ vers les basses températures mais à une température supérieure à celle du pic de $\chi''(T)$ de $\text{Bi}2212$;
- Pour les échantillons dopés par l'aluminium : avec l'augmentation de y , une diminution de T_c et de la fraction volumique supraconductrice; une augmentation de la largeur de transition et un déplacement vers les basses températures du pic de $\chi''(T)$.