

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTRE 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 DOCTORAT EN SCIENCE
PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des matériaux

Option : Semi-conducteurs

THÈME

Effet du dopage dans les céramiques supraconductrices de
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Par : *M^{lle}* Nora BOUSSOUF
Soutenu le : 16/ 05/2011

Devant le Jury :

Président :	N. ATTAF	Prof.	Univ. Constantine
Rapporteur :	M.F. MOSBAH	Prof.	Univ. Constantine
Examineurs :	M. BOUDISSA	Prof.	Univ. Setif
	Z. OUILI	Prof.	Univ. Constantine
	A. BENABBAS	Prof.	Univ. Jijel
	A. AMIRA	M.C.	Univ. Jijel

Remerciements

*Ce travail s'est déroulé dans le département de physique de l'université Mentouri de Constantine et au laboratoire de Couches Minces et Interfaces (LCMI). Je remercie mon directeur de thèse **M.-F. Mosbah**, Professeur à l'Université de Constantine, pour m'avoir proposé un sujet intéressant et innovant et avoir assuré la continuité de la direction de mes travaux de 2005 à la fin. Ses compétences, son dynamisme et sa grande disponibilité ont été capitaux dans l'avancement de ce projet.*

*Je remercie aussi les membres de mon jury de thèse : Monsieur **N. Attaf** Professeur à l'Université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ; Monsieur **Z. Ouili** Professeur à l'Université de Constantine, Monsieur **A. Benabbas** Professeur à l'Université de Jijel et Monsieur **M. Boudissa** Professeur à l'Université de Sétif pour avoir accepté d'examiner ce travail ; Monsieur **A. Amira** Maître de Conférences à l'Université de Jijel pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour ses implications concernant nos résultats.*

*Mes remerciements vont aussi à, 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.*

*Je remercie également mes collègues du Laboratoires des Couches Minces et Interfaces : **F. Bouaïcha**, **N. Bouhdjar**, **M. Hamel**, **S. Chamekh**, **S. Abed**, **F. Benmaamar**, **K. Ballala**, **N. Kalkoul**, **S. Bounessel** et l'ensemble de mes amis, trop nombreux pour être tous cités ici, s'ils s'aventurent un jour à lire ces quelques lignes.*

*J'ai eu un vif plaisir à travailler au sein du laboratoire du département de Physique de l'Université de Abant Izzet Baysal à Bolu en Turquie. J'ai trouvé en chacun de ses membres gentillesse et disponibilité. Je remercie tout particulièrement le professeur **A. Varilci** et sa co-équipière M^{me} **S. Polat** pour leur aide précieuse.*

Je remercie mes parents, mes frères et mes sœurs pour m'avoir encouragé, cru en moi et appris tant de choses.

Enfin merci à toutes celles et tous ceux que j'ai involontairement oublié et que je n'aurais jamais dû oublier.

SOMMAIRE

Introduction générale 1

Chapitre I : Introduction Générale sur les Supraconducteurs

I-1 Historique de la Supraconductivité.....3

I-2 Généralité sur les supraconducteurs.....7

 I-2-1 Résistivité nulle.....7

 I-2-2- Effet Meissner et Champ Critique «Diamagnétisme Parfait» et.....8

 I-2-3- La théorie dite BSC.....11

 I-2-4 Théorie de Théorie de Ginzburg –Landau.....11

I-3 Les Supraconducteurs de Type I et II13

 I-3-1- Les Supraconducteurs de type I.....13

 I-3-2- Les Supraconducteurs de type II.....14

 I-3-3- Les longueurs caractéristiques.....16

I-4 Le réseau de vortex16

 I-4 -1 **Le réseau d’Abrikosov**16

 I-4-2 **L’anisotropie des vortex**18

 I-4-3 Densité de courant critique18

 I-4-4 Influence des inhomogénéités et défauts.....21

I-5 Chaleur spécifique électronique.....21

Chapitre II : Structure Cristallographique et Effet du Dopage

II-1 Généralité sur les propriétés structurales des cuprates supraconducteurs23

II-2 La structure Cristalline des composés à base de bismuth.....24

II-3 Structure modulée.....26

II-4 Les autres familles supraconductrices.....29

II-5 Anisotropie cristalline et propriétés physiques dans les SHTC.....30

 II-5-1 Bi2212.....31

Sommaire

II-6 Effet du dopage dans les cuprates.....	33
II-6-1 Effets des dopants.....	34
II-6-2 La substitution du calcium par Lanthanides.....	34
II-6-3 Influence sur les propriétés électroniques et magnétiques.....	35
II-7 Diagramme de phase Généralité.....	37
II-7-1 Région antiferromagnétiques.....	38
II-7-2 Région supraconductrices.....	39
II-7-2-1 Symétrie d du gap dans SHT_c	40
II-7-2-2 Effet Josephson.....	40
II-7-2-2-a Effet Josephson Alternatif.....	41
II-7-2-2-b Effet Josephson Continu.....	41
II-7-2-3 Microscopie à effet tunnel (STM)	41
II-7-3 Région normal.....	42
II-8 Joint de grains.....	42
II-9 Applications des supraconducteurs en électrotechnique.....	43

Chapitre III : Elaboration de la phase Bi 2212 dopé et Technique de caractérisation

III-1 Introduction.....	45
III-2 Elaboration des poudres.....	45
III-2-1 La voie solide.....	45
III-2-2 Sol gel	45
III-2-3 Coprécipitation	46
III-2-4 La microémulsion.....	46
III-2-5 Voie citrate.....	46
III-2-6 Monocristaux.....	47
III-3 Elaboration de couches minces.....	47
III-3-1 Le dépôt par centrifugation-évaporation ou « spin-coating ».....	47
III-3-2 La pulvérisation cathodique	48
III-3-3 L'ablation laser.....	48
III-3-4 Le dépôt par évaporation sous vide	49

Sommaire

III-4 Diagramme phase.....	49
III-4-1 Teneur en oxygène dans l'atmosphère de réaction.....	49
III-5 Élaborations des échantillons.....	52
III-5-1 Sources d'erreurs.....	52
III-5-1-1 Pesée.....	52
III-5-1-2 Température dans le four tubulaire.....	52
III-5-2 La calcination.....	52
III-5-3 Frittage en phase solide.....	52
III-5-4 L'état solide.....	53
III-5-4-1 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{8+\delta}$	53
III-5-4-2 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ (M : Zr, Ba, Si)	54
III-6 Les techniques de caractérisation.....	56
III-6-1 Diffraction des rayons X (DRX).....	56
III-6-2 Méthode dichotomique de Louër	57
III-6-3 Microscopie Electronique à balayage (MEB).....	59
III-6-3-1 Généralités.....	59
III-6-3-2 EDAX et microsonde X.....	60
III-6-4 Résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$	60
III-6-4-1 Méthode de mesure.....	61
III-6-4-2 Configuration des contacts.....	61
III-6-5 Magnétométrie et cryostat 7 T.....	62
III-6-6 La susceptibilité magnétique.....	62
III-6-7 Champ démagnétisant, facteur démagnétisant.....	64
III-6-8 Volume supraconducteur.....	65

Chapitre VI- Résultats et discussions

IV- 1 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$	66
IV-1-1 Etude structurale.....	66
IV-1-1-1 Diffraction de rayons X.....	66
IV-1-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B.....	68
IV-1-2 Mesures magnétiques	69

Sommaire

IV- 2 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{8+\delta}$	73
IV-2-1 Etude structurale.....	73
IV-2-1-1 Diffraction de rayons X.....	73
IV-2-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B.....	74
IV-2-2 Mesures magnétiques	76
IV-3 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Pb}_x\text{O}_{8+\delta}$	77
IV-3-1 Etude structurale.....	77
IV-3-1-1 Diffraction de rayons X.....	77
IV-3-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B.....	78
IV-3-2 Mesures magnétiques.....	80
IV-4 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Ba}_x\text{O}_{8+\delta}$	81
IV 4-1 Etude structurale.....	81
IV 4-1-1 Diffraction de rayons X.....	81
IV 4-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B.....	83
IV 4-2 Propriétés électriques.....	84
IV-5 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Zr}_x\text{O}_{8+\delta}$	86
IV 5-1 Etude structurale.....	86
IV 5-1-1 Diffraction de rayons X.....	86
IV 5-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B.....	87
IV 5-2 Propriétés électriques.....	89
IV-6 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Si}_x\text{O}_{8+\delta}$	90
IV 6-1 Etude structurale.....	90
IV 6-1-1 Diffraction de rayons X.....	90
IV 6-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B	92
IV 6-2 Propriétés électriques.....	94
IV 6-3 Propriétés électriques des Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ (Si, Ba, Zr).....	95
IV 6-4 Susceptibilité AC des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ (M = Si, Ba, Zr)	97
IV-7 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{8+\delta}$ dopé au 5% Mg et 5%Ag.....	99
IV 7-1 Etude structurale.....	99
IV 7-1-1 Diffraction de rayons X.....	99
IV 7-1-2 Etude de la microstructure par M.E.B.....	100
IV 7-2 Effet de l'addition de MgO sur la résistivité de Bi2212 et (Bi,Pb)2212.....	102

Sommaire

IV-7-3 Susceptibilité AC de (Bi,Pb)2212 dopé par addition de AgNO ₃ ou MgO.....	103
Conclusion générale.....	105
Références.....	109

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plus de 20 ans et malgré de nombreuses recherches, le mécanisme à l'origine de la supraconductivité à haute température dans les oxydes de cuivre, appelés aussi cuprates, reste un problème ouvert. Du fait de la découverte de la supraconductivité dans les cuprates par Bernorz et Müller en 1986, un intérêt considérable a été porté sur la caractérisation de leurs propriétés structurales, magnétiques et électriques. Alors que la température critique record était de 23 K dans les supraconducteurs conventionnels, elle atteint maintenant 194 K sous pression dans ces nouveaux composés. Parmi les cuprates, ceux qui ont une structure cristallographique du type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ constituent, de par leurs propriétés physico-chimiques, un ensemble très intéressant.

L'élément de structure clé des cuprates, catégorie de matériaux supraconducteurs à haute température critique comptant un nombre très important de composés, est pourtant en apparence simple : des plans constitués d'atomes de cuivre et d'oxygène dans lesquels il est possible de rajouter des porteurs. Ces plans CuO_2 alternent avec des plans réservoirs de charges. Les propriétés des cuprates dépendent fortement de la densité électronique dans ces plans. L'état de valence mixte du cuivre, nécessaire à l'apparition de la supraconductivité dans les cuprates, peut être modifié en jouant sur les substitutions ou les additions cationiques. En raison de leur basse dimensionnalité et des fortes corrélations électroniques entre les atomes de cuivres, ces composés présentent des propriétés physiques originales et très variées en fonction du dopage des plans. En absence de dopage, ils présentent un ordre antiferromagnétique à basse température. Lorsque le dopage augmente, l'antiferromagnétisme est détruit et les plans deviennent supraconducteurs à basse température. A la fois, l'état normal au dessus de leur température critique et l'état supraconducteur remettent en cause respectivement la théorie des liquides Fermi et une description BCS usuelle, deux modèles juste là bien adaptés pour décrire les métaux et supraconducteurs conventionnels. La nature des quasi-particules dans l'état normal n'est pas clairement établie ni même le mécanisme qui mène à la formation de l'état supraconducteur.

Cette étude concerne les effets de substitution et d'addition sur les propriétés structurales, de transport et magnétique du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212).

Introduction générale

Dans un premier chapitre nous faisons un tour rapide sur le phénomène physique de la supraconductivité, son historique et ses principales applications.

Le deuxième chapitre est une présentation spécifique des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC), à la structure cristalline des cuprates à base de bismuth et à l'effet des substitutions et des additions dans les phases Bi2212. Il comporte aussi une introduction sur les propriétés caractéristiques des cuprates déduites de leur diagramme de phase température-dopage.

Le troisième chapitre décrit les techniques expérimentales de caractérisation employées dans le cadre de cette thèse ainsi que la procédure et les traitements thermiques utilisés pour l'élaboration des différents échantillons de la phase Bi2212 sous forme des pastilles.

Dans le quatrième chapitre les résultats expérimentaux obtenus sont exposés et discutés. L'étude structurale du matériau est présentée en détail dans ce chapitre. L'effet du dopage, par substitution ou addition, sur les propriétés électriques et magnétiques permet de mettre en évidence une corrélation avec les propriétés structurales d'une part et l'obtention de la phase Bi2212 d'autre part.

Chapitre I

I-1 Historique de la supraconductivité

La supraconductivité fut observée et mise en évidence pour la première fois en 1911 [1] par Heike Kamerlingh Onnes sur le mercure. Dans les années qui suivirent et jusqu'aux années 1970, la supraconductivité a été démontrée d'autres composés métalliques purs ou alliages mais toujours avec des températures critiques très basses. Le maximum était observé pour le composé Nb_3Ge avec une température de transition égale à 23 K. Durant les années 1970, des oxydes ont été étudiés pour leurs propriétés électroniques. Certains d'entre eux présentaient des propriétés supraconductrices mais avec une température critique inférieure à 13 K [2].

En 1933, Meissner et Oschenfeld découvrent que, outre la résistance qui tombe à 0 K, les matériaux supraconducteurs expulsent le champ magnétique de leurs corps. Cet effet a lieu tant que le champ appliqué est inférieur à un champ critique H_c .

En 1935, Fritz et Heinz London [5] développèrent, en s'appuyant sur différentes observations, la première théorie phénoménologique satisfaisante de la supraconductivité, en ajoutant aux équations de Maxwell de l'électromagnétisme des équations constitutives prenant en compte les résultats expérimentaux concernant la résistance nulle et l'effet Meissner. Ils montrent ainsi que le champ magnétique ne pénètre qu'à la surface du supraconducteur où il décroît exponentiellement sur une distance λ_L dite longueur de pénétration de London [3-4].

En 1950, Lev Landau et Vitali Ginzburg proposent la première description phénoménologique de la supraconductivité [6] dans une publication qui restera inconnue en dehors de l'URSS pendant plusieurs années. Ils proposent une fonction d'onde unique décrivant l'état de l'ensemble des électrons cohérents d'un supraconducteur. Leur théorie a permis d'expliquer les sauts de chaleur spécifique à la transition supraconductrice et mis en évidence deux types de supraconducteurs selon l'énergie de la surface séparant le domaine supraconducteur de celui normal : les supraconducteurs de type I ont une énergie de surface positive et regroupent l'essentiel des supraconducteurs métalliques purs; les supraconducteurs de type II ont une énergie de surface négative et étaient en grande majorité des alliages intermétalliques avant la découverte des autres classes de supraconducteurs tels que les organiques, les fullerènes et les oxydes supraconducteurs.

Bardeen, Cooper et Schrieffer élaborèrent en 1957 un modèle théorique appelé modèle BCS. En traitant le cas d'un métal normal dans lequel existe une interaction effective attractive entre électrons dans le cadre de la théorie quantique à N corps, ils parvinrent à donner une description microscopique de l'état supraconducteur et à en déduire les propriétés

macroscopiques du matériau. Ils montrèrent ainsi que la supraconductivité était un nouvel état de la matière, créé par la condensation de paires d'électrons dans un même état quantique. Il existe alors une énergie minimale d'excitation du système, le gap, qui joue le rôle du paramètre d'ordre dans la transition de phase entre l'état métallique normal et l'état supraconducteur. Cette théorie fut rapidement validée, en particulier grâce aux travaux de Giaever (Fig. 1) sur l'effet tunnel dans les jonctions planes de types NIS (métal-isolant-supraconducteur) et SIS (supraconducteur-isolant-supraconducteur). Selon ce modèle, la

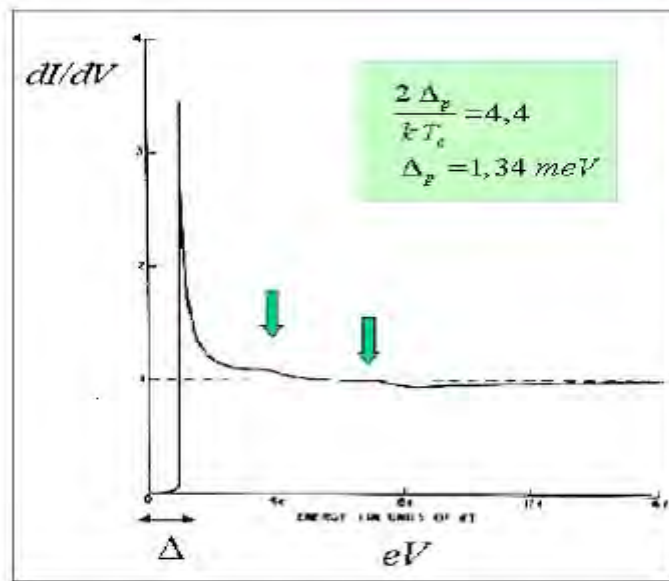


Fig. I.1 Mesure de la densité d'états du Plomb à 0.33 par la spectroscopie tunnel d'une jonction plane Pb/MgO/Mg. Les flèches indiquent la position des signatures de l'interaction électron- phonon.

température critique ne pouvait excéder 29K [7].

En 1957, A. A. Abrikosov propose une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II [8]. Abrikosov montre qu'en présence d'un champ magnétique, il est avantageux de créer une structure très divisée où phases normales et supraconductrices coexistent limitant l'énergie diamagnétique des courants d'écrantage. Cette théorie est inspirée du modèle de Ginzburg et Landau en partant du fait que l'énergie de surface est négative dans cette phase. On qualifie cet état de mixte. Cet état est bien contrôlé par des effets quantiques. Le supraconducteur de type II diffère du supraconducteur de type I par l'existence de cet état mixte dont la plus importante caractéristique est que le diamagnétisme n'y est pas parfait. **Quand on part de l'état supraconducteur à champ nul et que l'on augmente progressivement le champ, on passe par une première valeur critique H_{c1} au delà de laquelle le champ commence à pénétrer le matériau supraconducteur sous forme de vortex localisés au centre desquels on**

retrouve l'état normal. Si l'on continue à augmenter le champ, les vortex se multiplient et finissent par se regrouper et occuper tout l'espace en formant ce qui est appelé liquide de vortex. A partir de H_{c2} la supraconductivité disparaît à l'intérieur du matériau. Elle persiste en surface jusqu'à H_{c3} [2].

En 1959, V. L. Ginzburg montre que les champs critiques H_{c1} et H_{c2} sont modifiés si l'échantillon supraconducteur présente des inhomogénéités de structure. Dans certaines conditions, l'effet Meissner persiste à des champs magnétiques supérieurs aux champs critiques H_c ou H_{c1} [9].

En 1962 Bryan D. Josephson prédit un effet qui portera son nom, l'Effet Josephson [10]. Si un isolant, d'épaisseur 1 à 2 nanomètres, est placé entre deux supraconducteurs, il est possible que des paires d'électrons passent au travers de la barrière sans aucune résistance. Cet effet, qui est aussi un effet tunnel, illustre un phénomène quantique impossible dans des conditions d'expérimentation normales, en dehors des états de supraconduction. Tant que la densité du courant est inférieure à J_c , il n'y a pas de résistance produite par l'isolant. La proximité d'une ligne électrique diminue la valeur de J_c . La densité de courant circulant au travers de l'isolant reste inchangée tout en ayant une valeur supérieure à la nouvelle valeur de J_c . Dès lors, l'Effet Josephson est susceptible de disparaître du fait de l'apparition de la résistivité.

Une nouvelle classe de supraconducteurs est découverte en 1971, il s'agit de composés du type $M_xMo_6X_8$ [11] (où M est un métal ou une terre rare et X = S, Se ou Te) appartenant à la famille des chalcogénides. Ces matériaux, appelés *phases de Chevrel*, possèdent un champ critique B_{c2} élevé (maximum de 60 T avec $T_c = 15$ K pour $PbMo_6S_8$) et sont par conséquent intéressants pour la fabrication de supraconducteurs techniques (fils, bobines...). Cependant la réalisation de conducteurs à base de ces matériaux rencontre des difficultés.

En 1980 une transition supraconductrice est mesurée dans un matériau organique, le $[TMTSF]_2PF_6$, à une température $T_c = 1$ K [12]. La famille des supraconducteurs organiques s'agrandit rapidement, elle comporte deux types de matériaux, l'un avec une structure quasi-unidimensionnelle ($[TMTSF]_2X$) et l'autre quasi-bidimensionnelle ($[BEDT-TTF]_2X$). La température de transition la plus élevée est celle du $k-(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ avec une température critique de 12 K [13].

En 1986, Berdnitz et Muller découvrent la supraconductivité au dessus de 30 K dans un oxyde à base de lanthane, baryum et cuivre et remettent ainsi en question de nombreux concepts bien établis de la physique [14]. Cette découverte initie une nouvelle classe de matériaux, les supraconducteurs à haute température critique (SHTC). Un nombre très

important de travaux a été développé depuis, tant pour la recherche de nouveaux matériaux à plus haute température critique que pour la compréhension des mécanismes responsables de ces hautes T_c. La première famille de composés de formule $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (M=Ba, Sr, Ca, Na) présente des températures critiques de l'ordre de 20K à 40K.

Dès le début de 1987, Wu *et al* préparent un nouveau composé supraconducteur à 90 K en substituant au lanthane l'atome d'yttrium plus petit. Le matériau ayant pour formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ était le premier supraconducteur à une température supérieur à celle de l'azote liquide (77K) [15]. De grandes perspectives sur le plan des applications pratiques étaient ainsi ouvertes.

Une nouvelle étape fut franchie dans les premiers mois de 1988 par Maeda *et al*, qui découvrirent deux nouveaux composés supraconducteurs à 80 K et 110 K dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O. Ces deux composés font partie d'une famille ayant pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ avec $n=1$ (T_c = 10 à 20K), $n=2$ (T_c = 80K), $n=3$ (T_c = 110K) [16].

En 2001 est découverte la supraconductivité récente du diborure de magnésium MgB_2 . **Ce composé binaire avait été synthétisé par Virginia Russell et al. en 1953 [7].** Avec sa température critique de 39 K, le diborure de magnésium n'est pas un supraconducteur à haute température critique, mais, contrairement aux supraconducteurs les plus connus, MgB_2 , permet d'envisager la supraconductivité pas chère. De plus, les derniers résultats de recherche montrent que le matériau peut être désormais utilisé pratiquement.

En 2008, la supraconductivité est découverte dans les pnictides, composés à base de fer et en grande partie d'arsenic, des températures de transition pouvant atteindre 58 K [17].

Plus récemment, les recherches engagées dans ce domaine ont conduit à de nouvelles découvertes telle le composé cobalt hexahydraté $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (T_c ≈ 5 K) [18-19].

La Figure. I.2 montre les progrès réalisés sur les températures critiques depuis le début du siècle dernier.

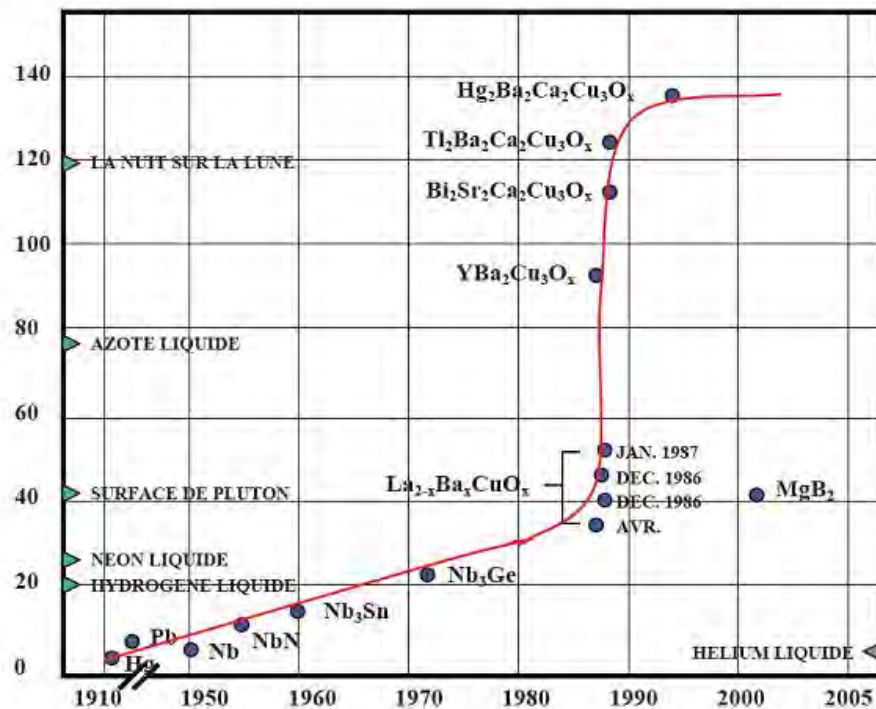


Fig. I.2. Evolution de la température critique entre 1911 et 2005.

I-2 Généralités sur les supraconducteurs

Les supraconducteurs ont deux caractéristiques principales : le **caractère diamagnétique du matériau** et **l'annulation de la résistivité du matériau** qui se manifestent en dessous de la température critique T_c propre à chaque matériau.

I-2-1 Résistivité nulle

En l'absence de champ magnétique externe, la résistance électrique d'un matériau supraconducteur s'annule en dessous de T_c . La phase supraconductrice est stable en dessous de T_c . La phase normale au dessus de T_c possède généralement les propriétés d'un métal ordinaire [20]. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de résistivité à $T=0$ K permet grâce à la valeur ρ_0 (résistivité résiduelle) une estimation de la qualité cristalline du matériau. La courbe de résistivité en fonction de la température comporte cinq zones caractéristiques (Figure. I.3) :

- i) $T < T_{c_offset}$ l'échantillon est entièrement dans l'état supraconducteur et donc $\rho(T)=0$;
- ii) $T = T_{c_offset}$ début de la transition résistive ($\rho(T) = 0$ ou 10% de la valeur à l'état normal avant la transition suivant les définitions) ;

- iii) $T_{c_offset} < T < T_{c_onset}$; L'échantillon est dans un état intermédiaire entre l'état supraconducteur et l'état normal ; On observe donc une largeur de transition $\Delta T = T_{c_onset} - T_{c_offset}$ qui peut caractériser la qualité de la connexion des grains ; Plus cette largeur est petite, plus le courant passe mieux entre les grains de l'échantillon ; la largeur de transition qualifie donc l'échantillon;
- iv) $T = T_{c_onset}$ disparition de la supraconductivité (température de début de la transition ou température correspondant à 90% de la valeur à l'état normal avant la transition suivant les définitions);
- v) $T > T_{c_onset}$ comportement métallique ou normal de l'échantillon (régime ohmique).

La largeur de transition ΔT est aussi sensible aux imperfections cristallines (impuretés, joint de grains, précipités...). Ainsi le pied de la transition (valeurs proches de T_{c_onset}) s'élargit en présence d'hétérogénéités.

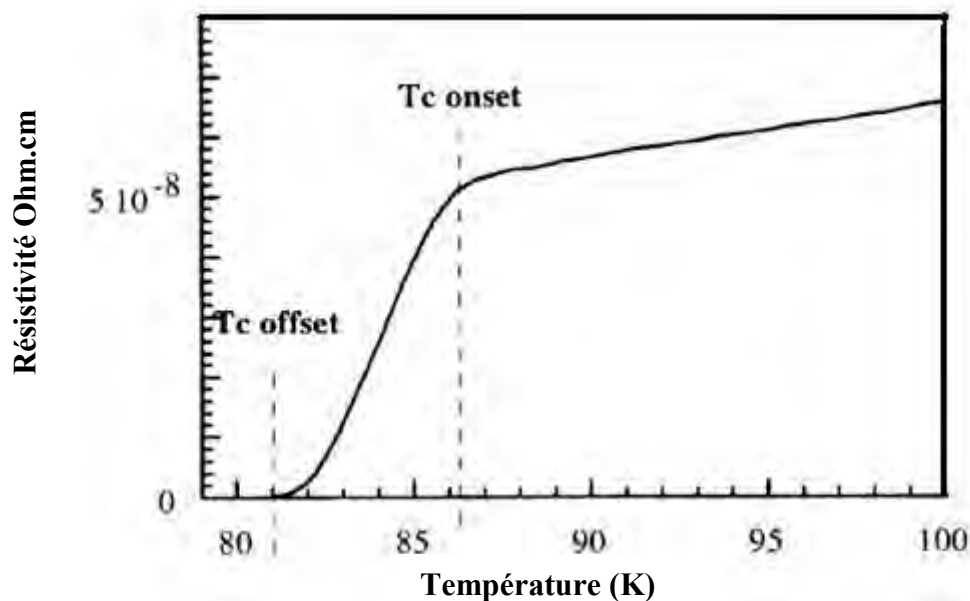


Fig. I.3. Variation de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur [21].

I-2-2 Effet Meissner et champs critiques (Diamagnétisme parfait)

On considère un échantillon supraconducteur dans l'état métallique soumis à un champ extérieur et à une température inférieure à la température de transition. On commence

pour refroidir le supraconducteur sous champ nul puis on applique le champ. Ce dernier reste nul à l'intérieur de l'échantillon. C'est l'effet Meissner. L'induction B dans le matériau est alors nulle, et la susceptibilité de la phase supraconductrice tend vers -1 . Dans ces conditions, le diamagnétisme est parfait. En effet, le milieu diamagnétique peut compenser totalement le flux appliqué. On appelle état Meissner cet état où :

$\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, donc $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$. (Fig. I.4.).

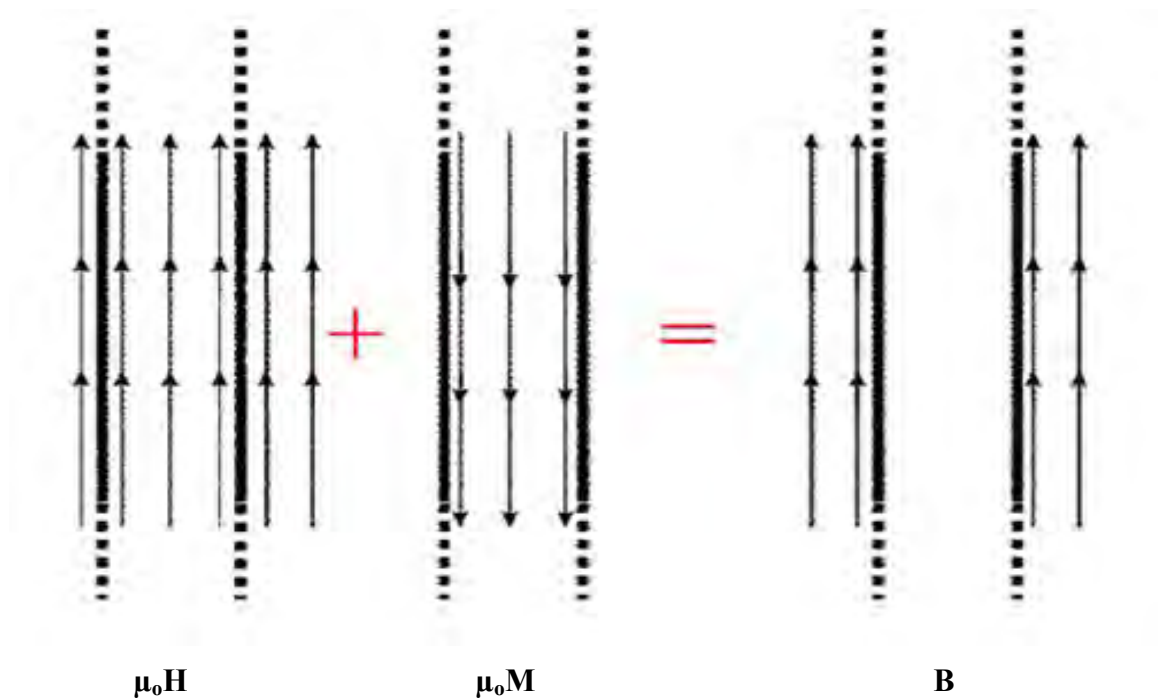


Fig.1.5 Illustration de l'équation constitutive $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$ dans le cas d'un supraconducteur plongé dans un champ magnétique externe de hauteur infini.

Au-delà de T_c , le matériau redevient normal et le champ magnétique pénètre l'échantillon (Fig. I.5.). L'expulsion du champ magnétique est aussi observée dans les conducteurs parfaits mais le phénomène est différent comme le montre la figure I.6. Le conducteur parfait expulse le champ lorsqu'il est appliqué après un refroidissement sans champ (Zero Field Cooled ou ZFC) mais, contrairement au supraconducteur, n'arrive pas à le faire après un refroidissement sous champ (Field Cooled ou FC).

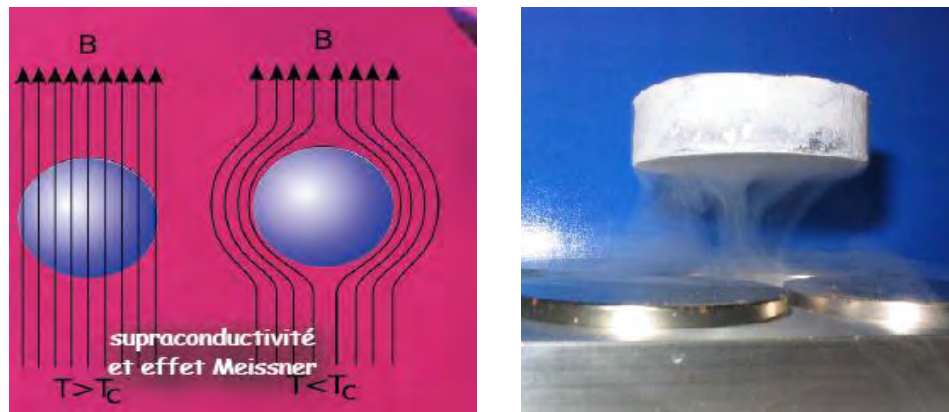


Fig. I.5. a) Effet Meissner dans une sphère supraconductrice refroidie dans un champ magnétique constant. Au passage de la température de transition. Les lignes d'induction B sont éjectées de la sphère. b): mise en évidence expérimentale.

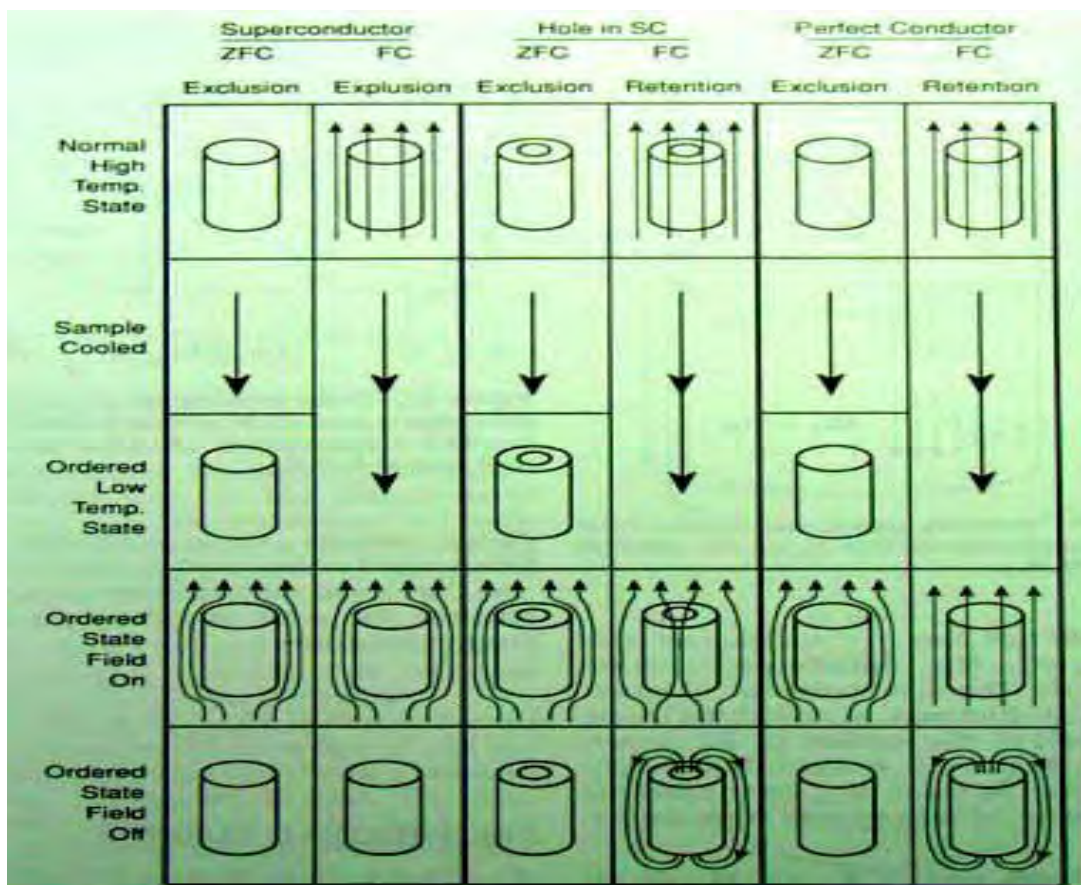


Fig. I.6. Comportement d'un conducteur parfait, d'un supraconducteur massif et d'un supraconducteur troué en présence et non d'un champ magnétique [22].

I-2-3 La théorie dite BCS

Les propriétés supraconductrices peuvent être expliquées par **la théorie dite BCS**, formulée par Bardeen, Cooper et Schrieffer [23]. D'après cette théorie, schématisée sur la figure I.7, le passage d'un électron déforme le réseau cristallin constitué d'ions positifs. Ceci crée une zone locale électriquement positive qui persiste compte tenu de la grande inertie des ions. Cette zone attire un autre électron qui se trouve apparié indirectement au précédent. L'ensemble se nomme « paire de Cooper ».

Ces paires forment des bosons qui peuvent être en grand nombre dans le même état d'énergie, correspondant à l'énergie la plus basse. Par conséquent elles ne peuvent pas dissiper d'énergie et se déplacent sans résistance. Un courant électrique peut donc circuler presque indéfiniment dans le matériau.

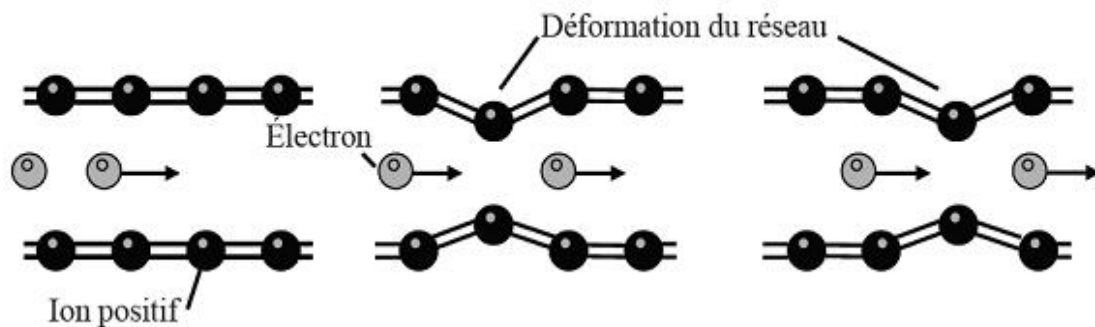


Fig. I.7. Réarrangement des atomes dans un supraconducteur

I-2-4 Théorie Ginzburg–Landau

La théorie développée par GINZBURG et LANDAU (GL) en 1950 [6] introduit un paramètre d'ordre complexe $\Psi(\mathbf{r})$ caractérisant la supraconductivité dans le cadre général de la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre. La signification physique de ce paramètre est que $n_s(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2$, appelé densité superfluide, est proportionnel à la densité d'électrons supraconducteurs (i.e. d'électrons constituant des paires de Cooper).

La théorie GL repose sur le développement de la densité d'énergie libre f en fonction de Ψ , dont on suppose les variations suffisamment lentes dans l'espace. En l'absence de champ magnétique et l'homogénéité, la densité d'énergie libre peut être approximée par :

$$f = f_{n0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi|^4$$

où f_{n0} représente l'énergie libre de l'état normal, et α et β sont deux constantes qui dépendent du matériau. Elles peuvent être des fonctions de la position dans l'échantillon, de sorte que les propriétés d'ancrage et les effets de proximité peuvent y être incorporés.

Le développement n'est rigoureusement valable que pour $|\Psi| \rightarrow 0$, donc près de T_c , et n'a donc de sens que pour $\beta > 0$ pour dans la limite Ψ petit. Lorsque α est positive, le minimum d'énergie est atteint pour $|\Psi(r)|^2 = 0$. C'est l'état normal ($T > T_c$). Dans le cas opposé, l'énergie est minimisée par $|\Psi(r)|^2 = -\alpha/\beta$ ($T < T_c$). α varie en fonction de la température comme $-\left(1 - \left(T/T_c\right)\right)$.

Le gain d'énergie de l'état supraconducteur permet de définir le champ critique thermodynamique H_c .

$$f_n - f_{n0} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -H_c^2 / 8\pi$$

Cette expression s'appuie sur le fait que la réduction de l'énergie du système par l'apparition de super-électrons ne suffit pas à décrire le comportement du supraconducteur en présence de champ magnétique. Si tel était le cas, le champ pénétrerait régulièrement l'échantillon (en négligeant les effets géométriques) jusqu'à H_c . Au contraire, le système s'oppose à la pénétration du champ, d'où la nécessité d'ajouter un terme d'énergie interfaciale, qui dépend du gradient et de l'amplitude du paramètre d'ordre :

$$\frac{1}{2} m^* \left| i\hbar \nabla + e^* A \psi \right|^2$$

m^* représente la masse effective d'une particule chargée, en l'occurrence une paire d'électrons, et sa valeur habituelle est deux fois la masse d'un électron, la valeur de e^* est fixée par la quantification du flux à deux fois la charge électronique, comme ce sera établi par la suite.

En développant le paramètre d'ordre en module et phase, ce terme s'écrit comme la

somme d'une énergie de gradient d'amplitude : $\frac{1}{2} m^* \hbar^2 (\nabla |\psi|^2)$

et de l'énergie cinétique d'une paire d'électrons : $\frac{1}{2} m^* (\hbar \nabla \varphi + e^* A)^2 \psi^2$

$$P = \hbar \nabla \varphi = m^* v - e^* A$$

Dans laquelle le moment cinétique ne dépend pas de la jauge. Enfin, en présence d'un champ magnétique ($\mathbf{b} = \nabla \times \mathbf{A}$), on ajoute le terme d'énergie magnétique, et l'énergie libre s'écrit:

$$f = f_{n0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi|^4 + \frac{1}{2} m^* |\hbar \nabla + e^* \mathbf{A} \psi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0}$$

En présence d'un champ magnétique extérieur \mathbf{B}_0 , l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique si son enthalpie G : $G = \int dr^3 \left(f - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{b} \cdot \mathbf{B}_0 \right)$ est minimale. Un calcul variationnel par rapport à Ψ et \mathbf{A} conduit à deux équations différentielles : L'une définissant la densité de courant locale [24] ; L'autre contenant les paramètres du matériau [8].

Le calcul rend nécessaire l'ajout d'une condition limite. Elle permet de spécifier qu'aucun courant ne sort de l'échantillon lorsqu'il est plongé dans un milieu isolant

$$\left(\hbar \nabla + e^* \mathbf{A} \right) \psi \Big|_n = 0$$

Il est important de remarquer que cette condition impose indirectement que les singularités du paramètre d'ordre, et donc les lignes de vortex, sortent de l'échantillon perpendiculairement à la surface. L'équation permet de mettre en évidence la quantification du flux à l'intérieur d'un supraconducteur; le calcul de son intégrale de contour le long d'un chemin fermé où $\mathbf{j}=0$ (loin d'une singularité) montre que le flux à l'intérieur de cette boucle est un multiple de $\Phi_0 = \hbar/e^* \approx 2.10^{-15} \text{ Wb}$ [25].

I-3 Supraconducteurs de type I et II

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

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

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

I-3-1 Les supraconducteurs de type I

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

donc parfaitement diamagnétique c'est-à-dire qu'il acquiert une susceptibilité magnétique négative (effet Meissner). La plupart des supraconducteurs conventionnels se comportent de cette façon [26].

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

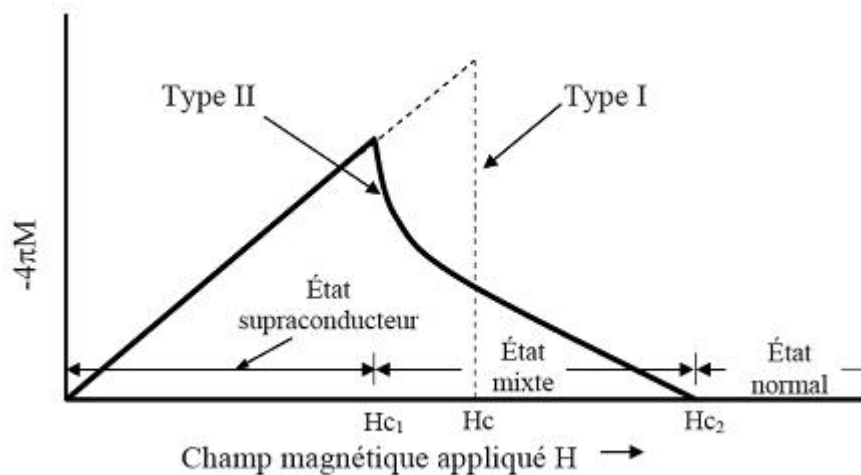


Fig. I.8. Courbes d'aimantation en fonction du champ pour les supraconducteurs de type I (pointillé) et de type II (continu).

I-3-2 Les supraconducteurs de type II

La courbe d'aimantation de ces matériaux est présentée dans la figure I.8 en même temps que celle des supraconducteurs de type I. On y distingue deux valeurs de seuil pour le champ magnétique, appelées champs critiques $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$. En dessous de $H_{c1}(T)$, l'échantillon est totalement supraconducteur : le flux magnétique n'y pénètre pas. Pour un champ intermédiaire ($H_{c1} < H < H_{c2}$), il présente une structure magnétique microscopique constituée de régions supraconductrices et de régions cylindriques normales, appelées vortex, dans lesquelles un quantum de flux pénètre. C'est l'état mixte (Fig. I.10). Quand le champ est plus grand que $H_{c2}(T)$, l'échantillon revient dans l'état normal, dans lequel il est traversé dans sa totalité par le flux magnétique.

Un vortex est un tube de flux magnétique constitué d'un cœur de rayon ξ contenant des électrons "normaux", autour duquel circulent, sur un rayon λ , des courants supraconducteurs qui écrantent le champ magnétique appliqué. Dans le cas d'un film épais et

d'une excitation magnétique appliquée selon l'axe Oz, le champ magnétique et la densité de courant d'écrantage engendrée par une ligne de flux varient radialement.

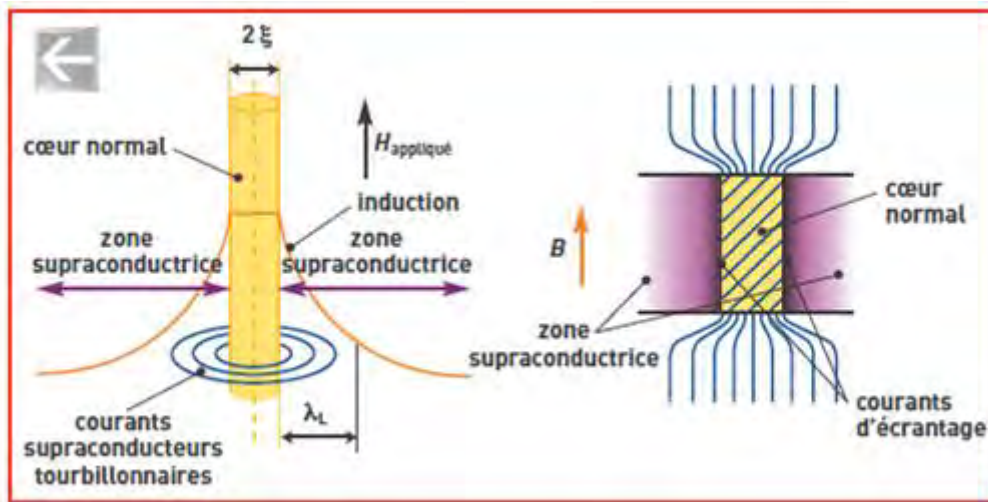


Fig. I.9. Schéma d'un vortex mettant en évidence la longueur de cohérence et la profondeur de pénétration.

Les vortex se repoussent entre eux sous l'action répulsive des forces de Lorentz et c'est la pression magnétique qui les fait rentrer. Abrikosov a montré qu'ils formaient un réseau triangulaire [27]. Les vortex peuvent se déplacer sous l'effet des forces de Lorentz en dissipant de l'énergie. Cependant, les défauts et impuretés présents dans le matériau peuvent bloquer ce mouvement, provoquant l'ancrage des vortex. Le déplacement des vortex est un phénomène thermiquement activé [20].

Le réseau de vortex a tendance à se resserrer quand H_a augmente. Ce qui accroît l'interpénétration des vortex pour finalement créer un champ magnétique $H_a \gg H_{c2}$. L'arrangement des vortex peut être révélé par des méthodes de décoration (dépôt d'une fine ferromagnétique), par diffraction neutronique ou par déflexion d'électrons cohérents [28].

Les champs magnétiques H_{c2} sont généralement supérieurs au champ critique H_c d'un supraconducteur de type I de plus de deux ordres de grandeur. La figure I.10 montre les mesures de champs critiques H_{c2} de quelques matériaux supraconducteurs. Les valeurs des champs critiques H_{c2} peuvent atteindre presque 50 T.

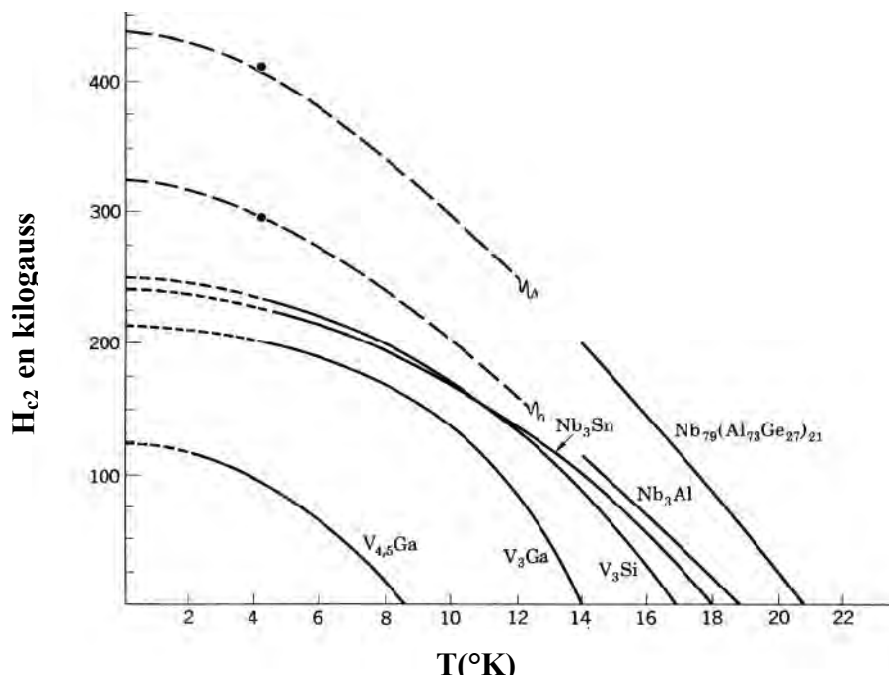


Fig .I.10 Champ magnétique critique supérieur en fonction de la température de quelques supraconducteurs de type II [29].

I-3-3 Les longueurs caractéristiques

Deux longueurs caractérisent un supraconducteur : la profondeur de pénétration du champ magnétique λ et la longueur de cohérence ξ . La première provient du fait que, pour annuler l'induction magnétique B à l'intérieur d'un supraconducteur, il se produit des courants superfluides en surface. Ces courants circulent sur une épaisseur λ appelée longueur ou profondeur de pénétration du champ magnétique. Cette longueur a des valeurs comprises entre quelques nanomètres et le micron suivant les matériaux. La longueur de cohérence ξ , est la distance sur laquelle peuvent varier les paires de Cooper. Elle a une valeur comprise entre une fraction de nm à quelques centaines de nm. Lorsque le supraconducteur est de type I, majorité des métaux simple, on a $\xi > \lambda$. Dans le cas d'un supraconducteur de type II on a $\xi < \lambda$ [27].

I-4 Le réseau de vortex

I-4-1 Le réseau d'Abrikosov

Les premières vérifications expérimentales de l'existence du réseau de vortex sont dues à Gibier *et al* par diffraction de neutrons aux petits angles sur du niobium. Cette technique permet également de visualiser la symétrie du réseau de vortex (Fig. I.12).

Egalement pionniers en la matière, Essman et Trauble ont mis en évidence un réseau triangulaire par décoration sur du Niobium.

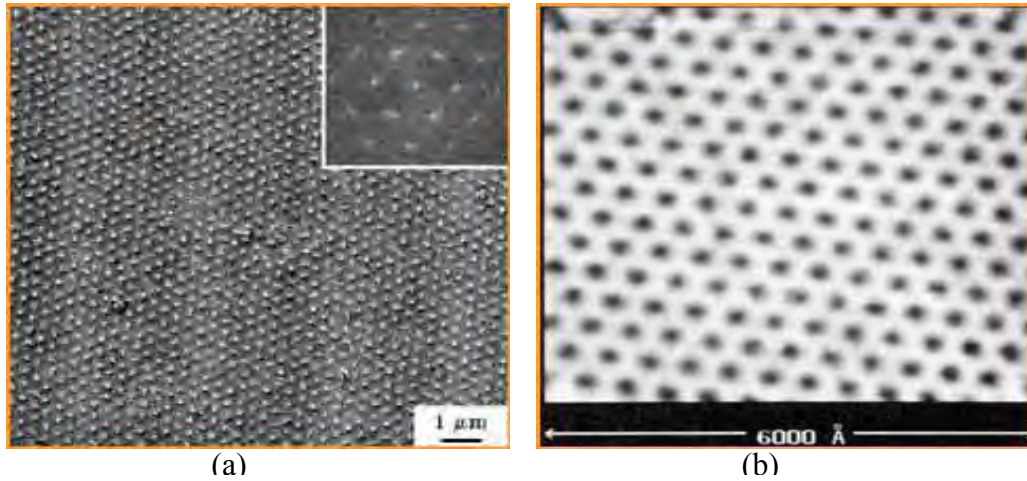


Fig. I.11 Réseau d'Abrikosov des vortex pour un supraconducteur classique de type II. [30].

La figure 11(a) témoigne d'une distance intervortex constante :

$$|a_0| \approx 1.075 \left(\frac{\phi_0}{B_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Les pics de Bragg attestent de l'ordre du réseau à longue portée. Le champ critique B_{c2} peut ainsi se définir comme le champ pour lequel les cœurs de vortex se recouvrent ($a_0 \approx 2\xi$)

soit : $B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} = \sqrt{2}\kappa B_c$

Quand le réseau est suffisamment dense et que la distance d séparant deux vortex devient inférieure à ξ , les longueurs de pénétration associées à chaque vortex se recouvrent (Fig. I.9). Le champ magnétique en un point du réseau correspond à la somme des champs magnétiques des différents voisins, le potentiel en champ magnétique du réseau est alors lissé.

Lorsque le champ magnétique appliqué approche B_{c2} ($x^2 \approx f_0/B$) la densité de vortex devient si élevée que les cœurs commencent à se recouvrir. La supraconductivité disparaît lorsque les cœurs se recouvrent totalement et que $H = B_{c2}$.

I-4-2 L'anisotropie des vortex

L'anisotropie joue un rôle très important dans les SHTC. En particulier, la forme des vortex qui dépend de la direction le long de laquelle on applique le champ magnétique [31]. Dans le cas d'une symétrie axiale les directions a et b sont équivalentes. L'électron ou le trou d'un supraconducteur anisotrope ont une masse effective m^* qui dépend de la direction. Les valeurs principales m_a , m_b , m_c , correspondent aux trois directions a, b et c du cristal. La théorie de Ginzburg-Landau (GL) nous donne les expressions de la longueur de cohérence et de la longueur de pénétration:

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2} m^* |a|$$

$$\lambda^2 = m^* \frac{1}{\mu} e^{*2} |\phi_\infty|^2$$

Les deux facteurs a et Φ_∞ de la théorie de GL dépendent de la température. Puisque l'anisotropie vient de la masse effective, on peut écrire pour les trois directions:

$$\xi_a \sqrt{m_a} = \xi_b \sqrt{m_b} = \xi_c \sqrt{m_c}$$

$$\lambda_a \frac{1}{\sqrt{m_a}} = \lambda_b \frac{1}{\sqrt{m_b}} = \lambda_c \frac{1}{\sqrt{m_c}}$$

En multipliant ces expressions ensembles, terme par terme, nous obtenons :

$$\lambda_a \xi_a = \lambda_b \xi_b = \lambda_c \xi_c$$

Cette équation caractérise les supraconducteurs anisotropes. Plusieurs supraconducteurs, tels que les cuprates, ont une symétrie axiale dans le plan ($m_a = m_b = m_{ab}$) et une direction axiale (m_c). On définit le ratio Γ par:

$$\Gamma = \frac{m_c}{m_{ab}}$$

Les valeurs de Γ rapportées dans la littérature montrent le degré d'anisotropie de chaque matériau. Les valeurs suivantes sont rapportées:

$$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} : \Gamma \geq 29 ;$$

$$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 : \Gamma \geq 3000 ;$$

$$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 : \Gamma \geq 10^5 .$$

I-4-3 Densité de courant critique

La densité de courant critique correspond à la valeur maximale au delà de laquelle un champ électrique apparaît.

Pour les supraconducteurs de type I, [32] la répartition du courant n'est pas homogène. Le courant de transport circule uniquement à la surface, dans l'épaisseur de pénétration de London.

Pour les supraconducteurs de type II la densité de courant critique est fortement dépendante de l'induction B donc de la présence de vortex dans la structure du matériau. Pour une induction transverse, dans l'état mixte, un supraconducteur idéal présente une densité de courant nulle. Le courant de transport réagit avec les vortex et ceux-ci se déplacent lorsque la force créée de Lorentz ($\sim J_c B$) est supérieure aux forces d'ancrage (ou de pinning), entraînant une dissipation dans le matériau. Lorsque la densité de courant dépasse une valeur critique J_c les vortex sont arrachés. C'est le régime de flux-flow. Libérés, les vortex se déplacent. Un champ électrique est créé, proportionnel à $J - J_c$. Dans le régime de flux flow une résistivité dépendante de l'induction magnétique apparaît et elle est noté : $\rho_{flow} \approx \rho_n \frac{B_n}{B_{c2}}$

Pour obtenir des grandes densités de courant critique les vortex doivent être solidement ancrés dans le matériau ou au moins quelques uns d'entre eux.

La courbe expérimentale $E(J)$ représentée en figure I.12 donne une image classique d'un comportement de supraconducteur SHTC. Sur cette courbe, on peut distinguer trois régimes de dépendance de la valeur de J_c . Ces régimes se différencient par un comportement

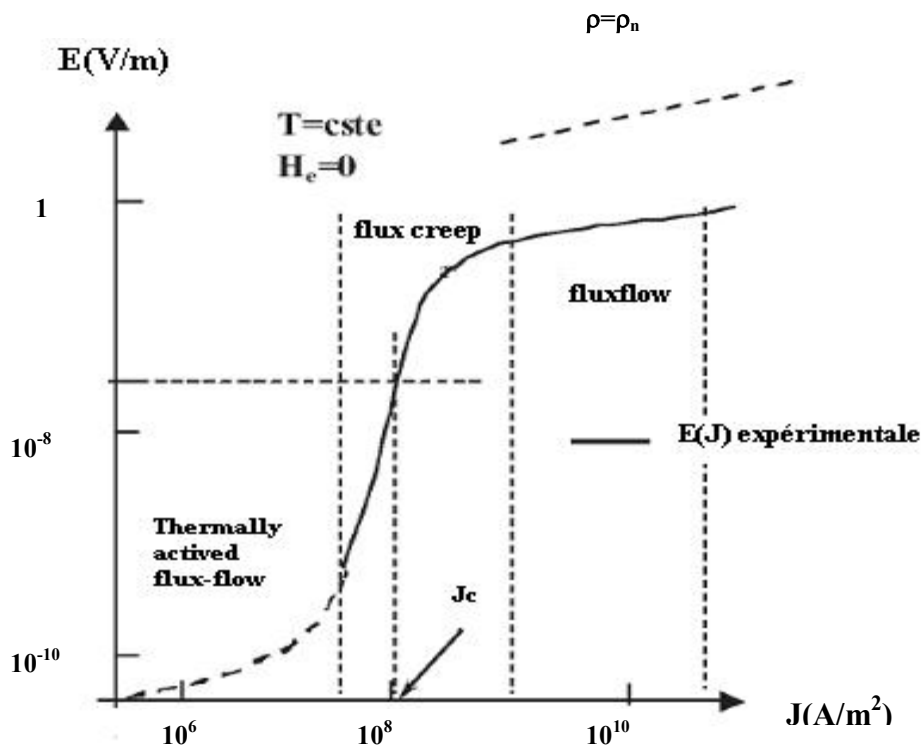


Fig. I.12. Les différents régimes de la dépendance du champ électrique en fonction de la densité de courant.

magnétique du supraconducteur différent qui est fonction de la force de Lorentz et donc du courant appliqué :

Un premier régime appelé **flux-flow** pour des courants supérieurs au courant critique où la force de Lorentz est très supérieure aux forces d'ancrages des vortex, laissant ainsi les vortex se déplacer librement dans la même direction dans un mouvement collectif ; La résistivité de ce régime est linéaire en B ; Ce régime est le plus dissipatif ; Des mesures plus récentes ont montré que le bruit de flux-flow était dû aux turbulences du courant superficiel qui se répercutent dans le courant de volume ;

Un second régime situé autour du courant critique, appelé **flux-creep** ; La densité de vortex est assez forte ; Des vortex interagissent entre eux ; Si l'un d'eux se décroche (Force de Lorentz plus la probabilité de saut), par interaction d'autres vortex vont se déplacer ; On va donc observer des déplacements de vortex par "paquets" ;

Un dernier régime, très controversé (en pointillé sur la figure I.12), pour de faibles courants appelé **TAFF (thermally activated flux-flow)** où les vortex sauteraient en moyenne tous dans la même direction d'un point d'ancrage à un autre de manière désordonnée. Ce régime n'est pas encore bien défini et dépend de la température (à basse température, le réseau de vortex serait "gelé" et il n'y aurait donc plus aucune dissipation). Les pertes en régime TAFF sont totalement **négligeables devant les pertes en régime de flux-creep.**

Kim et Anderson donnent l'expression suivante pour le champ électrique causé par ce mouvement thermiquement activé :

$$E(J) \approx 2\rho_{jc} J_c e^{-\frac{U_c}{K_B T}} \sinh\left(\frac{JU_c}{JK_B T}\right) \quad [33]$$

avec : **$J_c(H)$, la densité de courant critique à $T=0$;**

$\rho_{jc}(H, T)$, la résistivité à $J=J_c$;

$J \ll J_{c,K_B T/U_c}$ correspond à la zone du flux flow thermiquement activé (TAFF) à résistivité linéaire :

$$\rho \approx \rho_{jc} e^{-\frac{U_c}{K_B T}}$$

$J \approx J_c$ ou région de flux creep est caractérisée par une résistivité fortement non linéaire :

$$\rho \approx \rho_{jc} e^{-\frac{U_c}{K_B T}} \cosh\left(\frac{JU_c}{J_c K_B T}\right)$$

Lorsqu'on a $J \gg J_c$ le concept d'activation thermique au-dessus d'une barrière de potentiel n'est plus pertinent. C'est le régime de flux flow libre et $\rho = \rho_{ff}$: la résistivité est à nouveau linéaire.

Dans les supraconducteurs conventionnels, si le courant est légèrement plus faible que le courant critique et si la température est suffisamment élevée, les fluctuations thermiques peuvent faire bouger les vortex. C'est le régime de rampement. La résistivité n'est pas ohmique et elle est sensible à la température [31].

I-4-4 Influence des inhomogénéités et défauts

Si le supraconducteur comporte des inhomogénéités et/ou des défauts, le champ y pénètre plus difficilement : les inhomogénéités retiennent les tubes de flux et un phénomène d'hystérésis dans la courbe de magnétisation M en fonction de H est observable. Le courant de déplacement des vortex s'établissant avec du retard, le courant critique est supérieur au cas idéal. Dans un supraconducteur idéal, tout courant, même faible, créera de la dissipation car rien ne retient le mouvement des vortex. Si à cause des inhomogénéités ou des défauts, les vortex ont du mal à se déplacer, le courant s'écoulera sans faire bouger les vortex si et seulement si la force exercée sur eux par le courant est inférieure à la force d'ancrage. La dissipation n'apparaît que lorsque la force exercée par le courant sur les vortex est supérieure à la force d'ancrage. Il existe un courant critique maximum appelé courant critique de désappariement correspondant au courant nécessaire pour casser les paires de Cooper et donc la supraconductivité.

I-5 Chaleur spécifique électronique

L'analyse de la contribution électronique à la chaleur spécifique dans Y123 a permis d'extraire le coefficient de chaleur spécifique $\gamma(T)$ ($\gamma=C_p/T$) et des grandeurs thermodynamiques fondamentales comme l'entropie et l'énergie de condensation supraconductrice [34]. L'étude de la variation de la chaleur spécifique électronique (C_e) [35] des supraconducteurs en fonction de la température révèle une discontinuité (ΔC) à la transition de l'état normal à l'état supraconducteur comme le montre la figure I.14 Cette transition est par conséquent du second ordre, sans chaleur latente. Dans l'état normal, la contribution électronique à la chaleur spécifique suit une loi classique proportionnelle à T . En revanche dans l'état supraconducteur, la discontinuité est observée à T_c lors de leur condensation en paires de Cooper. Celle-ci est caractéristique de l'excitation des électrons au

dessus d'une barrière d'énergie ΔE , qui s'accompagne d'une baisse d'entropie du système correspondant au fait que l'état supraconducteur est plus ordonné [9].

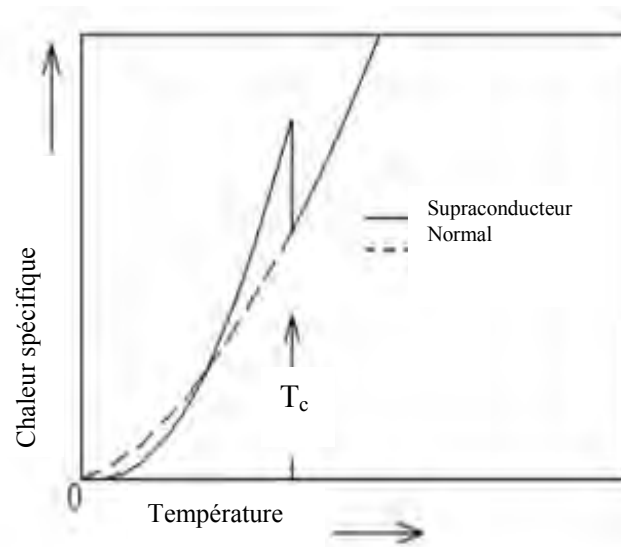


Fig. I.13. Chaleur spécifique dans l'état normal et supraconducteur [36].

Chapitre II

II-1 Généralités sur les propriétés structurales des SHTC

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

L'élément de base commun à tous les SHTC est la présence de plans cuivre oxygène CuO_2 . Ces plans expliquent l'appellation de cuprates donnée souvent à ces composés. De part et d'autre de ces plans, se trouvent des plans dits réservoirs contenant des cations dont la nature varie d'un composé à l'autre : Y^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{+2} , Sr^{+2} [37]. La maille élémentaire des cuprates est en effet un empilement de blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui même centré dans une maille cubique. Le plan CuO_2 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. Cependant, à cause de longueurs de liaison différentes, on observe régulièrement une distorsion orthorhombique. Trois caractéristiques sont communes à tous les cuprates supraconducteurs :

- i) Le transport électronique s'effectue préférentiellement dans les plans CuO_2 ;
- ii) Ces plans CuO_2 sont alternés avec d'autres couches qui contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) de ces plans conducteurs ; En modifiant la composition chimique de ces couches intermédiaires (réservoirs de charge), on modifie la concentration des porteurs de charge des plans CuO_2 ;
- iii) Cette opération (dite dopage) permet de modifier le caractère plus ou moins isolant ou métallique du composé [38].

Les cuprates supraconducteurs sont classifiés selon le nombre de plans CuO_2 par maille et le caractère spécifique des couches intermédiaires :

- Les composés $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) font partie du groupe '2-1-4' ; Ils sont considérés comme prototype car leur structure est simple : 2 couches de CuO_2 par unité cristallographique mises en « sandwich » entre les couches LaO ; le dopage peut conduire à des T_c de 45 K ;

- Les composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$ et Nd) [39] sont du groupe ayant pour appellation le symbole de l'atome R suivi de 123 (exemple Y123 pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) : Ils comportent deux couches de CuO_2 par maille, alternées par des éléments de terre rare, des couches BaO et des chaînes CuO ; Ils peuvent atteindre une T_c de 94 K ;

- Les composés $(\text{Bi}, \text{Tl}, \text{Hg}) \text{mM}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ avec $\text{M} = \text{Ba}$ ou Sr , $m = 1$ ou 2 et $n = 1, 2$ ou 3 ont les plus fortes valeurs de T_c pouvant atteindre 130 K ; Leur élaboration exige un contrôle stœchiométrique des cinq éléments, chacun ayant des caractéristiques chimiques différentes ; On y distingue les groupes '2201' (1 plan CuO_2), '2212' avec 2 plans CuO_2 et '2223' avec 3 plans CuO_2 ; Les réservoirs de charge de ces composés sont des couches BiO , TlO ou HgO ; Ce sont des systèmes dopés en trous ;

- Une famille de cuprates dopée en électrons est $\text{R}_{2-x}\text{CeCuO}_{4+\delta}$ avec $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ et Pr avec un maximum de T_c vers 25 K et une maille cristallographique contenant deux plans CuO_2 .

Par ailleurs, les oxydes supraconducteurs, dans l'état polycristallin, sont composés de grains accolés entre eux par des joints de grains. Ces derniers peuvent constituer à leur interface une barrière au passage du courant, en particulier le long de la direction c où leur épaisseur est plus grande que la longueur de cohérence [40].

Les SHTC ont un caractère bidimensionnel très anisotrope.

II-2 La structure cristalline des composés à base de bismuth

La figure II.1 montre les structures des trois composés à base de bismuth communément appelés BSCCO et ayant pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$. La stœchiométrie en oxygène δ joue un rôle fondamental sur les propriétés supraconductrices [41-44] et elle est difficile de maîtriser. Les phases obtenues par les méthodes de synthèse standard sont au nombre de trois :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{b+\delta}$ ($n=1$) ;
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{g+\delta}$ ($n=2$) ;
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($n=3$).

Ces phases sont de symétrie orthorhombique. La structure cristallographique de ces oxydes est basée sur l'intercroissance de quadruple feuillets de type NaCl , $\text{SrO}/\text{BiO}/\text{BiO}/\text{SrO}$ avec soit un feuillet CuO de type pérovskite pour le Bi2201, soit des feuillets $\text{CuO}/\text{Ca}/\text{CuO}$ ou $\text{CuO}/\text{Ca}/\text{CuO}/\text{Ca}/\text{CuO}$ de type pérovskite pour Bi2212 et Bi2223 respectivement.

Les paramètres cristallins de la maille élémentaires de la phase Bi2201 sont :

$a = 5.36 \text{ \AA}$; $b = 5.37 \text{ \AA}$; $c = 24.62 \text{ \AA}$ [45-46] ;

La maille comporte une couche simple pérovskite formée d'octaèdres CuO_6 [47].

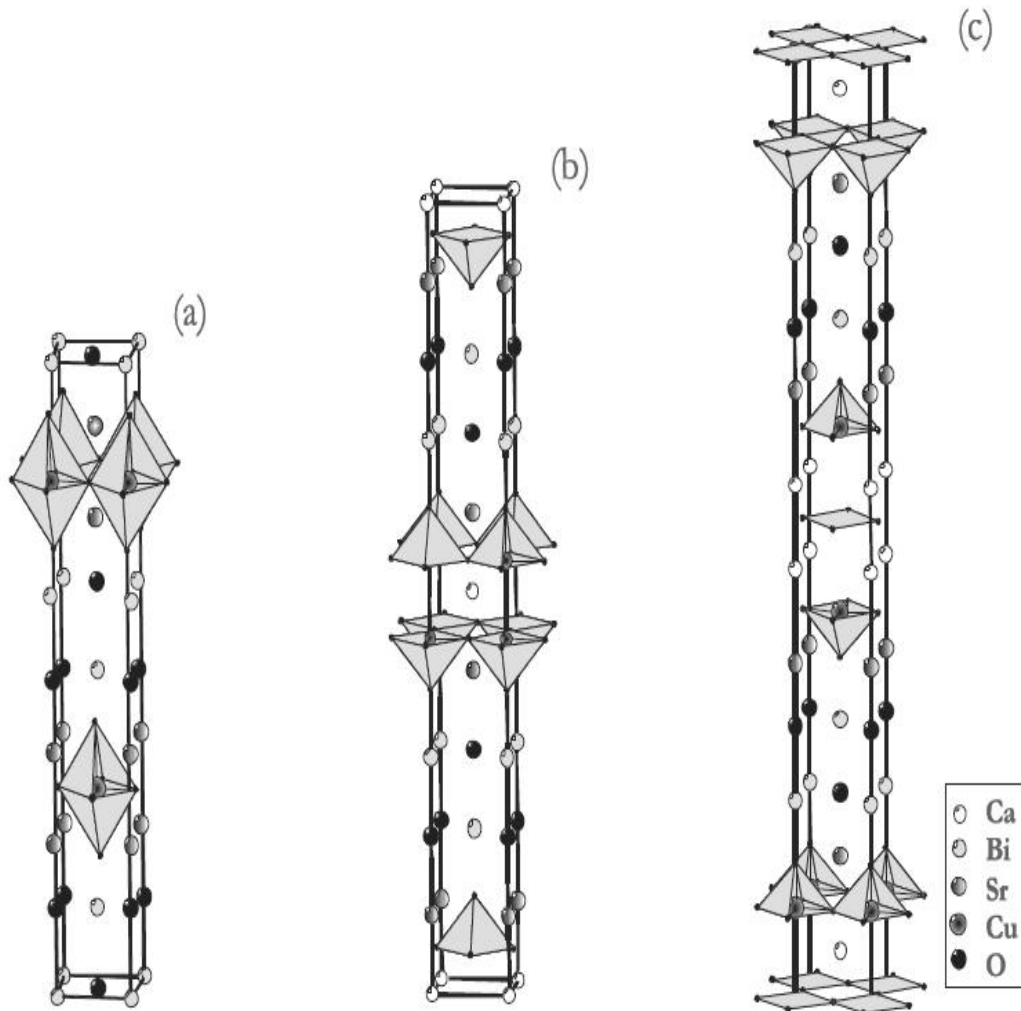


Fig. II.1. Structure cristalline des phases (a) Bi2201, (b) Bi2212 et (c) Bi2223.

La phase Bi2212 possède une structure pseudo-tétragonale avec des paramètres de maille élémentaire $a \sim 5.395 \text{ \AA}$, $c = 30.65 \text{ \AA}$ [48]. Cette structure comporte des feuillets de pyramides CuO_5 séparés par un plan calcium. Les paramètres de maille peuvent varier légèrement selon les substitutions cationiques et la teneur en oxygène [49]. Avec un excès d'oxygène, les charges électroniques dans la maille de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sont disposées comme suit : $2\text{Bi}^{3+} + 1\text{Ca}^{2+} + 2\text{Sr}^{2+} + 2\text{Cu}^{3+} + 9\text{O}^{2-}$ [50].

Les paramètres de la maille élémentaire de la phase Bi2223 sont :

$a = b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 37 \text{ \AA}$.

La structure contient un plan carré CuO_4 encadré par deux plans calcium et deux couches de pyramides CuO_5 .

II-3 Structure modulée

La modulation de structure est très caractéristique de la phase Bi2212. Une structure modulée se caractérise tout d'abord par des clichés de diffraction électronique particuliers : aux taches principales du réseau de base, s'ajoutent des satellites de plus faible intensité. L'intensité des taches satellites décroît suivant une direction particulière appelée direction de modulation. Deux types de sites de modulation (positions atomiques et taux d'occupation) sont susceptibles d'un point de vue structural, de générer ces satellites :

a - modulation dite de déplacement : elle consiste en un déplacement périodique d'un ou plusieurs atomes à partir des positions atomiques de la structure de base ;

b - modulation dite de substitution où les positions atomiques sont occupées avec une probabilité périodique ; Une structure modulée se décrit par donc comme une déformation périodique de la structure de base.

Cette périodicité ne correspond pas à celle de la structure de base, la modulation est dite incommensurable. La modulation est définie par un vecteur q^* dans le réseau réciproque (a^* , b^* , c^*) : $q = q_1 a^* + q_2 b^* + q_3 c^*$.

Dans le cas des composés à base de bismuth, on observe en plus une modulation incommensurable de type à la fois de déplacement et de la modulation du taux d'occupation des sites [51]. Le vecteur de modulation dépend de l'état de dopage du matériau [52]. Pour Bi2212, $q_1 = 0$ et $q_3 = 1$ et seule la composante q_2 est irrationnelle : $q \approx 0,21b^* + c^*$. L'origine de cette modulation est encore mal connue. Plusieurs hypothèses sont émises : effet du cuivre, effet de la paire solitaire $6s^2$ de BiIII, oxygènes supplémentaires dans les couches BiO ou une distorsion structurale (Fig. II.2).

Les fautes d'empilement dues à l'inter croissance de demi-cellule Bi2212 dans Bi2223 ont été observées par microscopie électronique à transmission (Transmission Electronic Microscopy ou TEM en anglais). Ces phénomènes sont représentés dans les figures II.3 et II.4 [53]. L'inter croissance de Bi2212 peut briser le courant supraconducteur suivant l'axe c et affaiblir le piégeage des vortex dans la structure Bi2223. La phase Bi2212 reste la plus prometteuse de la famille BSCCO en raison de certaines propriétés [54]:

- 1-Une faible concentration des liens faibles ;
- 2-Une densité élevée permettant d'obtenir facilement la phase liquide ;
- 3-Une grande stabilité en ce qui concerne la température et la composition chimique ;

- 4-Stabilité chimique de la phase ;
- 5-Absence d'éléments toxiques ;
- 6-Température critique supérieure à celle du point d'ébullition de l'azote liquide.

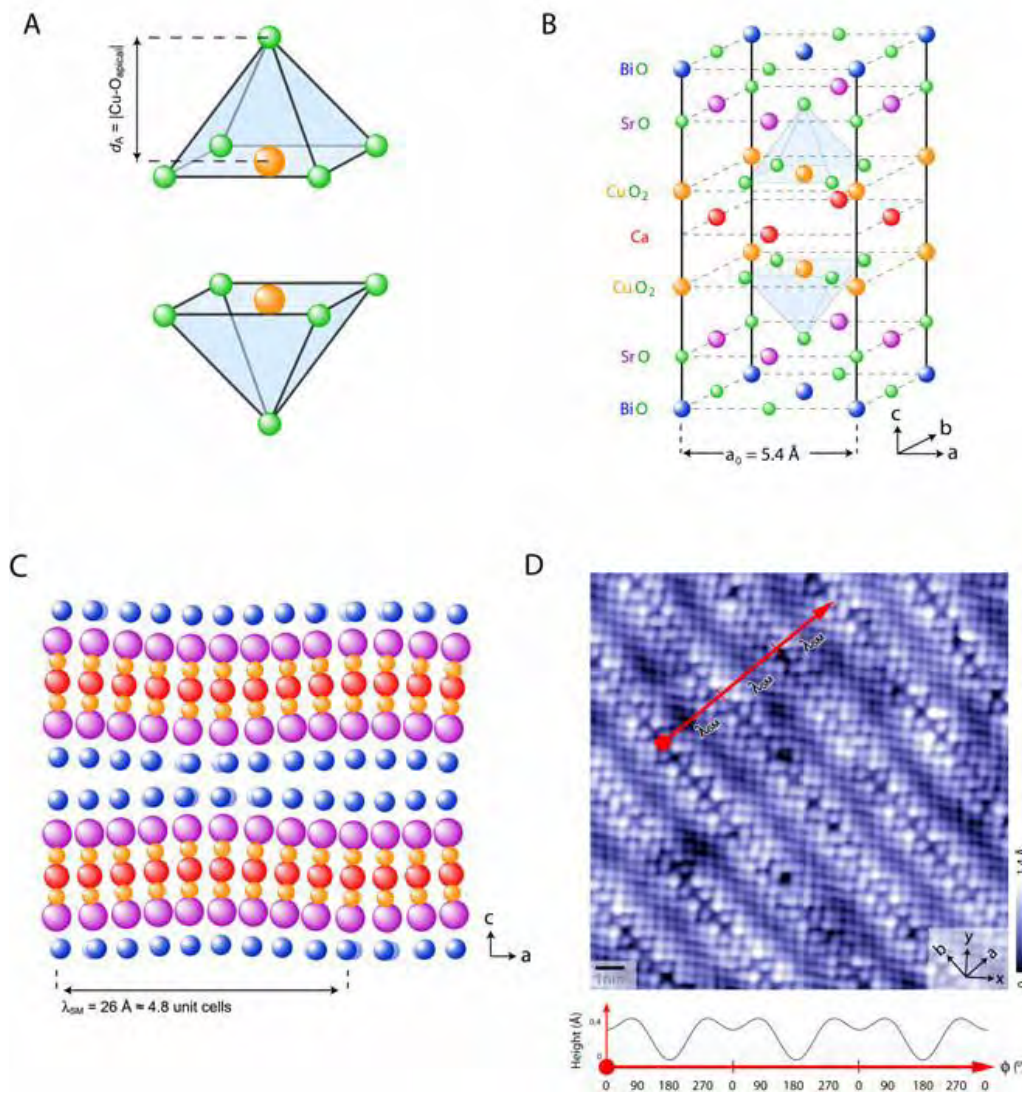


Fig. II.2. Structure cristalline de Bi-2212 et distorsion périodique de la maille élémentaire due à la modulation incommensurable. (A) Le pyramide CuO_5 dans le système en deux couches. Chaque oxygène apical est au sommet de la pyramide. La distance d_A est la longueur de la bande de Cu-O apical. (B) Structure cristalline de la demi-maille élémentaire. (C) Super modulation simulée observée le long de l'axe b en fonction des paramètres cristallins. On note la modulation le long de l'axe a et b . (D) Image topographique en 14.6 nm [55]

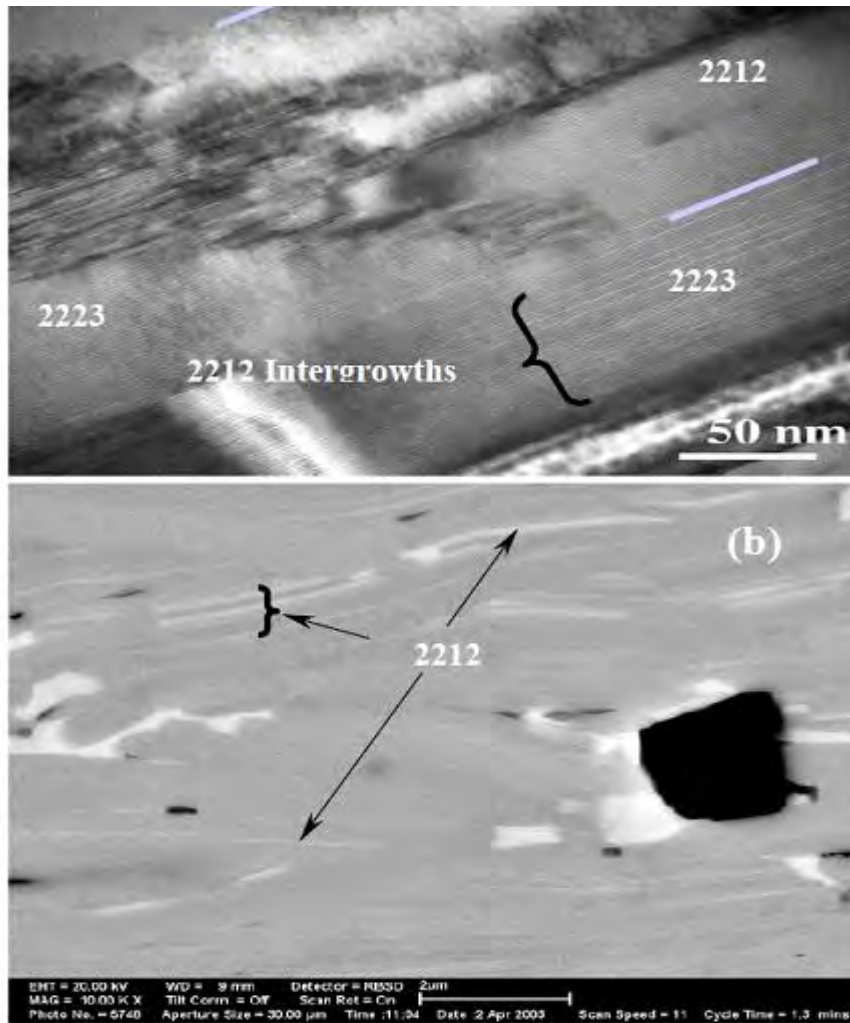


Fig. II.3. Images MEB (a) et TEM (b) pour les différentes formes d'intercroissance de Bi2212 dans Bi2223. L'intercroissance de Bi2212 dans Bi2223 a été observée par TEM avec la méthode OP process.

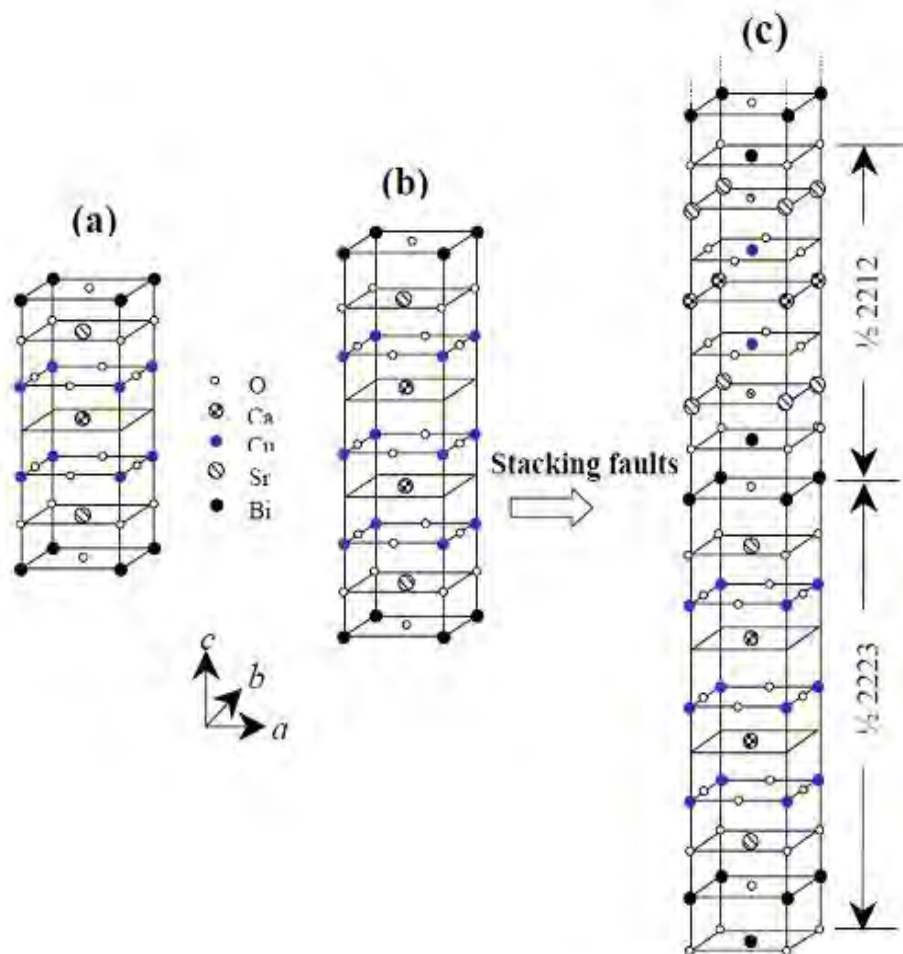


Fig. II.4. Structure des couches de (a)Bi₂2212 et (b) Bi₂2223, et demi maille élémentaire 2223 est remplacé par 2212 résultant l'intercroissance dans 2212 (c).

II-4 Les autres familles supraconductrices

Il existe d'autres avancées remarquables sur les matériaux supraconducteurs. Tout d'abord l'émergence de **la supraconductivité classique** étudiée en régime mésoscopique jusqu'à atteindre la mono-électronique. Un exemple de question en suspens est la variation non monotone avec la température de la résistance à échelle mésoscopique d'un contact normal-supraconducteur. Une autre question non résolue concerne les manifestations de la supraconductivité dans les grains métalliques pour lesquels l'écartement entre niveaux d'énergie est de l'ordre du gap supraconducteur du matériau massif. L'effet Josephson dans les systèmes à blocage de Coulomb est un autre domaine où de nombreux progrès sont attendus. Le temps de cohérence quantique des circuits à une seule paire de Cooper devrait

pouvoir être étudié. La transition supraconducteur-isolant dans les réseaux de petites jonctions Josephson est un phénomène prometteur mais encore mal compris [56].

Les **supraconducteurs organiques**, ont maintenant accumulé une très grande littérature mais occupent toujours une place à part dans la compréhension générale de la supraconductivité à basse dimensionnalité. Un problème tout juste abordé est de comprendre leurs liens éventuels avec les cuprates.

Les **phases de Chevrel** découvertes à l'université de Rennes en France sont des composés à base de molybdène et de soufre. Ils ont des T_c comprises entre 10 et 15 K mais leur caractéristique la plus intéressante est le champ critique maximum qui peut atteindre 60 Teslas.

Certains composés dits à **fermions lourds** présentent une supraconductivité à deux bandes.

Les **fullerènes dopés** sont difficiles à synthétiser et à manipuler. Le dopage est obtenu en intercalant des éléments alcalins dans la molécule C_{60} . La T_c de ces matériaux peut atteindre 40 K. Elle dépend de la nature de l'ion alcalin et de la forme sphérique du fullerène.

II-5 Anisotropie cristalline et propriétés physiques dans les SHTC

L'anisotropie est exprimée par le paramètre

$$\gamma_a = \lambda_c / \lambda_{ab} = \xi_{ab} / \xi_c$$

L'indice correspond à la direction cristalline. Le tableau 1 donne les valeurs des paramètres critiques T_c , H_c , H_{c1} , H_{c2} , ξ et λ de quelques supraconducteurs.

Tableau 1 : Caractéristiques critiques intrinsèques de quelques matériaux supraconducteurs.

Type	Matériau	T _c (K)	H _c (0K) (10 ⁻⁴ T)		Longueur de cohérence ξ (nm)		Longueur de pénétration λ (nm)	
			H _{c1} (4.2K) (T)	H _{c2} (4.2K) (T)	ξ_{ab}	ξ_c	λ_{ab}	λ_c
Type I	Sn	3.72	306		230		34	
	Al	1.18	99		1600		16-50	
	Pb	7.18	803		83		37	
Type II	Nb	9.25	0.01 250	0.26	40		50	
	NbTi	8.5 –10	-	15	4,8-5,5		210-300	
	Nb ₃ Sn	18	-	23	3,6		65	
	V ₃ Si	17	-	24	-		-	
	Nb ₃ Ge	23.4	-	38	-		-	
	PbMo ₆ S ₈	15	-	60	-		-	
Type II SHTC			H _{c2} ^{ab} (T)	H _{c2} ^c (T)	ξ_{ab}	ξ_c	λ_{ab}	λ_c
	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	150	40	2,3-3,5	0,5-0,7	150 à 0K 900 à 7K	6000 à 0K 36000 à 7K
	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	110	250	30	3,1-3,9	0,2-0,4	~200	4000

II-5-1 Bi2212

La structure en couches perpendiculaires à l'axe cristallographique c impose naturellement le caractère bidimensionnel de cette phase. Ainsi ces propriétés physiques sont fortement anisotropes et prennent des valeurs très différentes lorsqu'on les mesure perpendiculairement ou parallèlement à c .

La propriété d'anisotropie est due à la structure cristalline qui est en forme de couches. Ces couches sont disposées en plans de CuO₂ séparés l'un de l'autre par d'autres plans d'oxydes et de terres rares. La théorie et l'expérience suggèrent que la supraconductivité et les charges de transport sont confinées dans les plans de CuO₂. Cette anisotropie structurale se traduit par une anisotropie électronique. Lawrence et Doniach ont proposé dès 1971 un modèle basé sur une description London ou Ginzburg-Landau anisotrope. Ce modèle est adapté aux supraconducteurs lamellaires. Un tenseur décrivant les masses effectives des paires de Cooper est introduit. Les valeurs principales le long des axes cristallographiques

sont $1/m_a$, $1/m_b$ et $1/m_c$. Suivant la nomenclature habituelle, c est l'axe d'empilement des plans CuO_2 et est donc la direction la moins conductrice. L'anisotropie entre a et b est assez faible et bien souvent le tenseur se réduit à deux composantes $1/m_{ab}$ et $1/m_c$. L'anisotropie se répercute sur la longueur de cohérence de Ginzburg-Landau [57].

$$\xi_i^2 = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \times \frac{1}{2m_i} |\alpha(T)|$$

où i est un axe principal et sur les quantités λ_i , B_{c2i} et B_{c1i} .

Pratiquement, on utilise le paramètre sans dimension γ_{ij} défini par

$$\gamma_{ij} = \left(\frac{m_j}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}} = \lambda_j / \lambda_i = \xi_i / \xi_j = B_{c2//i} / B_{c2//j} \approx B_{c1//j} / B_{c1//i}$$

Cette anisotropie explique aussi les différences de caractéristiques entre un monocristal et un polycristal. Pour un monocristal, et dans le plan ab , la densité de courant peut être importante. Par contre, un polycristal est composé de grains orientés aléatoirement, par conséquent les plans ab des différents grains ne sont pas parallèles. De plus ces grains sont séparés par des joints isolants. Ces ensembles forment des jonctions Josephson. Ces jonctions constituent des obstacles au passage du courant notamment si elles sont dans la direction c . Elles sont appelées « jonctions faibles ». Pour atténuer ce problème les fabricants essaient d'orienter les grains et de réduire les distances entre les grains [58].

L'anisotropie structurale, en effet traduite en une anisotropie de la plupart des propriétés physiques, soulève une question très importante. Est-ce que les propriétés observées ont un caractère tridimensionnel ou plutôt bidimensionnel? En réalité, la dimensionnalité effective dépend de la température.

$$\xi_{\perp}(T) = \left[\xi_{\perp}(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \right] ?$$

A basse température la longueur de cohérence est faible ($\xi_{\perp} = 3\text{\AA}$ i.e. le cristal a un caractère presque bidimensionnel), mais en s'approchant de T_c elle devient très grande (le cristal a un caractère tridimensionnel). Ainsi, quand le champ magnétique est appliqué le long du plan a - b du cristal, il est énergiquement favorable à basse température pour qu'un vortex soit placé entre deux plans adjacents de CuO_2 .

La petite taille du volume de cohérence (ξ^3 ou plus précisément $\xi_{ab}^2 \xi_c$) a d'autres conséquences fondamentales :

- On constate une sensibilité accrue aux perturbations de petite taille comme celle dues à des impuretés chimiques, défauts de structure ou des grains ; Cette sensibilité se traduit par une destruction locale de la supraconductivité [59] ;
- Les effets des fluctuations thermiques sont importants.

Contrairement aux supraconducteurs classiques où le nombre de paires de Cooper par volume de cohérence est de l'ordre 10^6 , il est seulement d'environ 10 dans le cas pour les SHTC.

II-6 Effet du dopage dans les cuprates

Le dopage est l'opération la plus efficace pour agir sur les propriétés supraconductrices des SHTC. Elle modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans CuO_2 et augmente aussi le nombre des électrons ou des trous dans le niveau de Fermi. Il existe deux façons de doper le composé: soit en substituant un cation par un autre de valence différente comme dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ où on substitue La^{3+} par Sr^{2+} et dans $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ [60-62], soit en ajoutant des oxygènes supplémentaires comme dans Bi2212 où, après différents recuits sous oxygène, des oxygènes sont insérés dans les plans BiO . Cette dernière méthode est aussi utilisée dans $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{TlBa}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges depuis les blocs réservoirs vers les plans CuO_2 [63]. Ce mécanisme est illustré dans la figure II.5 [64].

Le dopage peut être mesuré par trois méthodes :

- Le pouvoir thermo électrique à 300K, qui décroît linéairement en fonction de p , sauf dans le cas de LSCO [49] ;
- L'effet Hall à basse température, ou plus particulièrement l'effet Hall renormalisé $R_{\text{H}}eN/V$ où eN/V est la densité volumique de charge par atome de cuivre [53] ;
- La température critique T_c , en connaissant la température critique au dopage optimal, avec la relation :

$$\frac{T_c}{T_{\text{max}}} = 1 - 82,6(p - 0,16)^2$$

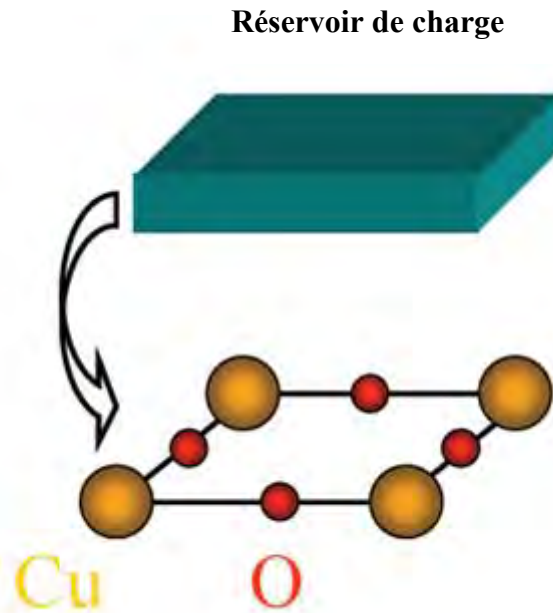


Fig. II.5. Représentation schématisée des plans CuO_2 entourés des réservoirs de charges permettant de faire varier le nombre de porteurs de charge au sein des cuprates.

II 6-1 Effets des dopants

Le dopant peut :

- Apporter un trou positif ou un électron à l'oxyde supraconducteur ;
- Améliorer la formation de la phase désirée ;
- Créer des centres de piégeage des vortex ;
- Renforcer la tenue mécanique [65].

L'addition de **MgO** à la phase Bi2223 peut réduire la taille des grains par limitation de la diffusion des différents éléments [66].

Le dopage avec du manganèse a pour conséquence un abaissement de la température de fusion partielle. Le piégeage est également amélioré [67].

L'ajout **d'argent** dans la poudre de la phase Bi2223 améliore la morphologie par élimination (necking, cracking and sausaging) [68]. L'Ag ne détruit pas la supraconductivité et pourrait même l'améliorer. En outre, il semble que cet élément améliore la supraconductivité suite à sa diffusion entre les grains.

Kim *et al* ont observé que le dopage en **SrSO₄** augmente I_c [69].

L'introduction d'**Al₂O₃** peut augmenter le piégeage [70].

Le fer détruit rapidement la supraconductivité par substitution sur les sites cristallographiques du Cu. De plus, son oxydation rapide est dommageable pour la microstructure du film.

L'état de valence mixte du cuivre, nécessaire à l'apparition de la supraconductivité dans les cuprates, peut être obtenu en jouant sur les substitutions cationiques ou sur la modification du réseau anionique. Cette dernière méthode consiste à remplacer l'oxygène par d'autres éléments monovalent tels que les halogènes par exemple ou à intercaler ces espaces.

Il a été établi que l'introduction du Zn dans les plans CuO_2 peut générer des moments magnétiques locaux et les impuretés de Zn ne peuvent donc plus être considérées comme impuretés non magnétiques.

II-6-2 La substitution du calcium par les lanthanides

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction. L'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. La substitution progressive du calcium divalent par des lanthanides trivalents entraîne une modification de la concentration de trous dans les plans CuO_2 et par conséquent, une variation notable de la température critique (pour de faibles taux de substitution) ainsi qu'une transition vers un état isolant quand cette substitution dépasse la limite de 50% lanthanide. Une variation aussi sensible de la température critique peut être obtenue par des recuits sous diverses atmosphères (O_2 , N_2 , vide, etc..) ou par des effets de trempe. Ces deux dernières techniques modifient la quantité d'oxygène et entraînent une modification de l'état d'oxydation du cuivre et du nombre de porteurs [71].

Dans le cas de YBCO, on peut remplacer Y par lanthanides, Ba par Sr, Ca...Cu par Fe, Co, Zn, Al, Ni Au, Mg. Ces substitutions entraînent des effets variés sur le comportement supraconducteur, en général, elles se traduisent par un abaissement de la température critique [72].

II-6-3 Influence sur les propriétés électroniques et magnétiques

Dans les composés non dopés, les plans avoisinants les plans CuO_2 sont constitués de cations trivalents X^{3+} (La^{3+} pour La_2CuO_4 ou Bi^{3+} pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$). Seulement deux des trois électrons fournis par X^{3+} sont nécessaires à la liaison $\text{X}^{3+} \text{O}^{2-}$. L'électron restant est

transféré aux plans Cu^{2+} (O^{2-}) 2. L'unité de maille CuO_2 prend un électron aux deux couches avoisinantes XO assurant ainsi la neutralité électronique. Mais lorsque un ion divalent Z^{2+} est substitué partiellement à l'ion trivalent X^{3+} , un déficit d'électron est créé dans les plans CuO_2 . Ce procédé peut également être décrit comme une introduction de trous dans les plans cuivre-oxygène. Ces trous transforment les états $3d^9$ de Cu^{2+} en Cu^{3+} ($S = 0$), ces ions représentent en fait un état de liaison Cu^{2+} ($S = 1/2$) avec un trou résidant principalement dans les quatre orbitales voisines 2p des oxygènes : ce qu'on appelle un singlet de « Zhang-Rice ».

L'introduction de porteurs de charges de type trous modifie significativement l'ordre à longue portée antiferromagnétique du système comme le montre la figure II.6.

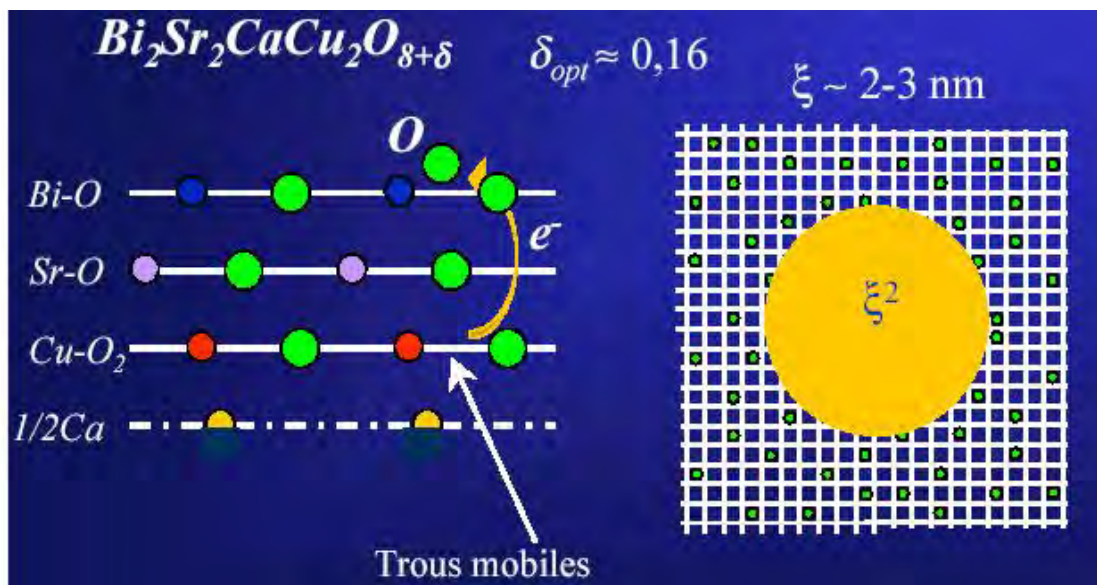


Fig.II.6 Le transfert des charges dans les couches de Bi2212.

La destruction locale de l'ordre antiferromagnétique par le dopage, entraîne une diminution nette de la température de Néel T_N . A un niveau de dopage critique, le transfert d'électrons permet à un ion Cu^{3+} ($S = 0$) d'échanger sa position avec un ion Cu^{2+} ($S = 1/2$). Par conséquent, les trous deviennent mobiles et l'isolant de Mott est détruit.

En remplaçant une fraction y du La^{3+} trivalent par du Thorium Th^{4+} tétravalent, sur des échantillons de $\text{La}_{2-x-y}\text{Th}_y\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, la quantité de porteurs déjà introduites par le baryum peut être modifiée. La suppression de T_c , est observée pour $y = x - 1/8$. Ceci est interprété en disant que la température critique est supprimée pour une quantité de charges bien particulière dans les plans CuO_2 et non pour une quantité donnée de baryum[73].

II-7 Généralités sur le diagramme de phase des SHTC

Les cuprates SHTC [7, 8, 38] présentent un diagramme de phase commun (Fig. II.7), où le composé est un isolant antiferromagnétique lorsqu'un seul trou est présent par cellule élémentaire et par plan CuO_2 . Dès que la concentration en porteurs de charges augmente, la température de Néel T_N chute jusqu'à 0, puis apparaît la phase supraconductrice aux basses températures. A plus haute température, en augmentant le dopage, le comportement antiferromagnétique des cuprates évolue en direction d'un liquide de Fermi, donc vers un état métallique. Aux basses concentrations en trous, les charges sont essentiellement localisées, trappées dans le puits de potentiel du à la répulsion de Coulomb, où le modèle d'Hubbard est applicable. Avec ce modèle, on obtient par calcul une bande supérieure vide et une bande inférieure quasi pleine, contenant n_{d-1} trous par cellule de CuO_2 [20]. Aux faibles concentrations seules les charges supplémentaires induites par dopage jouent un rôle dans la bande. Cette image n'est plus valable lorsque la densité de porteurs de charges est importante et, de ce fait, les charges sont désormais dans des états étendus. Dans cette zone, la structure de bande est constituée d'une bande unique de nature liquide de Fermi avec n_d trous par

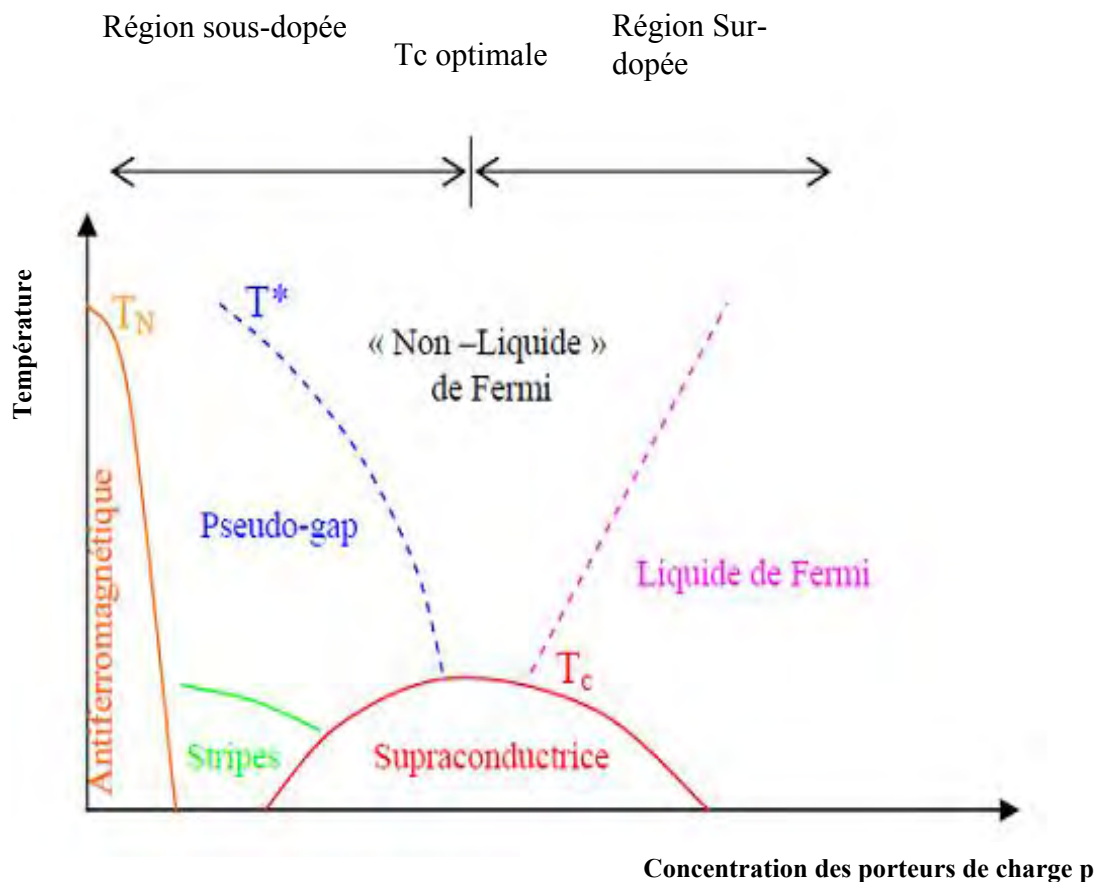


Fig. II.7. Diagramme de phase générique Température-Concentration des porteurs de charge pour les cuprates SHTC.

cellule CuO_2 . Contrairement aux faibles concentrations, le trou provenant de la couche $3d^9$ du cuivre contribue à la structure de bande de type liquide de Fermi. Entre ces deux schémas, on s'attend à observer un comportement intermédiaire.

A basse température, la T_c dépend fortement du dopage aussi le diagramme est divisé en 3 régions [55]:

- Une région dite « sous-dopée » dans laquelle la T_c va augmenter avec le dopage ;
- Une région dite « Optimalement-dopée » autour de la zone dans laquelle la T_c est maximale ;
- Une région dite « sur-dopée » dans laquelle la T_c va diminuer avec le dopage.

Si l'on continue doper les cuprates à partir de la région surdopée, on fini par détruire complètement la supraconductivité. Dans la zone sous-dopée et au-dessus de T_c apparaît un pseudogap, où gap partiel.

Différents scénarios sont en compétition pour expliquer la nature de ce pseudogap. L'image la plus couramment évoquée est que les paires de Cooper se forment en dessous de T^* . Cependant, le processus de condensation synonyme de supraconductivité et d'ordre à large échelle n'apparaît qu'à T_c . Le régime de pseudogap est observé dans la plupart des techniques de mesures courantes opérant au-dessus de T_c . T^* obtenue à partir de la double dérivée de la courbe de résistivité en fonction de la température.

II-7-1 Région antiferromagnétique.

Les états parents des états supraconducteurs sont les états isolants antiferromagnétiques dont les propriétés magnétiques proviennent des électrons "d" situés sur les atomes de cuivre des plans CuO_2 [1]. La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche 3d des atomes de cuivre est levée par le champ cristallin anisotrope. Le cuivre se trouve dans l'état Cu^2 ($3d^9$) avec un électron célibataire de spin $\frac{1}{2}$ (un trou par site) pour lequel la structure de bande prédit une bande à moitié remplie et des répulsions coulombiennes $U=U_d$. La bande $d_{x^2-y^2}$ est séparée en deux bandes de Hubbard, la bande inférieure occupée par des électrons célibataires et la supérieure occupée par des trous. La bande p de l'oxygène se trouve entre les deux bandes d'Hubbard, avec un gap d'énergie Δ . Les trous restent localisés sur les sites du cuivre et les cuprates montrent un comportement isolant.

A cause du fort caractère 2D des SHTC et par conséquent des fortes fluctuations quantiques, la température de Néel T_N est réduite d'une valeur prévue de 1300 à 1700 K, (qui correspond au couplage entre les spins premiers voisins) à environ 300 K à dopage nul. T_N diminue avec le dopage en porteurs jusqu'à disparition complète de l'ordre magnétique à

grande distance vers la valeur du couplage $p \sim 0.05$ trou par cuivre, la phase supraconductrice apparaît.

II-7-2 Région supraconductrice

L'annulation de la résistance électrique (conductivité infinie) en dessous d'une température T_c , ainsi que le diamagnétisme parfait (effet Meissner), sont les deux propriétés fondamentales de la supraconductivité. Le modèle phénoménologique de Ginzburg-Landau, introduit, en 1950, un paramètre d'ordre proportionnel à la densité n_s de superélectrons. Le modèle microscopique BCS propose, en 1957, une description de l'état supraconducteur basé sur la formation de paires de Cooper. Le gap supraconducteur Δ , séparant les états excités de l'état fondamental, est identifié comme l'énergie de liaison des paires d'électrons.

Dans les cuprates SHTC, la symétrie du gap est de type d. Par conséquent, il existe des points sur la surface de Fermi où le paramètre d'ordre s'annule [38]. Ces points nodaux impliquent l'existence d'excitations à basse énergie où le gap est nul (Fig. I.8) : Symétrie s du gap dans les supraconducteurs conventionnels et d dans les SHTC. La surface de Fermi, supposée circulaire, est représentée en trait plein. Historiquement, ce sont des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire et de profondeur de pénétration $\lambda(T)$ en fonction de la température qui ont révélé la présence d'excitations de basse énergie. La symétrie d du gap des cuprates a par ailleurs été confirmée par effet Josephson, mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) et microscopie à effet tunnel (STM).

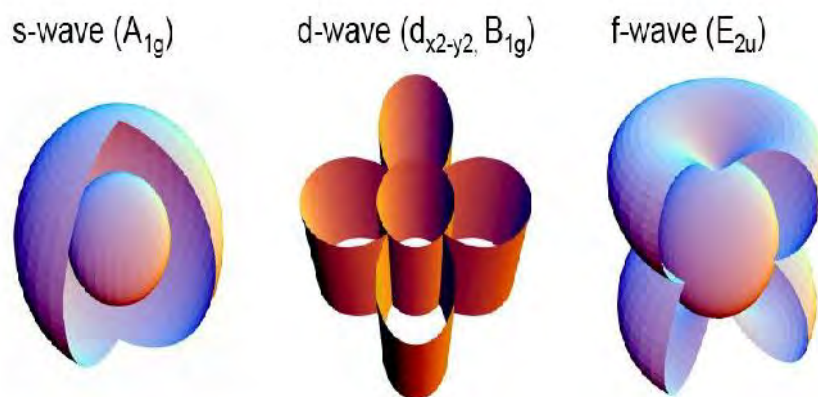


Fig. II.8. Différents types de symétrie du gap supraconducteur dans les supraconducteurs [74].

La limite du couplage faible entre les électrons de la paire, le gap supraconducteur est liée à T_c par la relation :

$$E_g = 2\Delta = 3,5 K_B T_c$$

K_B est la constante de Boltzmann

Cette relation est confirmée pour les supraconducteurs classiques.

Par exemple: $2\Delta / K_B T_c = 3,5$ pour Sn et 3.8 pour Nb.

La correspondance entre le gap supraconducteur Δ et le paramètre d'ordre Ψ du modèle de Ginzburg Landau a été mise en évidence par Gor'kov en 1959. Ceci a permis de déterminer les longueurs caractéristiques ξ et λ en fonction des paramètres microscopiques telles que la vitesse de Fermi v_F , la masse effective m^* , la charge des superélectrons e^* et la densité des paires de Cooper n_s . Dans le cas de la limite propre, on obtient :

$$\xi(0) = 0.74 \xi_0 \quad \text{ou} \quad \xi = \frac{h v_F}{\pi \Delta}$$

$$\lambda(0) = 0.707 \lambda_0 \quad \text{ou} \quad \lambda_0 = \sqrt{m^* c^2 / 4 \pi n_s e^{*2}}$$

où c est la vitesse de la lumière et h la constante de Planck.

Outre leur température critique beaucoup plus élevée que celle des supraconducteurs classiques, les cuprates ont une forte anisotropie γ , liée à l'anisotropie cristalline, et à celle des longueurs caractéristiques (Tableau 1). Les longueurs de cohérence de ces composés se révèlent remarquablement courtes.

II-7-2-1 Symétrie d du gap dans les SHTC

Au gap isotrope des supraconducteurs classiques correspond la symétrie de type "s" du paramètre d'ordre, alors qu'elle est de type "d" ($d_{x^2-y^2}$) dans les cuprates. Une des preuves de la symétrie $d_{x^2-y^2}$ du paramètre d'ordre des cuprates est venue de l'expérience dite du «**tricristal**» sensible à la phase du paramètre d'ordre, en utilisant la quantification du flux magnétique. Cette expérience est réalisée en faisant un dépôt épitaxial sur un substrat composé de trois monocristaux de SrTiO_3 avec une géométrie bien définie permettant d'obtenir trois jonctions Josephson dite " π ". Ces jonctions se réunissent au point "tricristal", où on doit s'attendre à observer un demi-quantum de flux pour une symétrie $d_{x^2-y^2}$ du paramètre d'ordre.

II-7-2-2 Effet Josephson

Selon leur nature, on distingue deux types de jonctions Josephson :

- Les jonctions de type S-I-S (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur) où le milieu matériel de séparation est un isolant ;
- Les jonctions de type S-N-S (Supraconducteur-Normal-Supraconducteur) lorsque le milieu matériel de séparation est un métal.

II-7-2-2-a L'effet Josephson continu

Il se manifeste par l'existence d'un courant supraconducteur entre les deux matériaux supraconducteurs, en l'absence de toute tension appliquée aux bornes de la jonction. L'amplitude du courant dépend de la différence de phase du paramètre d'ordre des supraconducteurs S_1 et S_2 de part et d'autre de la jonction.

II-7-2-2-b L'effet Josephson alternatif

Lorsqu'une tension V , non nulle, est appliquée aux bornes de la jonction, le courant est alternatif avec une fréquence d'oscillation proportionnelle à V .

II-7-2-3 Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel permet de mesurer les caractéristiques I-V (courant-tension) localement sur la surface d'un échantillon et de déterminer la valeur dI/dV . Cette dernière est proportionnelle à la densité d'états. Pour un supraconducteur conventionnel, les caractéristiques I-V délivrées par STM ont l'allure donnée dans la figure II.9.a. A basse température, la courbe dI/dV traduit l'existence du gap : pour un supraconducteur s, aucun courant tunnel ne peut circuler et dI/dV est nulle pour $|eV| < \Delta$; dans un supraconducteur d, par contre, l'existence de régions sur la surface de Fermi où le gap s'annule fait que le courant peut circuler quelle que soit la tension et la courbe dI/dV a une forme en « V », comme cela

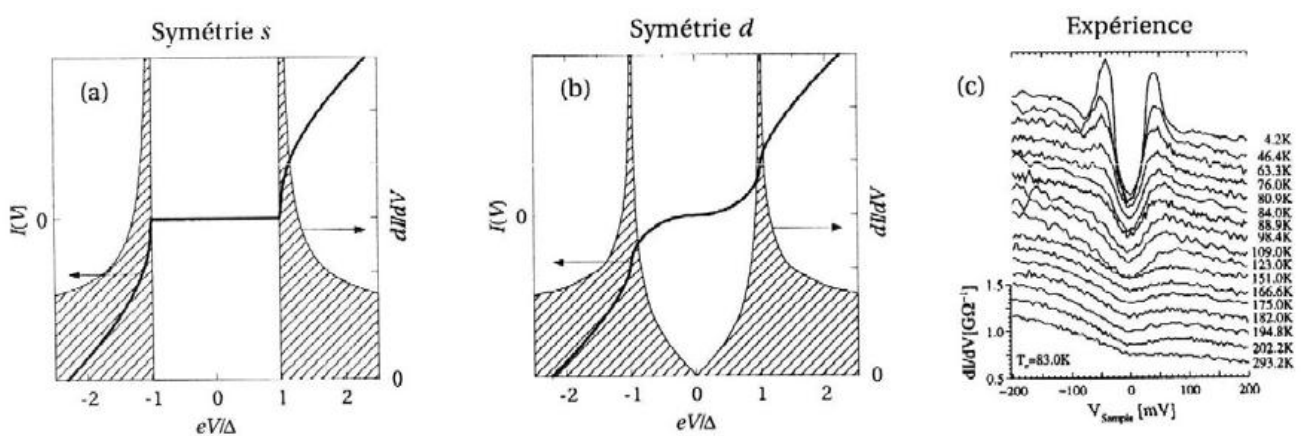


Fig. II.9 (a) Courbes I-V et dI/dV idéales à $T = 0$ pour un supraconducteur conventionnel BCS de symétrie s et (b) pour un supraconducteur de symétrie d. (c) Mesures expérimentales de dI/dV au-dessus et au-dessous de T_c dans le composé Bi2212

a été mesuré sur le composé Bi-2212 (Fig. II.9.c).

Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont également montré que les porteurs de charge s'appariaient dans un état singulet. La présence d'une fonction d'onde macroscopique de paires dans l'état singulet confirmée, un débat considérable s'est engagé afin de déterminer la symétrie de la fonction d'onde supraconductrice (le paramètre d'ordre dans le formalisme de Ginzburg-Landau).

II-7-3 Etat normal

On considère la partie du diagramme de phase au dessus de T_c . Elle se divise en un domaine surdopé et un domaine sousdopé. Tandis que le domaine surdopé présente les propriétés électroniques les plus proches de celles d'un métal, le domaine sousdopé montre l'existence d'un pseudogap au dessus de T_c [75].

La compréhension de l'état normal est un préalable obligé pour décrire l'état supraconducteur. Pour cela les niveaux d'énergie électroniques des plans CuO_2 doivent être pris en compte. Les plans CuO_2 devraient être métalliques à demi-remplissage, par délocalisation des trous 3d localisés sur leur cuivre. Cela prouve que la répulsion coulombienne est suffisamment forte pour interdire la délocalisation des trous, les corrélations devant être prises en compte. Une description par un hamiltonien dit d'Hubbard permet de prendre en compte ces corrélations. Un tel hamiltonien contient des termes d'énergie cinétique de répulsion coulombienne U entre trous sur un même site, et de saut entre sites proches voisins. Pour le plan CuO_2 , il faut faire intervenir les orbitales 3d du cuivre et p_σ de l'oxygène.

II-8 Joints de grains

Le joint de grains (grain boundary en anglais) est par définition la frontière séparant deux grains (supposés monocristallins) adjacents. C'est une surface, donc un défaut de dimension 2D désorientation entre les cristaux. Dans un matériau homogène, deux cristaux voisins ont le même réseau cristallin, mais orienté différemment. Le joint de grain est donc une frontière de désorientation. Le joint de grain est une « fine tranche » dans laquelle les atomes restent organisés, mais de sorte à adapter la désorientation. L'épaisseur de cette paroi est très petite devant les dimensions du cristal. Un joint de faible désorientation est fait d'une paroi de dislocations coin. Les joints de faible désorientation sont des parois de dislocation vis (joint flexion) ou coin (joint de torsion). La nature du joint de grain conditionne le mode de transport intergrain. Les joints de grains sont les principaux responsables des faibles valeurs des courants critiques des céramiques supraconductrices à haute température critique.

Toutefois, des estimations montrent que certains joints de grains spéciaux, dits de coïncidence, devraient admettre un courant critique notable. Les joints de grains sont de différents types :

- les macles ou « twist boundaries », c'est-à-dire des plans dans lesquels a et b sont échangés, sont donc une forme de défaut souvent rencontrée ;
- **angles** ou « tilt boundaries » (les grains sont incorrectement alignés suivant c et forment un angle entre eux) ;
- des restes de phases Bi2201 ;
- des phases non supraconductrices entre les grains ;
- Réseaux de jonctions (Networks of Junctions).

Lorsque l'épaisseur des joints de grains est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence, ils forment un obstacle important du passage de courant et sont assimilable des jonctions Josephson. Cette barrière est alors très sensible au champ magnétique et devient très vite un obstacle au passage d'un courant lorsque celui-ci augmente. De plus, les joints de grains pourront être le siège d'échauffement par effet joule alors que les grains sont encore supraconducteurs. Les joints de grains sont également le lieu où préférentiellement les phases parasites de la céramique, par exemple pour la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, à la température proche de la température de fusion, incongruente du matériau menant à l'apparition de conjointe d'une phase liquide et d'inclusions de la phase $\text{Y}_2\text{BaCu}_5\text{O}$ dite « phase verte ». Ces parasites au niveau des joints de grain ont bien évidemment une épaisseur très nettement supérieure à la longueur de cohérence et forment une barrière au passage des supercourants. [2]

Les joints de grains de faible énergie (joints de faible désorientation ou de coïncidence) présentent de faibles barrières résistives et des courants critiques importants alors que les joints généraux, de forte énergie, atténuent fortement le courant critique. L'observation de ces joints en microscopie électronique haute résolution montre que la faible atténuation des courants critiques aux joints de coïncidence résulte d'une bonne continuité de la structure atomique du matériau au niveau du joint ainsi que de l'existence de directions cristallographiques communes aux deux cristaux [76].

II-9 Applications des supraconducteurs en électrotechnique

On distingue trois catégories d'applications des supraconducteurs en électrotechnique suivant la valeur utile de l'induction magnétique générée par le bobinage supraconducteur [77]:

- i. Très forts champs magnétiques : Cette catégorie concerne les bobines de champs, les systèmes de stockage d'énergie... ;
- ii. Forts champs magnétiques : Cette catégorie concerne les moteurs, les alternateurs, les transformateurs, les systèmes de stockage de l'énergie... ;
- iii. Faible champ magnétique : Cette catégorie concerne les lignes du transport d'électricité, les transformateurs, les limiteurs de courant...

La découverte en 1986 des SHTC a encouragé l'application des supraconducteurs en électrotechnique. Ce changement est dû à la capacité de ces matériaux à conduire du courant électrique de très forte densité pour des températures assez élevées par rapport aux supraconducteurs à basse température critique.

Chapitre III

III-1 Introduction

Selon l'application recherchée (électriques, magnétiques), il existe un grand nombre de méthodes d'élaboration des oxydes fonctionnels polycristallins, soit sous forme de poudres, soit de céramiques compactées, soit de couches minces ou épaisses.

Dans tous les cas, l'objectif d'une méthode donnée consiste à maîtriser les tailles de cristallites, les surfaces spécifiques et les joints de grains afin de définir au mieux des propriétés supraconductrices :

III-2 Élaboration des poudres

III-2-1 La voie solide :

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

III-2-2 Sol gel :

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

Pour former le gel, premier précurseur de la phase désirée, il est nécessaire de mélanger les deux solutions. On utilise tout d'abord un agitateur magnétique chauffant et une partie de l'ammoniaque s'évapore. L'évaporation se fait rapidement. Le système est alors dans l'état « gel ». Après pyrolyse du gel, le précurseur obtenu est réduit en poudre par un broyage manuel dans un mortier en agate, puis subit un cycle thermique de calcination et frittage.

La difficulté est d'éviter la précipitation prématurée d'un des cations lorsque le solvant s'évapore, ce qui ferait perdre tout l'avantage de l'homogénéité obtenue par la mise en solution [78].

III-2-3 Coprécipitation :

La méthode consiste à obtenir la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation est un procédé rapide, consistant en l'addition dans la solution d'un agent rendant le produit insoluble en modifiant le pH. Les cations sont précipités ensemble pour obtenir une poudre fine et homogène. La difficulté de cette méthode est de déterminer les conditions (PH, concentration, température,...) pour lesquelles la coprécipitation est la plus complète possible pour tous les cations en présence. La poudre obtenue peut alors être calcinée ou frittée.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est le premier SHTC à être préparé par coprécipitation de type oxyde métallique. C'est une méthode plus efficace pour séparer la phase solide de la solution [79].

III-2-4 La microémulsion:

Cette méthode permet de former des microréacteurs (micelles inverses) en dispersant un milieu réactionnel polaire (eau, alcool) au sein d'une phase apolaire (huile: ex. n-alcane). La stabilisation de la microémulsion est assurée par un surfactant qui permet de former une barrière entre ces phases. La taille et la forme des particules dépendent principalement des proportions de la phase dispersée et du surfactant au sein de la phase continue.

III-2-5 Voie citrate:

L'intérêt de cette technique réside dans le piégeage homogène des cations mis en solution dans l'intégralité du volume du gel. Ainsi lors des calcinations, la diffusion des éléments est facilitée et conduit plus rapidement à la formation de la phase. Des solutions de nitrates $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sont mélangées. Du citrate d'ammonium est rajouté pour complexer tous les cations [80]. Le gel organique tridimensionnel est produit en rajoutant de l'acrylamide et du méthylenediacrylamide.

La polymérisation est amorcée par de l'AIBN et se produit quasi-instantanément. Le gel obtenu est calciné pour éliminer les éléments organiques (azote et carbone). Après un broyage, la poudre est calcinée plusieurs fois avec des re-broyages intermédiaires pour obtenir la phase la plus pure. La méthode employée ici permet néanmoins d'assurer une homogénéité maximale du mélange de cations. Les poudres sont ensuite placées dans un tube et pressées isostatiquement. Le barreau ainsi obtenu est fritté pendant pour que sa densification soit maximale.

III-2-6 Monocristaux

La plupart de ces composés ne sont pas stable à leur point de fusion, il n'est donc pas possible de préparer des monocristaux par des méthodes classiques de tirage. LaSrCuO_4 et le seul composé qui se prête à cette méthode, et encore pas dans toutes les proportions de La-Sr. Dans un four à image, il est possible d'obtenir de gros cristaux (quelques cm). Bi2212 permet également le tirage de cristaux, mais la nature feuilletée du matériau conduit toujours à un empilement de monocristaux de quelques microns d'épaisseur plutôt qu'à un gros monocristal.

Les composés de base de Thallium, de bismuth et de mercure peuvent être synthétisés sous forme de monocristaux en tube scellés. La composition stœchiométrique est introduite dans un creuset d'alumine dans un tube scellé. Le scellage du tube empêche les produits volatils de s'échapper. Une descente très lente en température au voisinage du point de fusion permet la croissance de petits cristaux. Là encore un recuit vers 400C° permettra d'optimiser la quantité d'oxygène.

La taille de tous ces monocristaux reste la plupart du temps inférieure au millimètre, ce qui limite leur intérêt à des études fondamentales de leurs propriétés.

III-3 Élaboration de couches minces

Les principales méthodes pour réaliser de tels dépôts de couches minces sont :

- Le dépôt par centrifugation-évaporation ;
- Le dépôt par ablation laser ;
- Le dépôt par pulvérisation cathodique ou « sputtering » ;
- Le dépôt par évaporation sous vide ;
- L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ;
- Les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur dont MOCVD.

Plusieurs méthodes de synthèse de ce type de composés sont décrites dans la littérature.

III-3-1 Le dépôt par centrifugation-évaporation ou « spin-coating » :

Cette méthode (Fig. III.1) permet de déposer des couches minces sur divers substrats (Si , SiO_2 , Pt , Al_2O_3) à partir d'une solution liquide appelée « gel », en utilisant la force centrifuge induite par une rotation du système (tournette) ; une fois formée, la couche est suivie généralement d'un traitement thermique permettant l'évaporation d'un solvant.

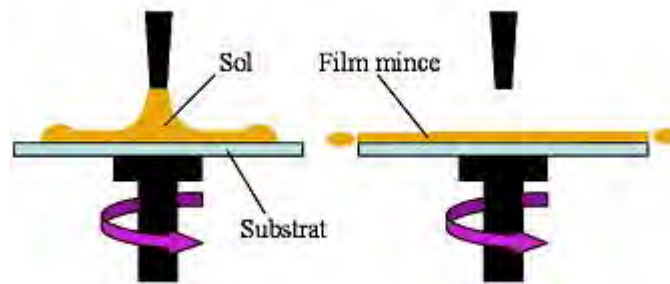


Fig.III.1 Schéma de dispositif de dépôt MOD : spin-coating, le processus est suivi d'un recuit à haute température qui permet la cristallisation du matériau

III-3-2 La pulvérisation cathodique :

Cette technique de dépôt consiste à bombarder une cible (matériau à déposer) par des ions (généralement d'argon Ar^+) accélérés sous un champ électrique. Lors du bombardement, des atomes de la cible sont éjectés de la surface et envoyés sur un substrat où ils se déposent.

III-3-3 L'ablation laser :

Cette méthode (Fig. III.2) consiste en une interaction d'un faisceau laser pulsé avec une cible constituée par le matériau à déposer. Lors de l'impact du faisceau laser, la cible est vaporisée. Il se forme un plasma et une onde de choc qui envoie les particules évaporées sur un substrat placé vis à vis.

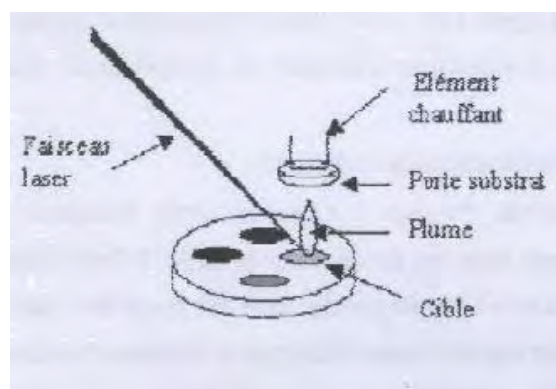


Fig.III.2 Schéma de principe simplifié de l'ablation laser de la plume de matière éjectée lors de l'impact du laser sur la cible [81].

III-3-4 Le dépôt par évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Sa mise en œuvre comporte trois phases :

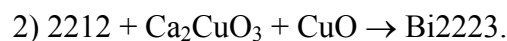
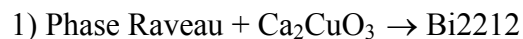
- Mise sous vide de l'enceinte de dépôt ($P < 10^{-6}$ mbar) ;
- Evaporation du matériau à l'aide d'un creuset chauffé à haute température ;
- Condensation de la vapeur sur le substrat.

III-4 Le diagramme de phase

La figure III.3 montre les domaines de stabilité des phases supraconductrices et leurs relations avec les concentrations de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.6}\text{Cu}_{2.6}\text{O}_x$. Dans ce diagramme l'homogénéité des phases n'est pas considérée. La première cristallisation de la phase Bi2212, sous forme des cristaux, avec une composition " $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ " a lieu entre 600 à 660°C. Le point de fusion de la phase Raveau (Bi-2201) est déterminé à 910°C. Cinq phases ont été identifiées :

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, Ca_2CuO_3 , (Sr, Ca) CuO_2 et CuO .

Considérant l'équilibre de phases du système, la formation des phases supraconductrices peut être exprimée selon les réactions suivantes:



La gamme de température couramment employée pour la synthèse du Bi2223 est comprise entre 830 et 880°C. De la température de frittage dépend la quantité de phase liquide. Comme nous le montrent les diagrammes de phase schématiques de la famille $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, la zone de formation de la phase Bi2223 est étroite et la stabilité thermique est limitée.

III-4-1 Teneur en oxygène dans l'atmosphère de réaction

Comme pour tous les systèmes d'oxydes, les conditions de formation et la stabilité des cuprates supraconducteurs sont sensibles à la pression partielle d'oxygène. En particulier, une diminution de la pression d'oxygène provoque une baisse de la température de fusion. Il en résulte, dans le cas de Bi2223 par exemple, un abaissement de la température de formation de la phase.

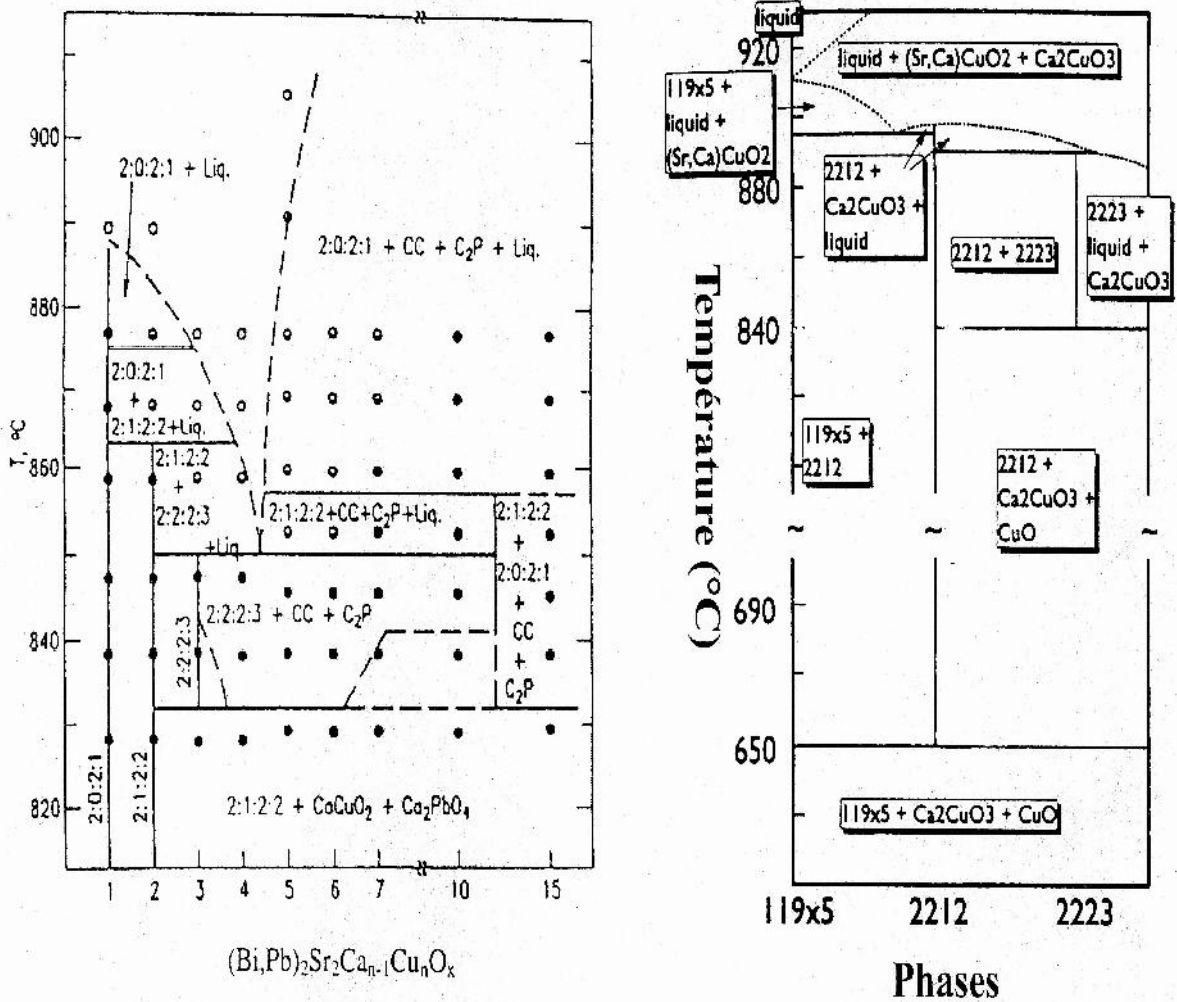


Fig. III.3 Diagrammes de phase schématiques de la phase $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, à (gauche) ; à droite : $2:0:2:1 = (\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$, $2:1:2:2 = (\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$; CC = $\text{Sr}_x\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_3$; C₂P = Ca_2PbO_4 . 119X5 = $\text{Bi}_{2+x}(\text{SrCa})_2\text{CuO}_{6+\delta}$,

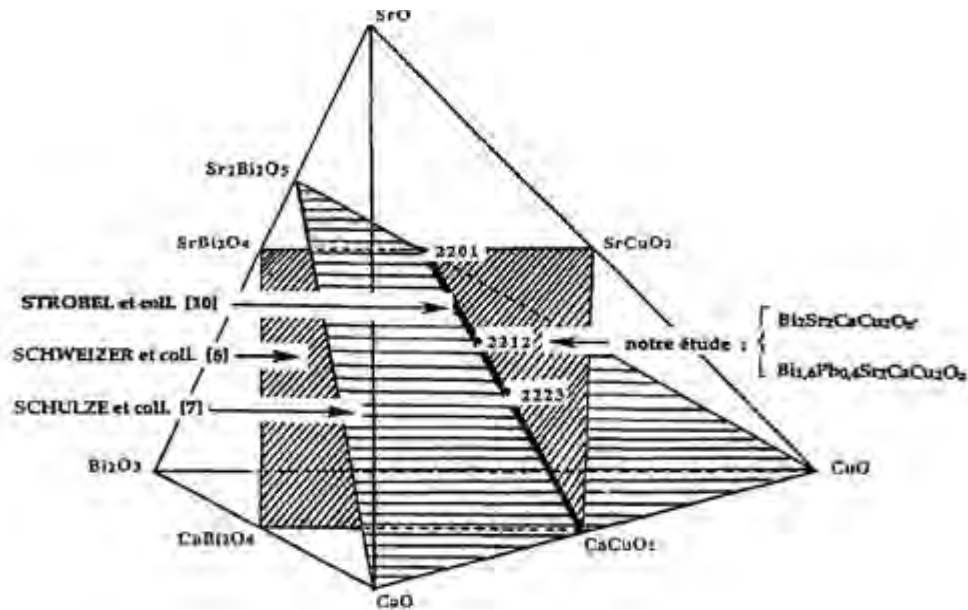


Fig. III.4 Localisation de la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ dans le diagramme de phase quaternaire du système Bi_2O_3 - SrO - CaO - CuO .

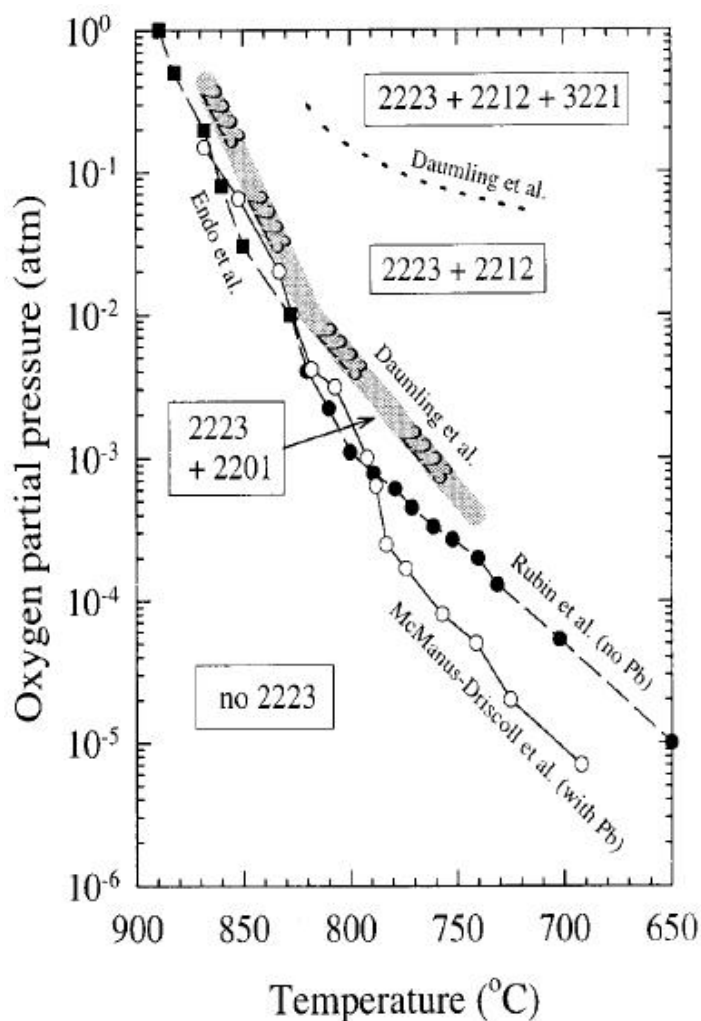


Fig. III.5 Obtention des phases. La pression partielle d'oxygène en fonction de la température pour la stabilité de Bi2223.

Par ailleurs, la durée du traitement thermique à une même température est fortement diminuée. Durant la formation de la phase Bi2212, un échange d'oxygène avec le milieu extérieur se produit.

De nombreux travaux ont montré l'importance de la stœchiométrie en oxygène mais en termes de pressions partielles d'oxygène de contrainte et non d'équilibre. Certaines études récentes sur le diagramme de phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$, avec ou sans plomb, ont établi différentes coupes isothermes mais sans prendre en compte la variation de composition en oxygène. Le rapport molaire optimal Pb/Bi pour l'obtention de la phase 2223 étant 0,25, l'ensemble des systèmes substitués au plomb étudiés dans le cadre du diagramme de phases présente ce rapport Pb/Bi. L'étude systématique de mélanges suivant la ligne $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CuO}_y\text{-CaCuO}_2$ par ATD et ATG couplées a montré que les différentes

transformations de phases observées au chauffage et au refroidissement prennent systématiquement en compte une variation de stœchiométrie en oxygène.

III-5 Élaborations des échantillons

III-5-1 Sources d'erreurs

III-5-1-1 Pesée

Pour peser les précurseurs on a utilisé une balance à quatre décimales ayant une erreur d'une unité à la quatrième décimale, soit 0,1 mg.

III-5-1-2 Température dans le four tubulaire

La température n'a pas une distribution uniforme le long du four, elle présente un maximum dans la zone centrale où elle est constante sur une distance de 5 cm. Le four utilisé est équipé d'un thermocouple de régulation placé au centre et d'un programmateur à huit paliers permettant des cycles aussi bien en montée qu'en descente. Le même four a été utilisé pour toutes les synthèses, la nacelle contenant les échantillons a toujours été placée au même endroit dans le four pour assurer la reproductibilité.

III-5-2 La calcination

La chauffe du matériau. Tout d'abord, il s'agit de décomposer tous les composants volatils (hydroxydes, carbonates, etc...) dans cette calcination, les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient influencer de manière défavorable la microstructure de la céramique. Par ailleurs, la réaction entre les différents constituants se produit partiellement ou totalement pendant la calcination; des agrégats de petites cristallites sont alors formés, ce qui est très favorable pour la seconde étape de la synthèse.

III-5-3 Frittage en phase solide

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

- la consolidation du matériau ;

- la densification par diminution de la porosité ;
- la croissance des grains.

III-5-4 L'état solide

Dans ce travail, la synthèse des échantillons a été effectuée par réaction à l'état solide à haute température.

III-5-4-1 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{8+\delta}$

La calcination nécessite l'utilisation d'un mélange homogène stœchiométrique de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO et Fe_2O_3 et de faible granulométrie. Les compositions étudiées sont préparées selon la réaction suivante:



Les quantités appropriées de (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO) sont broyées et mélangées dans un mortier en agate, puis subit le cycle thermique de calcination sur un lit de poudre non compacté afin de faciliter le dégazage des résidus organiques. Le mélange homogène de précurseurs est soumis à un traitement thermique de décarbonatation à 816 °C sous atmosphère dans un four.

Les pastilles de diamètre 13 mm et de 2 mm d'épaisseur environ ont été pressées dans une pastilleuse (Fig.III.6) pour la mise sous forme dans une presse isostatique à 3-5 ton/cm². Ces pastilles sont alors déposées sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et

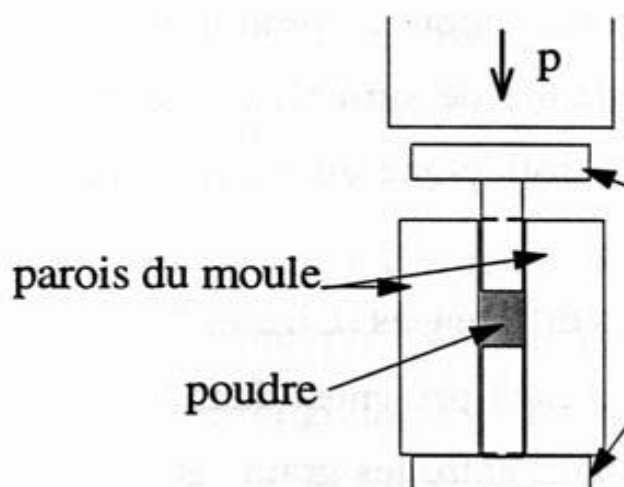


Fig. III.6 Schéma d'un moule de pressage uniaxial.

introduite à température ambiante dans un four. La température doit être optimisée (Fig.III.7 et 8) pour permettre le départ de CO₂ et la réaction chimique. Elle doit être aussi t

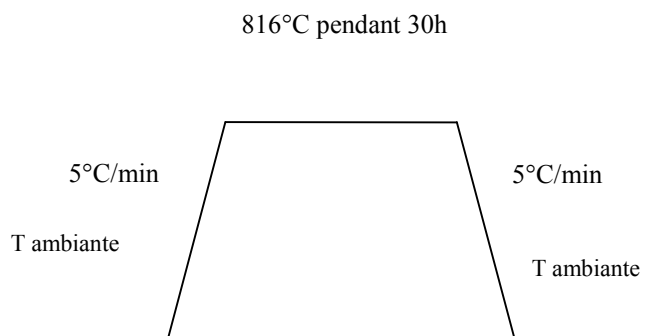


Fig. III.7 Programme thermique pour la calcination. [34]

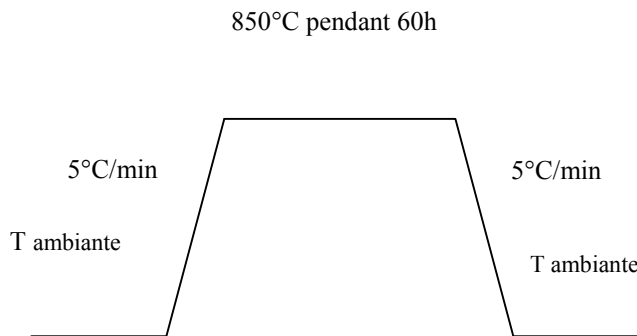


Fig. III.8 Programme thermique pour le frittage.

suffisamment basse pour éviter les départs des matériaux volatils nécessaires à la formation de la phase.

Bi2212 dopé avec Fe : les masses sont dans les proportions Bi : Sr : Ca : Cu : Fe correspondant à 2 : 2 : 1 : 2-y : y, avec ($y = 0.0125 \div 0.075$). Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



Cette réaction donne lieu à la formation d'une solution solide de composition **Bi₂Sr₂CaCu_{2-y}Fe_yO_{8+δ}**.

Bi2212 dopé avec Co : les masses sont dans les proportions Bi : Sr : Ca : Cu : Co correspondant à 2 : 2 : 1 : 2-y : y, avec ($y = 0.025$ et 0.05).

Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



L'organigramme représenté dans la figure.III.9 résume la procédure d'élaboration des échantillons.

III-5-4-2 Composés **Bi₂Sr₂CaCu₂M_xO_{8+δ}** (M : Zr, Ba, Si $x = 0.01 - 0.05$ et Pb : $x = 0,05 - 0,1$)

Les nouvelles compositions choisies sont : **Bi₂Sr₂CaCu₂Pb_xO_{8+δ}**, **Bi₂Sr₂CaCu₂Zr_xO_{8+δ}**, **Bi₂Sr₂CaCu₂Ba_xO_{8+δ}**, **Bi₂Sr₂CaCu₂Si_xO_{8+δ}**. La méthode de synthèse

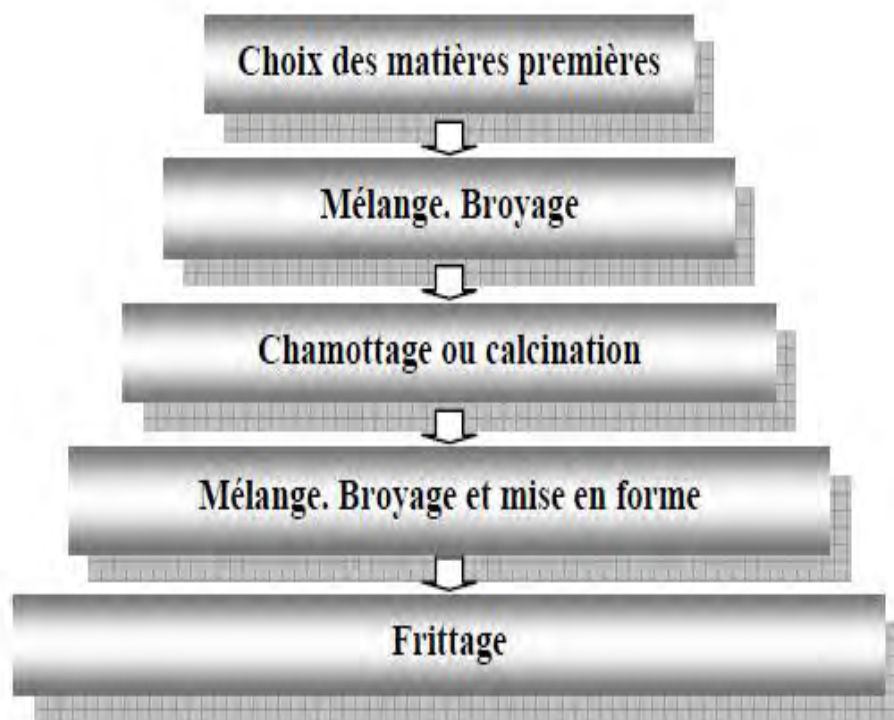


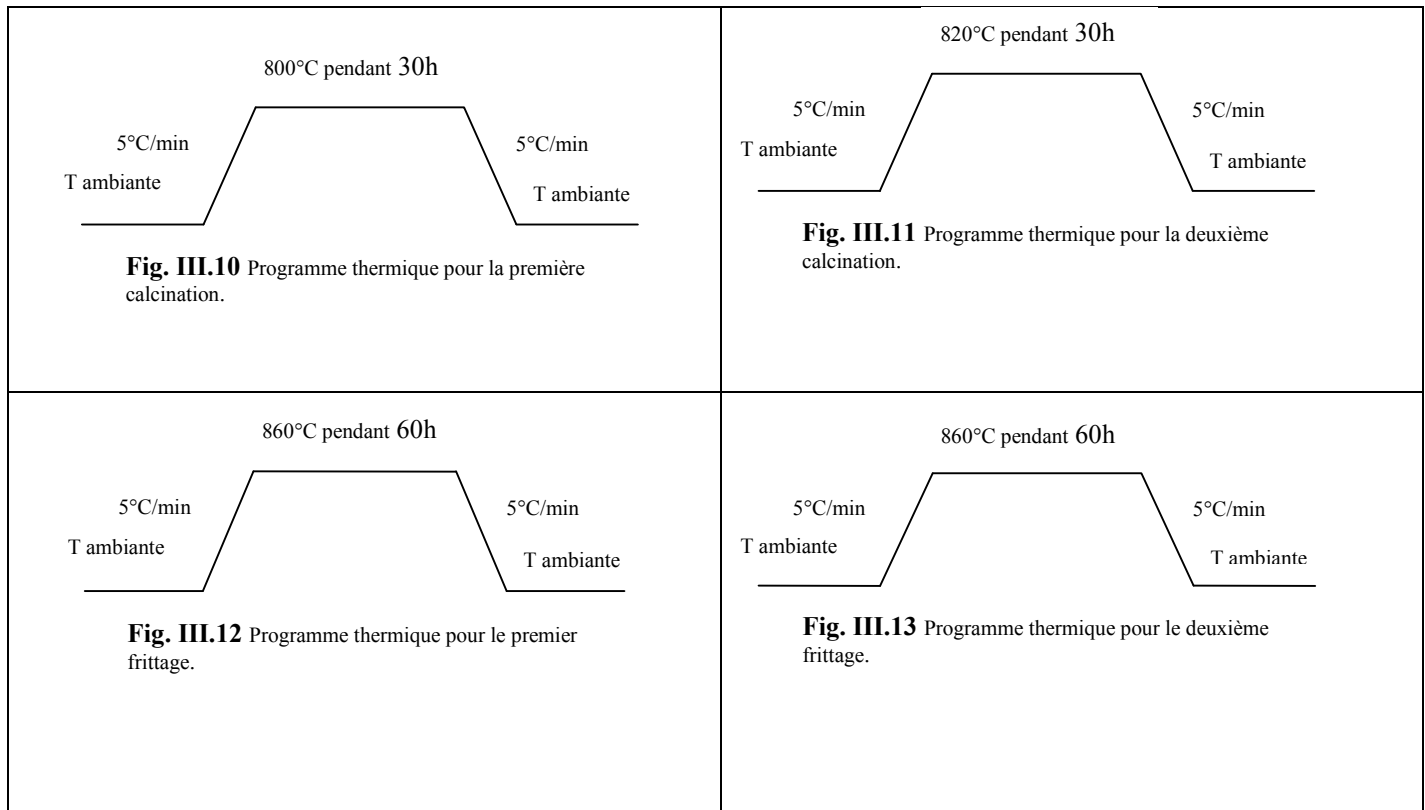
Fig. III.9. Principale étapes de préparation des céramiques.

utilisée est la même que celle décrite dans les études de substitution. La différence est la poudre obtenue est de nouveau calcinée et frittée selon les cycles thermiques.

Les compositions étudiées sont préparées selon les réactions suivantes :



Les figures III.10, III.11, III.12 et III.13 donnent les cycles des traitements thermiques utilisés pour la synthèse des phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Pb}_x\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Zr}_x\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Ba}_x\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Si}_x\text{O}_{8+\delta}$.



III-6 Les techniques de caractérisation

III-6-1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides. La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS, de déterminer les paramètres de maille d'un réseau cristallin et des positions atomiques (Dicvol 04), ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites « *DDRX* » (élargissement de pics de diffraction).

Une grande partie des diagrammes de DRX a été enregistrée sur un diffractomètre Rigala Multi Flex (Rigaku D/Max-IIIC) à goniomètre automatique (Fig III.14). Ce diffractomètre se trouve à l'université Abant İzzet Baysal de Bolu en Turquie. Les autres diagrammes de DRX ont été enregistrés sur le diffractomètre de l'université Mentouri de Constantine. Les radiations utilisées sont celles d'une anticathode de cuivre $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 36kV, $I=26 \text{ mA}$. Le diffractomètre est équipé de fentes de Soller à l'avant du porte échantillon tournant et d'un monochromateur. Le diffractomètre est

piloté par un micro-ordinateur grâce au système d'acquisition de données Diffrac. Un module spécifique permet le traitement des diagrammes.

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer suivante :

$$D_c = K\lambda / S \cos\theta \quad (5)$$

Avec: D_c : Diamètre des cristallites ;

K : constante de forme (~ 0.9) ;

λ : Longueur d'onde de la source ;

θ : Angle de diffraction de la raie (angle de Bragg) ;

S : Largeur totale à mi-hauteur corrigée (largeur mesurée - largeur instrumentale).

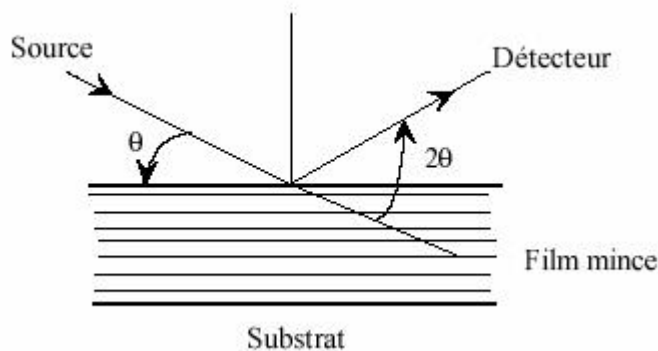


Fig. III.14 Schéma de principe et photographie de diffractomètre de l'université Abant İzzet Baysal en Turquie qui permet la mesure de spectre $\theta - 2\theta$ par diffraction de rayons X

III-6-2 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 :

- M_n : 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 :

$$F_N = \frac{N}{\langle |\Delta 2\theta| \rangle N_{Possible}}$$

$N_{Possible}$: Nombre de diffractions observées jusqu'au pic numéro N [82].

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 [83].

III-6-3 Microscopie Electronique à balayage (MEB)

III-6-3-1 Généralités

Le fonctionnement du MEB (Fig. III.15 et Fig. III.16) à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de



Fig.III.15 Photographie du MEB de l'université Abant İzzet Baysal en Turquie.

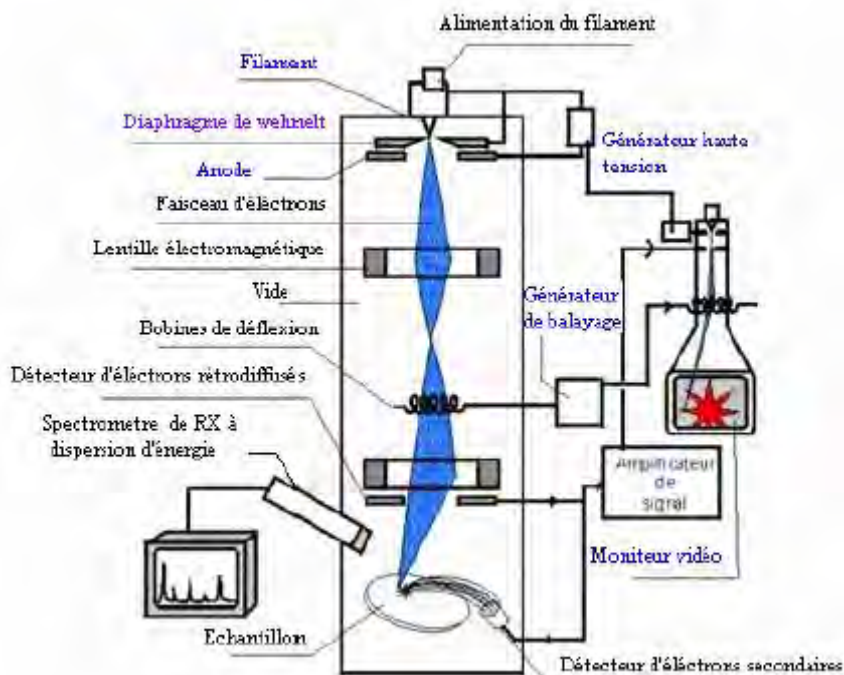


Fig. III.16 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

ces électrons avec l'échantillon. Ces 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 de matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réémission d'électrons et de phonons, absorption d'électrons et courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibrations du réseau. Cette poire d'interaction va se traduire par une émission plus ou moins forte d'électrons qui seront captés par un détecteur placé près de l'échantillon. Au final, une image de l'échantillon est obtenue. La précision et la qualité de l'image dépendent de la taille de la " poire d'interaction ". Le MEB utilisé de marque JEOL type JSM-6390-LV équipé d'une lithographie à faisceau électronique (Raith ELPHY Quantum) est à l'Université de Abant İzzet Baysal (Turquie). Il permet de visualiser l'état granulaire et, quand c'est le cas, la cristallinité des échantillons. L'analyse qui est faite est une analyse de surface. L'analyse de couches plus profondes ne peut être faite qu'après modification de l'échantillon par une attaque chimique ou une coupe.

Nous avons utilisé des agrandissements de 1000 et de 5000 qui révèlent bien les caractéristiques de texture de chaque échantillon polycristallin observé. Nous avons cassé de petits morceaux d'échantillon afin d'observer une surface de rupture de l'échantillon. Les observations ont été faites à la température ambiante.

III-6-3-2 EDAX et microsonde X

Cette méthode est toujours couplée au MEB. C'est une méthode d'analyse puissante permettant un dosage très précis des différents cations présents dans les pastilles. Elle nous a permis de confirmer pour les échantillons optimisés qu'une composition proche de l'idéale était atteinte en ce qui concerne les cations de Bi, Sr, Cu et Ca.

III-6-4 Résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$

Les courbes de résistivité en fonction de la température, mesurées entre l'ambiante et une très basse température ($5K^{\circ}$ - $300K^{\circ}$), permettent d'obtenir la température critique de l'échantillon, ainsi que son comportement à l'état normal.

III-6-4-1 Méthode de mesure

La méthode de mesure est celle dite à quatre points. Des contacts métalliques sont réalisés sur l'échantillon : deux contacts pour injecter le courant et deux autres pour mesurer la tension. Une source fournissant un courant alternatif d'amplitude constante et de fréquence égale à 18Hz est utilisée. La valeur efficace de courant typique utilisée est de 1mA. La tension est mesurée à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone et à verrouillage de phase de marque EG&G PAR117. La très grande résistance d'entrée présentée par l'appareillage permet d'une part de s'affranchir des résistances de contact et d'extraire le signal du bruit d'autre part.

III-6-4-2 Configuration des contacts

Des contacts d'argent ont été déposés sur la surface de l'échantillon (Fig. III.17.). Les échantillons subissent un traitement thermique à 300°C pendant 30mn pour évaporer le solvant (isolant) contenu dans la laque déposée d'une part et assurer une légère diffusion de l'argent dans le SHTC d'autre part. Cette dernière opération permet d'avoir un contact ohmique et d'abaisser la résistance de contact.

La fragilité des échantillons exige une manipulation attentive. Les échantillons sont montés dans une configuration standard à quatre contacts, afin d'assurer une injection homogène de courant le long de l'échantillon, et que les lignes équipotentiellles ne soient pas déformées. Pour minimiser la résistivité à l'interface échantillon/fils de contact, un dépôt d'argent avant la soudure électrique est indispensable. Ceci permet éventuellement d'éviter le chauffage du aux contacts. La résistance de contact doit être stable et ne pas évoluer dans le temps.

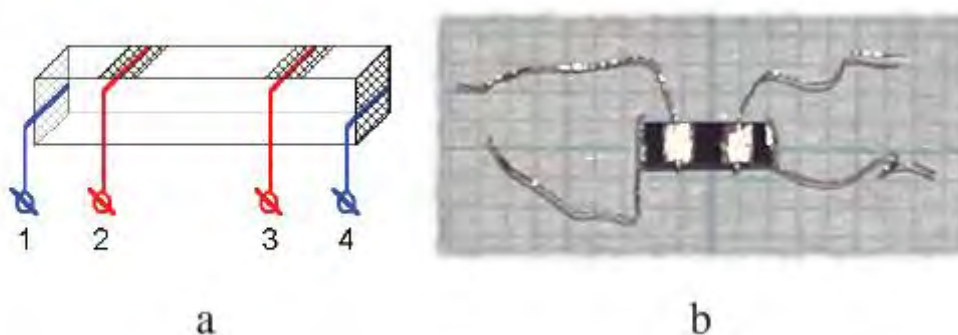


Fig. III.17 Échantillon pour mesures de résistivité en quatre points: a) schéma : les connecteurs 1 et 4 (bleus) amènent le courant, les connecteurs 2 et 3 (rouges) mesurent la tension ; b) réalisation pratique.

La formule suivante (loi d'ohm lorsque l'échantillon est dans l'état normal) permet de connaître la résistivité ρ (les indices correspondent aux connecteurs de la figure III.17 :

$$\rho = \frac{V_{2-3}}{I_{1-4}} \times \frac{S}{l_{2-3}} = R_{échan} \times \frac{S}{l_{2-3}} \left[\Omega.cm \right] \quad (1)$$

où :

I_{1-4} : intensité efficace du courant électrique ;

S : section de l'échantillon ;

V_{2-3} : tension mesurée

l_{2-3} : distance entre les deux contacts de mesure de la tension.

A très basse température, la résistivité résiduelle, qui est la résistivité de l'échantillon extrapolée à 0 K°, dépend des collisions des électrons avec les défauts du cristal (impuretés, lacunes, dislocations, surfaces...). Le critère utilisé pour caractériser la qualité d'un échantillon est le rapport de résistivité résiduel RRR, rapport entre la résistivité à haute température (à 300K en général) et la résistivité résiduelle.

$$RRR = \rho_{300K} / \rho_{0K}$$

La mesure de la résistivité en fonction de la température se fait dans un dispositif qui permet de contrôler et de mesurer la température. Pour cela, nous utilisons un cryostat à circulation de marque **JANIS modèle Supertran ST-100** équipé d'une résistance de chauffage, d'une sonde de température à diode **au silicium modèle DT-470** et d'un support échantillon pour mesures de résistivité. L'échantillon est placé dans le vide d'isolation du cryostat en contact thermique avec la résistance chauffante et la sonde de température. Un contrôleur de température, de marque **LakeShore modèle 625**, permet la régulation et la lecture de la température de l'échantillon. Le système permet de faire des mesures à des températures comprises entre 4,2 K et 400 K. Le dispositif est actuellement utilisé avec l'hélium liquide à des températures comprises entre 4,2 K et 300 K. L'enregistrement des points de mesures (tension, température) est fait par microordinateur grâce à une carte d'acquisition de données de marque Keithley modèle 2400 et au logiciel LabView 7.0 de National Instruments.

III-6-5 Magnétométrie et cryostat 7 T

Les mesures de la susceptibilité en DC (direct current) et en AC (alternatif current) effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à l'Université de Abant İzzet Baysal (Turquie). Le magnétomètre est disposé dans une bobine supraconductrice de 7 T, elle-même disposée dans un cryostat à bain d'hélium liquide. Le champ de la bobine supraconductrice est réglé par alimentation de marque LakeShore modèle 625. L'échantillon et le dispositif de mesure de susceptibilité sont placés dans un anticryostat lui-même placé dans le cryostat. Le système de mesure est alimenté par une source courant-tension de marque Keithley modèle 2400. La température de l'échantillon est réglée et mesurée par un contrôleur de température de marque Cryogenic.

III-6-6 La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique représente le rapport sans dimension de l'iamantation M sur le champ magnétique appliqué H : $\chi = M/H$. La mesure de la susceptibilité dépend du type de champ magnétique appliqué :

- Champ continu ou constant : on mesure la susceptibilité DC (Direct Current) ;
- Champ alternatif d'amplitude et de fréquence constante : on mesure la susceptibilité AC (Alternative Current).

La susceptibilité AC est la plus utilisée parce qu'elle est la plus facile à mettre en œuvre. En effet, elle ne nécessite pas des valeurs importantes de champ magnétique et donc d'utiliser une bobine supraconductrice. La susceptibilité mesurée de cette manière est décomposée en deux parties réelle et imaginaire :

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

χ' ou partie réelle est la partie du signal mesuré en phase avec le champ alternatif appliqué. Elle est proportionnelle à l'énergie magnétique moyenne emmagasinée dans l'échantillon. Elle renseigne aussi sur la température de transition critique et permet de mettre en évidence la coexistence de plusieurs phases présentant des températures critiques différentes.

χ'' ou partie imaginaire est la partie du signal mesuré en quadrature de phase avec le champ alternatif appliqué. Elle est proportionnelle à l'énergie transformée en chaleur pendant un cycle du champ AC (dissipation). Elle reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie magnétiques. Elle a également été mise à profit pour étudier séparément le comportement des grains et des joints de grains dans les céramiques supraconductrices.

La figure III.18 donne un exemple idéalisé de variation de la susceptibilité AC en fonction de la température avec l'identification des différents états du matériau lors de la transition.

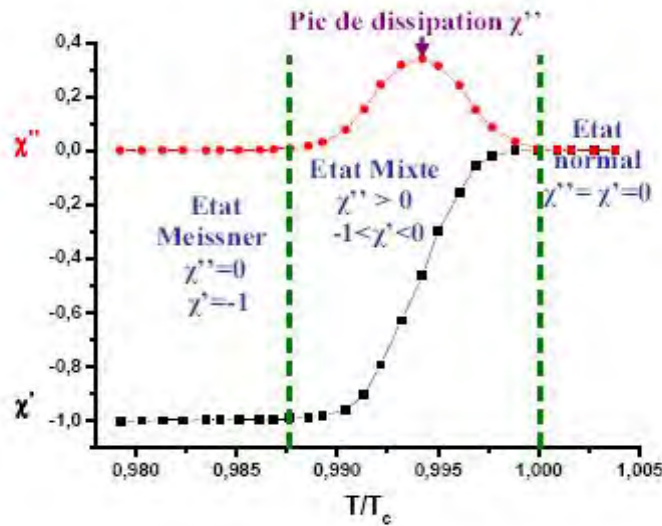


Fig. III.18 Parties imaginaire et réelle de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température réduite T/T_c .

III-6-7 Champ démagnétisant, facteur démagnétisant

Tout corps aimanté produit un champ magnétique dans toute l'espace, y compris à l'intérieur lui-même. Un matériau dans l'état supraconducteur placé dans un champ magnétique H_a acquiert une aimantation M et crée un champ magnétique appelé champ démagnétisant H_d . On définit le facteur démagnétisant par la relation :

$$N = H_d / 4\pi M \text{ (CGS)}$$

Ce facteur, compris entre 0 et 1, est fonction de la géométrie de l'échantillon et de son orientation par rapport au champ magnétique comme le montre la figure III.19. Lorsque le champ H_a est appliqué selon l'axe z , le facteur N_z d'un cylindre infiniment long est égal à 0 alors que dans le cas d'un disque d'épaisseur $d \rightarrow 0$ et de rayon R , $N_z = 1$. Quand l'épaisseur d du disque n'est pas négligeable ($d \ll R$), $N_z = 1 - \delta_1$ et $N_x = N_y = \delta_1 / 2$ (avec $\delta_1 = \pi d / 2 R$).

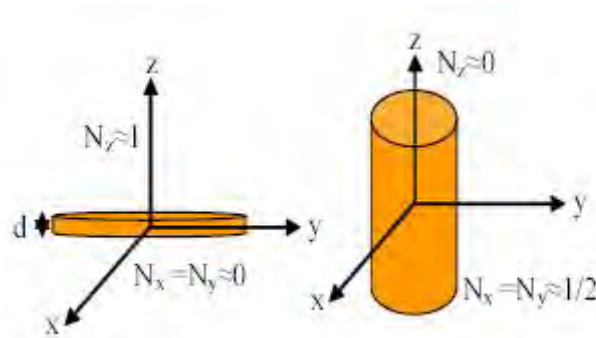


Fig. III.19 Facteurs de démagnétisation correspondant à des échantillons de différentes géométries et soumis à un champ magnétique orienté selon l'axe z.

L'aimantation suit la relation :

$$M = \chi H_a / (1 + 4\pi N \chi) \text{ (CGS)}$$

Soit pour un supraconducteur présentant un effet Meissner total (champ magnétique H inférieur au premier champ critique H_{c1} , $\chi = -1/4\pi$) :

$$M = -H_a / 4\pi(1 - N) \text{ (CGS)}$$

Dans un tel cas, le champ réel vu par l'échantillon, dit champ interne H_i , s'écrit :

$$H_i = H_a / (1 - N) \text{ (CGS)}$$

La comparaison du volume d'un échantillon, de son aimantation totale et de son aimantation volumique calculée à partir de relation (2 ???) permet l'estimation du pourcentage de volume supraconducteur dans cet échantillon.

III-6-8 Volume supraconducteur

Le volume supraconducteur des cristaux peut être estimé lorsque le champ magnétique est inférieur à H_{c1} . La relation donne l'aimantation M du cristal si celui-ci totalement supraconducteur : C'est l'aimantation calculée (M_{cal}). La comparaison de cette aimantation avec l'aimantation mesurée (M_{mes}) renseigne sur le volume supraconducteur par rapport au volume total.

$$M_{mes} / M_{cal} = V_{supra} / V_{tot}$$

Chapitre IV

Les substitutions

IV-1 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$

IV-1-1 Étude structurale

IV-1-1-1 Diffraction de rayons X (DRX)

Les figures IV.1, IV.6 et IV.10 montrent les spectres de DRX des différentes phases obtenues. Ces spectres ont été réalisés en utilisant la longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ de 1.54185\AA . Les conditions d'excitation sont les suivantes: $U=40\text{KV}$, $I=20\text{ mA}$.

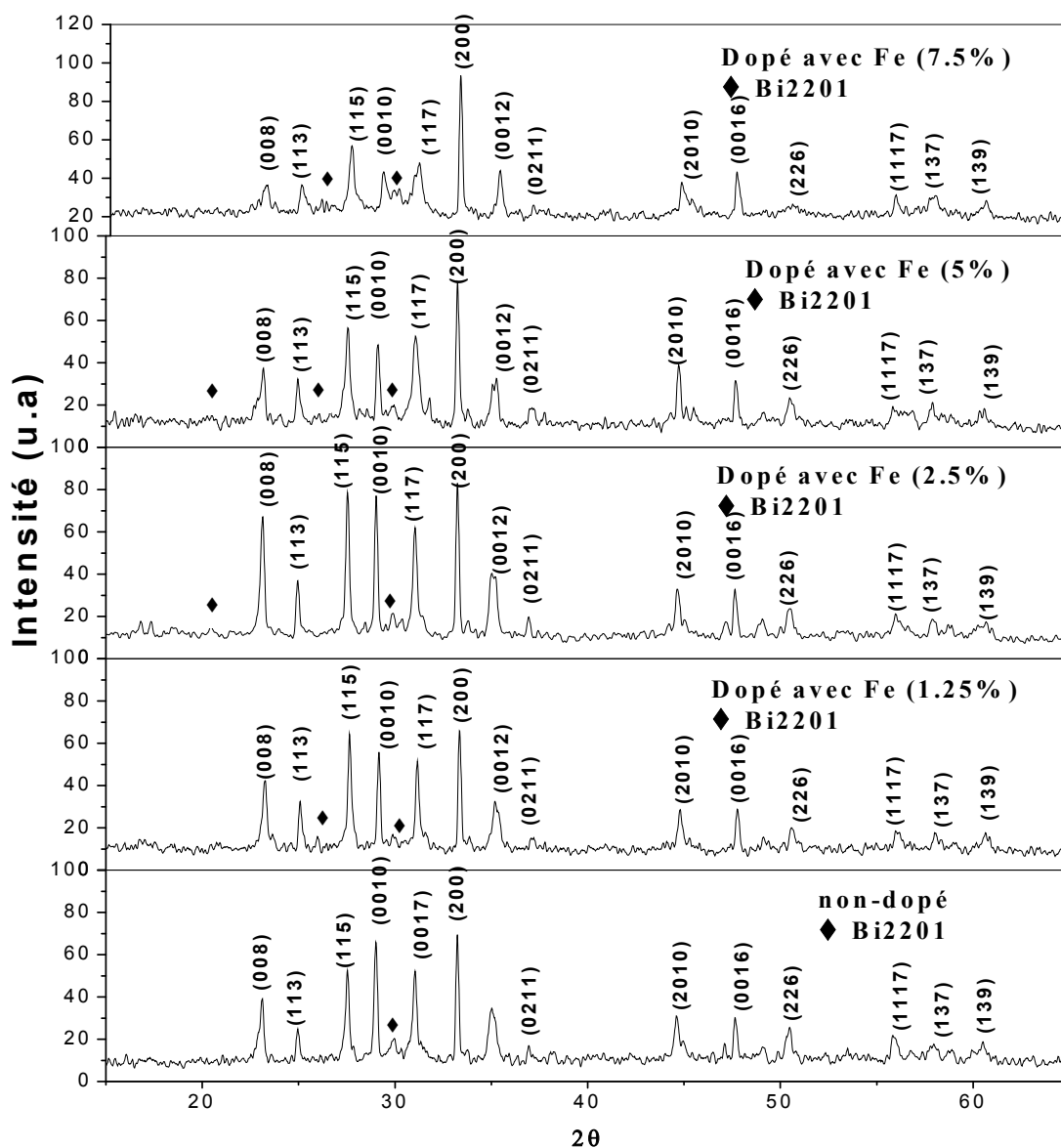


Fig. IV.1. Diffractogrammes de DRX des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$ avec ou sans Fe.

La figure IV.6 montre la superposition des spectres de DRX des échantillons de Bi(Fe)₂₂12, dopés ou non par le fer ($x = 0 ; 0.0125 ; 0.025 ; 0.05 ; 0.075$) et frittés à 845 °C pendant 60h. Cette superposition illustre l'effet du taux x de fer sur l'obtention de la phase Bi(Fe)₂₂12. On note la présence des raies principales de la phase supraconductrice Bi₂₂12 qui varient en fonction du dopage en fer. Les pics de faible intensité sont attribuables à des réflexions satellites traduisant le caractère de la modulation. Les remarques suivantes peuvent être faites :

- L'intensité des raies principales (008) et (0010) diminue légèrement pour $y = 0.05, 0.075$;
- L'intensité des raies (115) et (117) diminue de manière remarquable pour $y = 0.05, 0.075$.

Malgré la présence majoritaire de la phase Bi(Fe)₂₂12, on note un certain nombre de phases secondaires. La proportion de la phase parasite Bi(Fe)₂₂01 augmente en fonction de la concentration du fer. Elle est associée éventuellement à une mauvaise qualité des joints de grains due à la présence des phases secondaires Bi₃221 et (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [84]. Dans tous les cas, les largeurs à mi-hauteur des différentes raies varient très peu en fonction de la concentration de fer.

Les affinements des paramètres de maille ont été réalisés en utilisant le logiciel Dicvol04. Les résultats donnent une structure tétragonale appartenant au groupe d'espace A_{ma}. Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau IV.1. La figure IV.2 donne une représentation de la variation du paramètre de maille c en fonction de la concentration x en fer. La valeur de c diminue de façon approximativement linéaire. Cette diminution de c est attribuée à un rayon atomique plus petit des atomes de Fe (rayon ionique de Fe⁺³ = 0.64 Å) (rayon ionique de Cu²⁺ = 0.72 Å) par rapport à celui des atomes de Cu. Par contre, le paramètre a passe par un minimum lorsque x augmente. Il faut relever aussi que le paramètre a des échantillons dopés est toujours inférieur à celui des échantillons non dopés.

Tableau IV.1

Taux de Fe	0	1,25 %	2,5 %	5 %	7,5%
a (Å)	5,41281	5,40233	5,33842	5,32680	5,40482
c (Å)	30,77014	30,72701	30,70719	30,54453	30,48254

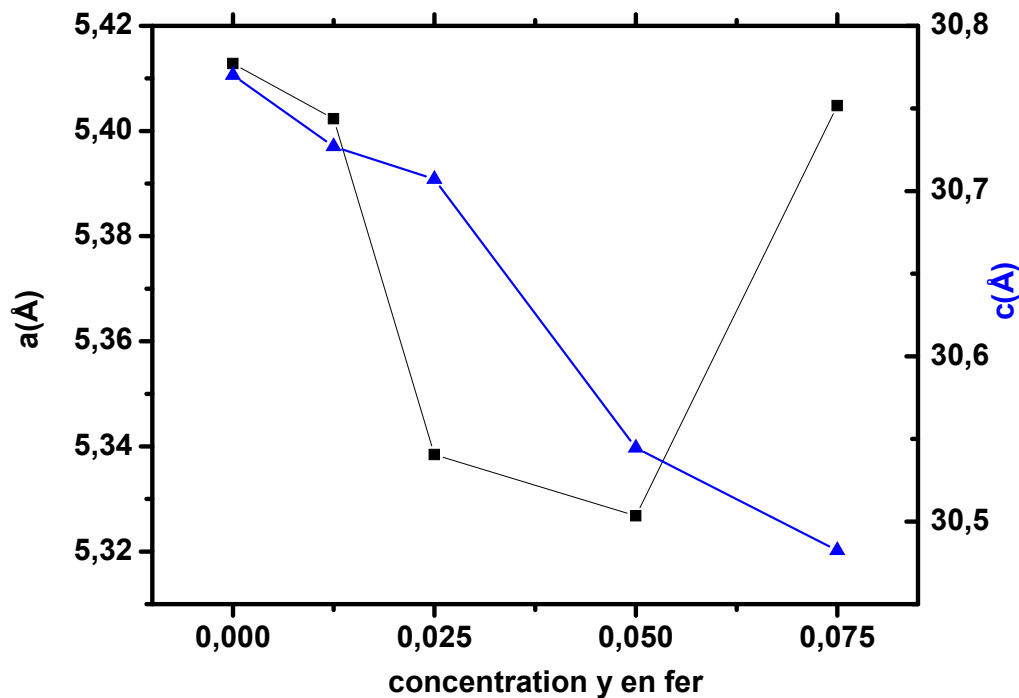


Fig. IV.2 Evolution des paramètres de maille a (■) et c (▲) de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration x en Fer.

IV-1-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.3 représente les photographies au MEB des pastilles de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ces photos montrent que les échantillons sont composés de grains plats (plaquettes) avec une taille variable de distribution aléatoire. Cet aspect bidimensionnel des grains est bien connu dans les céramiques SHTC. La présence de porosité, de phases secondaires ou de ségrégations des solutés dans les joints de grains pour l'échantillon dopé avec 1.25 % de Fe, peut expliquer la qualité de cet échantillon ou bien la nature des grains qui deviennent plus allongés. Nous observons aussi une légère coalescence des grains pour l'échantillon dopé avec 2.5 % de Fe. Ce phénomène va dans le sens d'une densification du matériau et d'une meilleure connectivité intergrains. La microstructure de ce dernier échantillon est constituée d'une alternance de pores et d'aiguilles ou whiskers. La présence d'aiguilles est typique du composé Bi2212.

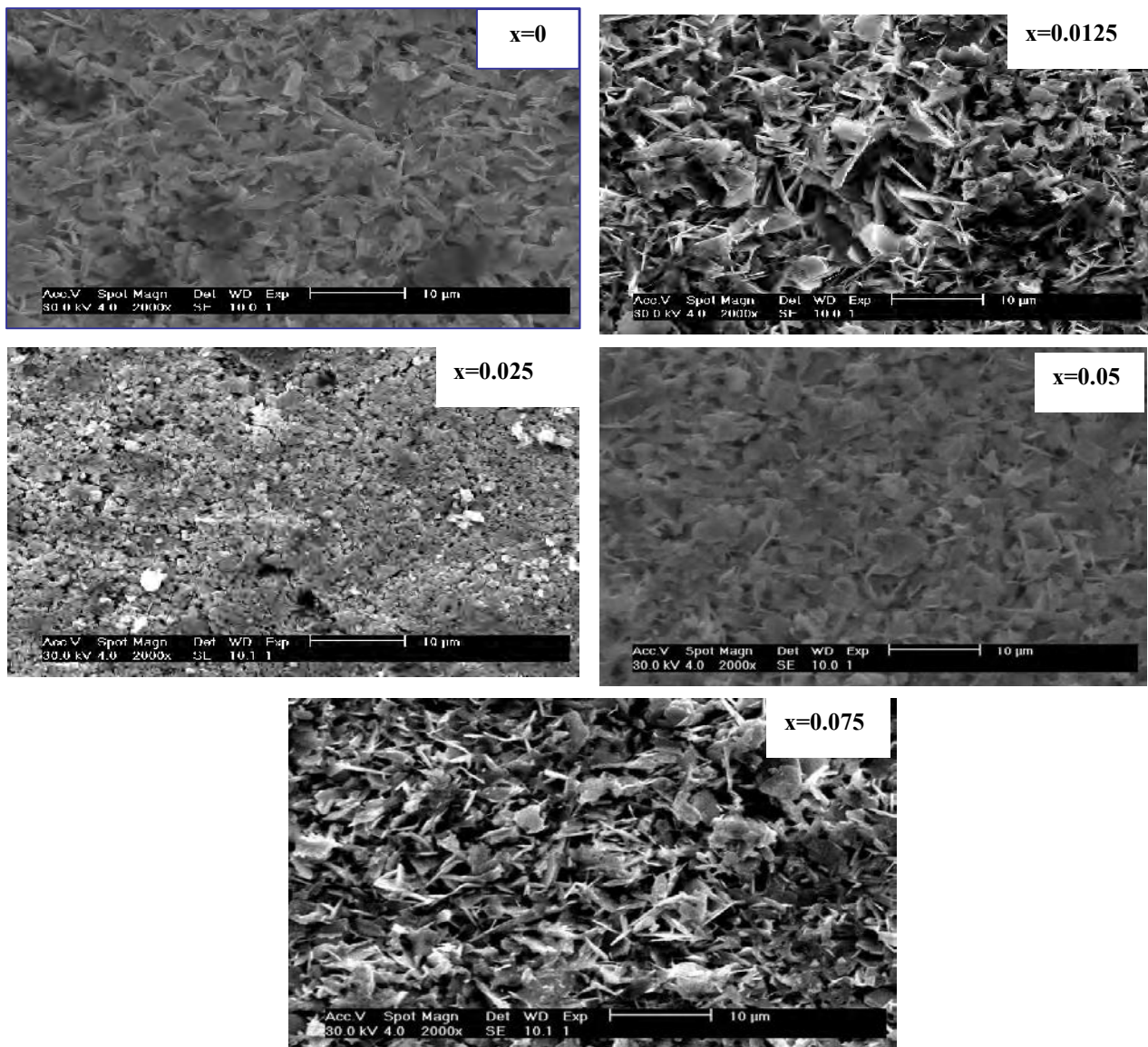


Fig. IV.3 Micrographies MEB pour différents pourcentages de Fe.

IV-1-2 Mesures magnétiques

La mesure de susceptibilité AC sur des échantillons supraconducteurs granulaires ou céramiques présente des caractéristiques particulières. Le comportement de l'échantillon supraconducteur, auquel est appliqué un champ magnétique, dépendra du matériau qui le constitue mais aussi de la forme des grains, de leur orientation par rapport au champ et surtout de leur connectivité. La figure IV.4, représentant les parties réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité AC d'un échantillon de Bi2212 non dopé, illustre ce comportement. Lorsque la température augmente χ' montre une première transition qui correspond à la dégradation progressive des jonctions Josephson constituant les joints de grains. Ces jonctions laissent

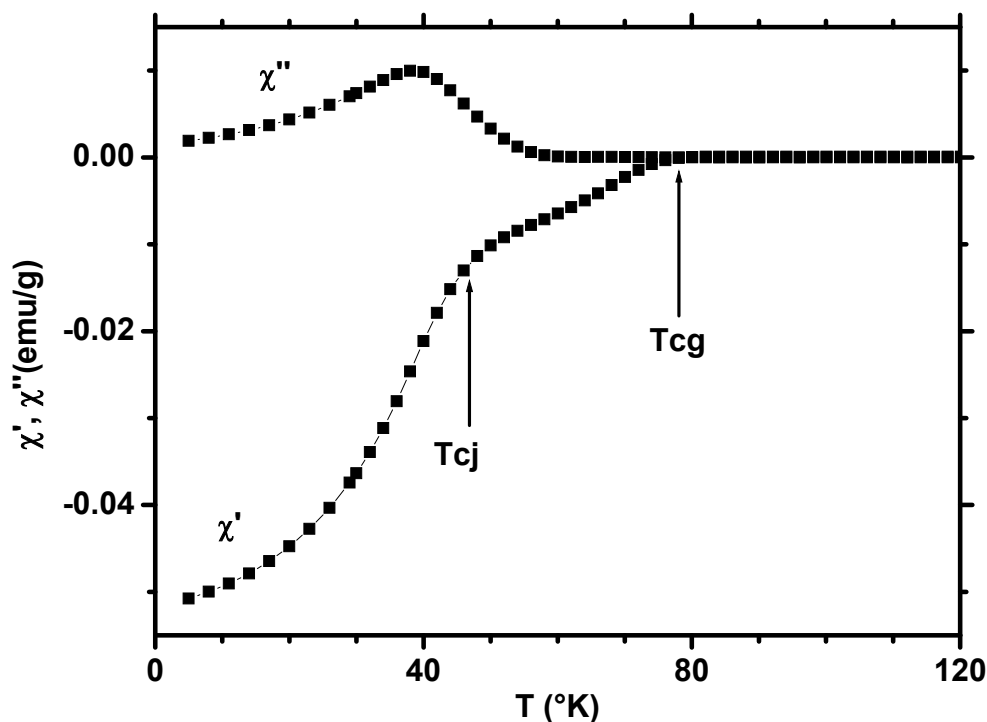


Fig. IV.4 Partie réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité AC de l'échantillon de Bi2212 non dopé. Les flèches indiquent les points où sont déterminées les températures de transition intragranulaire ou de grain (T_{cg}) et intergranulaire ou de joint de grain (T_{cj}).

passer le courant intergranulaire tant que les valeurs locales de ξ , de λ et H_c , dépendantes de la température, le permettent. Le signal diamagnétique diminue dans la zone de la transition parce que, d'une part, les boucles de courant d'écrantage diminuent de dimension et, d'autre part, la densité de courant critique J_c diminue elle aussi avec la température. T_{cj} peut être aussi associée à l'interruption du courant dans les joints de grains. La transition intergranulaire, qui se termine à T_{cj} , correspond aussi à la zone du pic observé dans χ'' . Cette dernière représente la partie dissipative de la susceptibilité AC correspondant aussi à l'aire des cycles d'hystérésis induits par le champ magnétique AC appliqué. La transition intergranulaire est suivie par la transition intragranulaire qui se termine à T_{cg} ou T_c^{onset} . Dans cette zone, le signal diamagnétique diminue parce que λ , divergeant avec la température près de T_c , devient de plus en plus comparable à la taille des grains qui de ce fait ne sont plus supraconducteurs.

La figure IV.5 représente les courbes de susceptibilité AC en fonction de la température $\chi(T)$. La figure IV.5a représente les parties imaginaires (courbes supérieures) et réelles (courbes inférieures) de $\chi(T)$. La figure IV.5b représente les courbes normalisées à la

valeur à 5 K des parties réelles de $\chi(T)$. Cette représentation permet d'avoir une meilleure

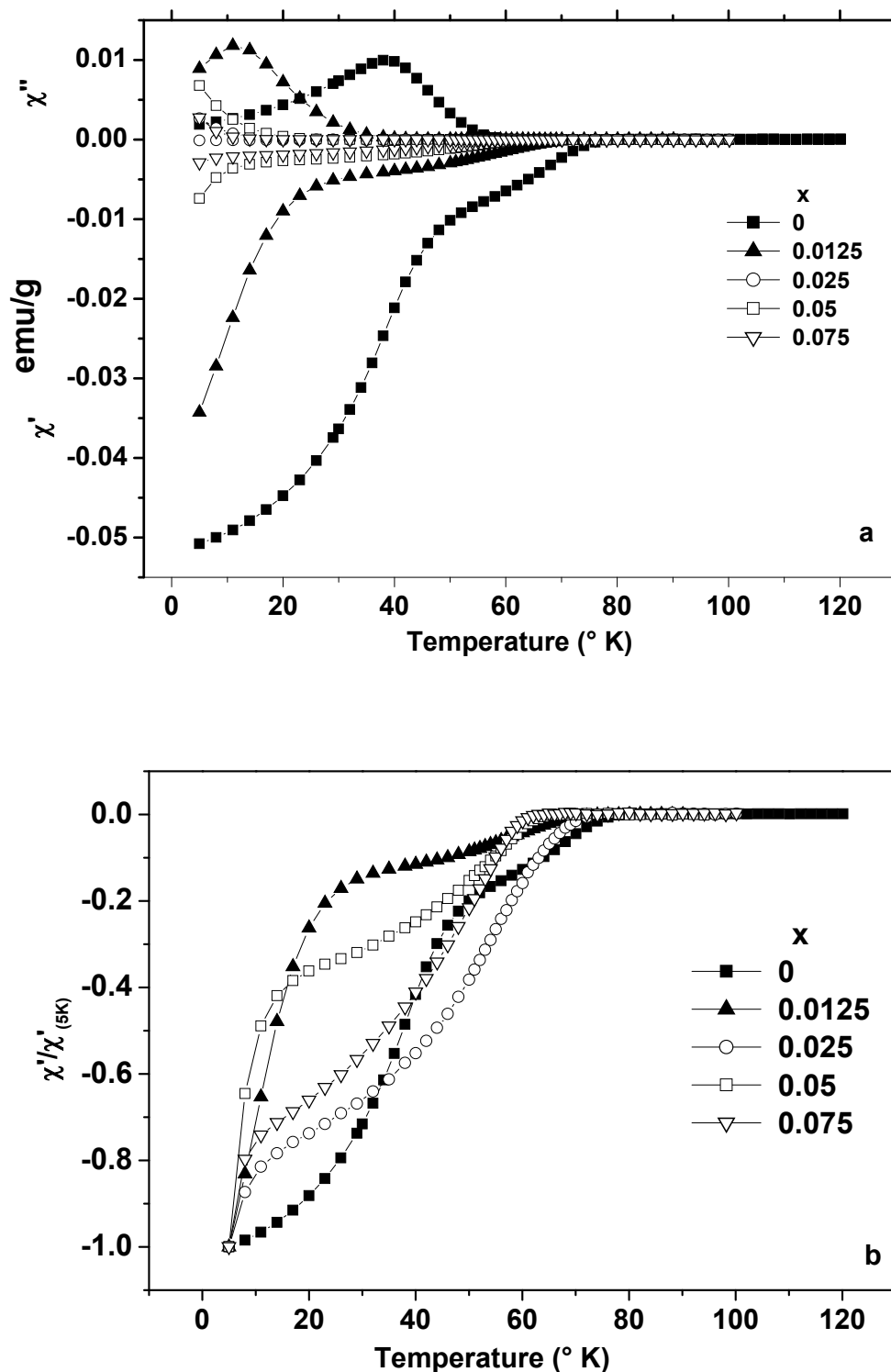


Fig. IV.5 Les courbes de susceptibilité magnétique de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$ pour différents pourcentages de fer : (a) parties réelles $\chi'(T)$ et imaginaires $\chi''(T)$; parties réelles $\chi'(T)$ normalisées à la valeur à 5 K.

estimation du caractère des relatives transitions des échantillons. On observe sur la figure IV.5 la diminution de la température de transition des grains T_{cj} avec le taux x de Fe. Cette diminution est comparable à celle observée dans la référence 85. L'échantillon dopé avec 7.5% de Fe présente la plus large transition par rapport à l'échantillon non dopé. On peut expliquer l'élargissement de la transition par la présence en quantité plus importante de la phase Bi2201 mais aussi par une plus faible texture qui, dans ce cas, est lié à une moins bonne connectivité des plaquettes. Certaines inhomogénéités présentes dans le matériau, comme la phase Bi2201 associée éventuellement à une mauvaise qualité des joints de grains, elle-même due à la présence des phases secondaires, en sont probablement la cause. Ceci confirme cependant la mauvaise texturation observée par DRX.

Le volume supraconducteur est proportionnel à la valeur à 5 K de la partie réelle de $\chi(T)$. La courbe de susceptibilité de l'échantillon non dopé montre le plus grand volume supraconducteur. Lorsque le dopage augmente, ce volume supraconducteur diminue. Ceci peut être expliqué par le changement du taux de porteurs et la présence des phases parasites.

La figure IV.6 présente les valeurs de la température critique T_c^{onset} obtenues à partir des courbes de la figure IV.5. On remarque que la température de transition T_c décroît de façon monotone avec le dopage. Ceci peut s'expliquer par l'incorporation du fer dans le plan CuO_2 responsable de la supraconductivité [86-92].

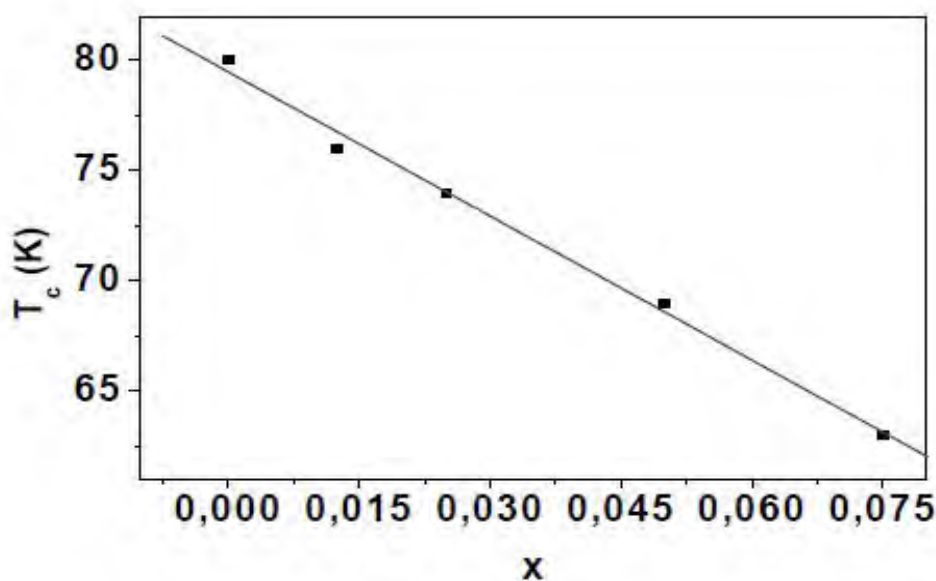


Fig. IV.6 Variation de la température critique T_c en fonction des concentrations x de Fe.

IV- 2 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{8+\delta}$

IV-2-1 Etude structurale

IV-2-1-1 Diffraction de rayons X

La figure IV.7 montre les spectres DRX des différents échantillons dopés ou non par du cobalt. Cette figure illustre l'effet du taux x de Cobalt sur l'obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Co})2212$. On constate la dominance de la phase $\text{Bi}2212$ caractérisée par la présence majoritaire des pics principaux du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. L'examen des spectres indique que l'intensité de la raie caractéristique (0010) de la phase $\text{Bi}2212$ localisée à $2\theta = 29.08^\circ$ augmente considérablement pour une teneur de 5%. De plus ce spectre montre une légère augmentation de l'intensité du pic de la phase parasite $\text{Bi}(\text{Co})2201$, identifié à $2\theta = 30.08^\circ$, proche de la raie (0010) de la phase $\text{Bi}(\text{Co})2212$. Ce phénomène a déjà été observé par un auteur [93]. Les raies des spectres des échantillons dopés sont déplacées à droite des raies correspondantes du spectre de l'échantillon non dopé.

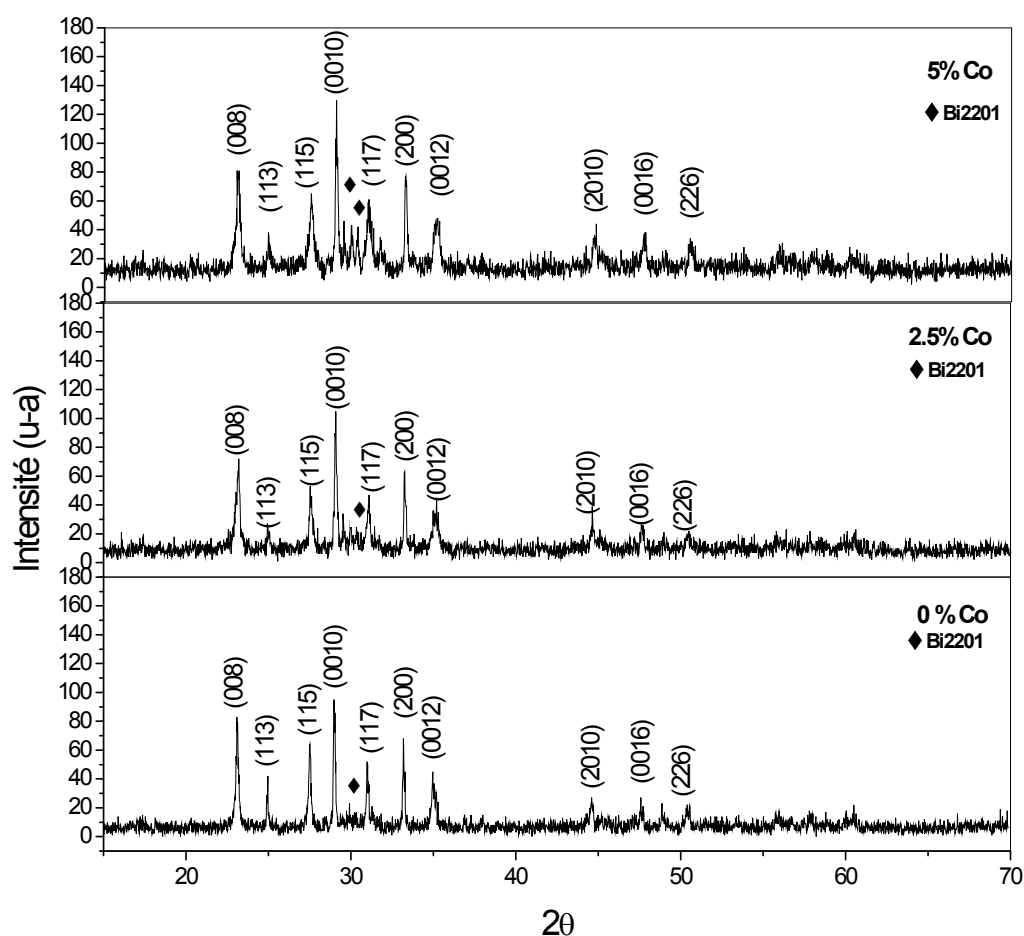


Fig. IV.7. Diffractogrammes X des échantillons synthétisés avec ou sans cobalt.

L'évolution du paramètre de maille des divers composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{8+d}$ avec le taux de cobalt est présentée dans le tableau IV.2. Avec l'augmentation du contenu en Co des échantillons, nous observons que le paramètre de maille c diminue pendant que le paramètre a passe par un minimum. Cette évolution peut être le résultat d'une simple substitution des ions Cu^{2+} , de rayon ionique 0.72 Å, par des ions Co^{2+} , de rayon ionique 0.65 Å [94]. De plus, le paramètre a de l'échantillon contenant 5% de cobalt est plus grand que celui de l'échantillon pur.

Tableau IV.2

Taux de Co	0%	2,5%	5%
a (Å)	5,39766	5.34177	5.73432
c (Å)	30,81959	30.61966	30.60278

IV-2-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.8 représente les microphotographies au MEB des échantillons, dopés avec le cobalt ($x= 0.025$ et $x= 0.05$). Les grains ont la même morphologie et le même alignement. La taille des grains a une distribution aléatoire avec quelques grains dépassant 5µm. Les grains sont assez denses et bien connectés. C'est ce que confirme la relative faible porosité apparente qui peut être observée. La forme des grains est aplatie et une structure

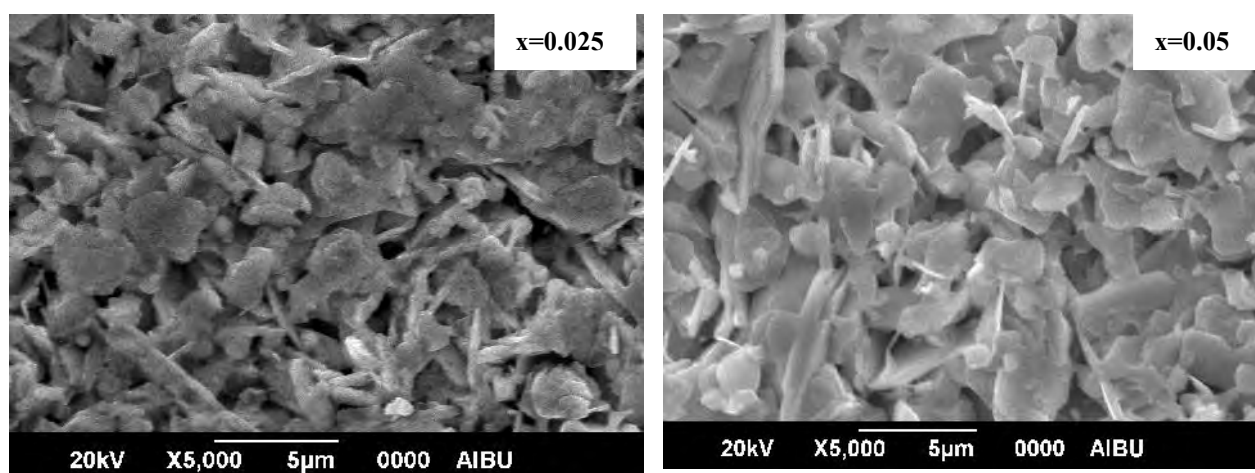


Fig. IV.8 Micrographies MEB pour différents pourcentages de Co.

lamellaire peut se remarquer dans les deux échantillons. Certains grains sont inclinés de façon à être confondus avec des whiskers qui sont présents pour l'échantillon ayant un taux x de cobalt égal à 0.025.

La substitution de cobalt dans les grains des échantillons dopés a été confirmée par l'analyse qualitative EDX présentée sur la figure IV.9.

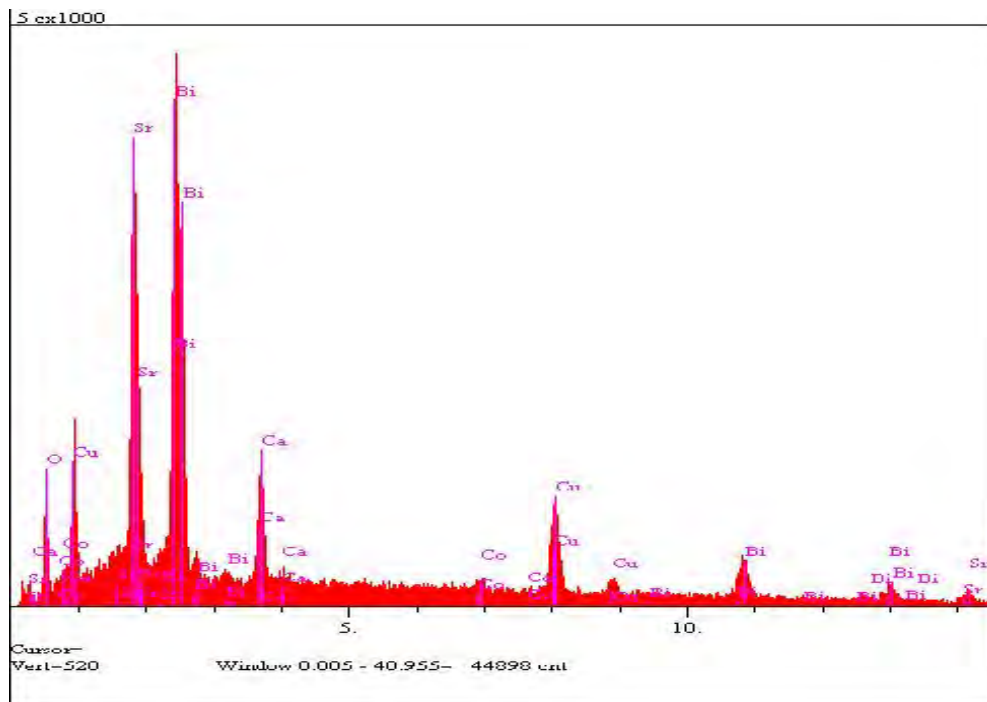


Fig. IV.9 Spectre EDX pour l'échantillon substitué avec 0.05 Co.

IV-2-2 Mesures magnétiques

La figure IV.10 montre la variation de la susceptibilité $\chi(T)$ pour les échantillons dopés au cobalt. La température de transition critique T_c^{onset} définie à partir du palier à haute température, correspondant à l'état normal de l'échantillon, par le point où la courbe change de pente. L'augmentation du taux de cobalt de 2.5% à 5% entraîne une baisse de la T_c de 75 à 68 K. Les transitions sont larges et semblent diminuer légèrement avec le taux de cobalt. Les résultats sont en bon accord avec les études précédentes [95-99].

La température T_{cj} diminue avec l'augmentation du taux de cobalt. Les courbes $\chi''(T)$ présentent des pics de dissipation qui se décalent vers les basses températures lorsque le taux de cobalt augmente. Ce décalage reflète l'augmentation de la force et de l'énergie de piégeage à basse température. L'amplitude maximale des pics de dissipation (χ''_{max}) augmente avec le taux de Co et reflète l'accroissement des aires des cycles à chaque période du champ magnétique AC. Elle traduit l'irréversibilité magnétique dans l'échantillon. Comme le champ magnétique AC est de faible amplitude, χ''_{max} dépend également de la géométrie des grains, de la densité des défauts actifs et de la dimension de ces derniers.

Le dopage par cobalt modifie la stœchiométrie δ en oxygène et provoque aussi une distribution hétérogène de l'oxygène. Les mesures magnétiques semblent indiquer une amélioration du volume supraconducteur.

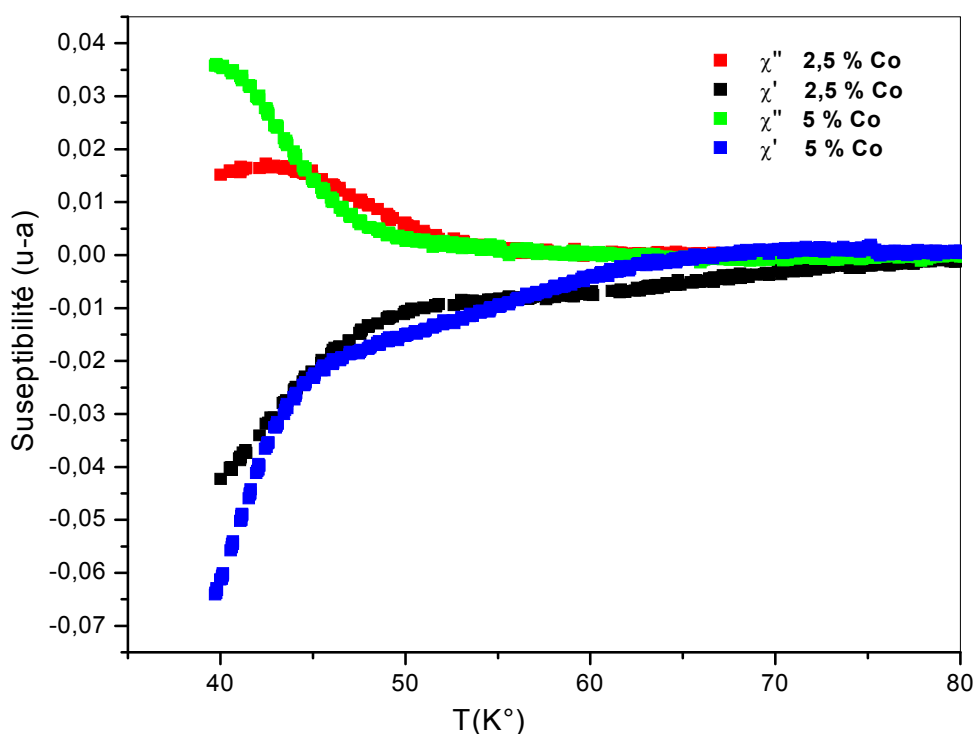


Fig. IV.10 Courbes de susceptibilité magnétique de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{8+\delta}$ pour différents pourcentages.

Les additions

IV-3 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Pb}_x\text{O}_{8+\delta}$

IV-3-1 Étude structurale

IV-3-1-1 Diffraction de rayons X

La figure IV.11 représente les diagrammes de DRX obtenues pour les compositions dopées avec du plomb $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Pb}_x\text{O}_{8+\delta}$. Le dopage est réalisé par ajout, dans la deuxième étape de frittage, d'une quantité supplémentaire de PbO égale à 5% et 10% de la masse de Bi2212 utilisée. Les pics indexés appartiennent à la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Cette phase majoritaire est accompagnée des phases parasites Bi2201 et Ca_2PbO_4 [100-102]. Avec 5% de PbO, la raie de Ca_2PbO_4 augmente considérablement jusqu'à avoir une intensité proche de celle la raie (0010) de Bi2212. Pour le même taux de Pb, les intensités des raies de Bi2201 augmentent légèrement alors que celles des raies de la phase principale ont diminué. Avec un taux de 10% de Pb, les raies des phases parasites ont une intensité très réduite et la phase Bi2201 a pratiquement disparu. Le rôle de Pb est de transformer les composantes de basse réactivité (comme Ca^{+2}) afin d'obtenir la phase Ca_2PbO_4 , de réactivité élevée, qui peut réagir avec d'autres éléments du système BSCCO pour produire le composé dérivé. Pb augmente ainsi la stabilité thermodynamique et la cinétique de formation de la phase Bi2212 [103-105].

Le tableau IV.3 présente les paramètres de maille de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Pb}_x\text{O}_{8+\delta}$. Nous observons que le paramètre c augmente, tandis que le paramètre a passe par un léger maximum quand le taux de plomb croît. Ce tableau montre, avec les changements structuraux et l'augmentation du paramètre c , l'effet du plomb sur l'obtention de la phase Bi2212.

Tableau IV.3

Taux de Pb	0%	5%	10%
a (Å)	5.4165	5.47178	5.39005
c (Å)	29.85670	29.88041	30.73030

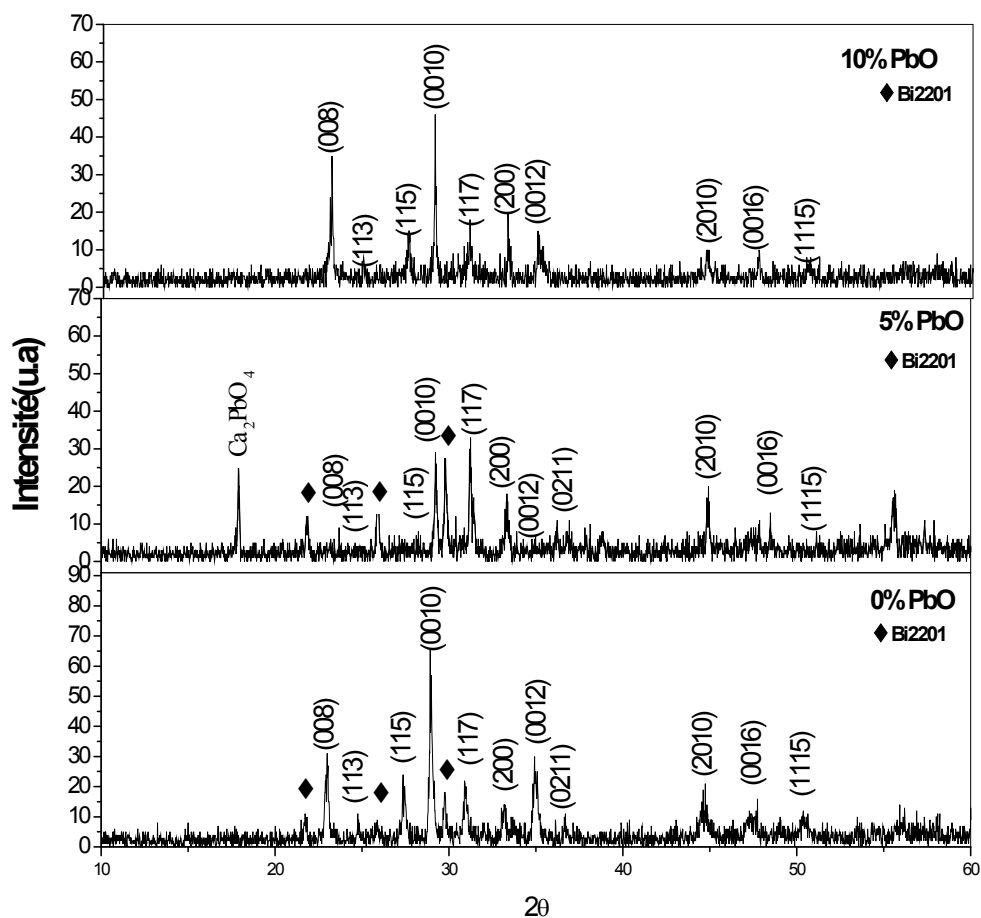


Fig. IV.11 Diffractogrammes X des échantillons avec ou sans PbO.

Avec un taux de 0.01 Pb, les paramètres de maille a et c sont proches de ceux d'une phase pure sans aucune trace de phases parasites.

IV-3-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.12 montre les micrographies MEB des échantillons de Bi₂212 pur et avec addition 0.05 Pb. Ces micrographies permettent d'observer qu'après l'insertion de Pb des grains sous forme des whiskers sont présents. Leur croissance peut être à partir du liquide de la phase Bi₂212 présent partiellement [106]. L'ordre de grandeur de la taille de ces grains est compris entre 2 et 5 μm . On constate aussi la présence de pores et de quelques amas. Comme dans [107], quelques grains en forme aplatie et de taille aux environs de 5 μm peuvent être remarqués avec d'autres de forme allongée et de taille supérieure à 5 μm . La porosité apparente est assez importante. Cette porosité identifiée par les zones noires [108] peut induire une mauvaise connexion des grains. Ces zones peuvent correspondre aux phases

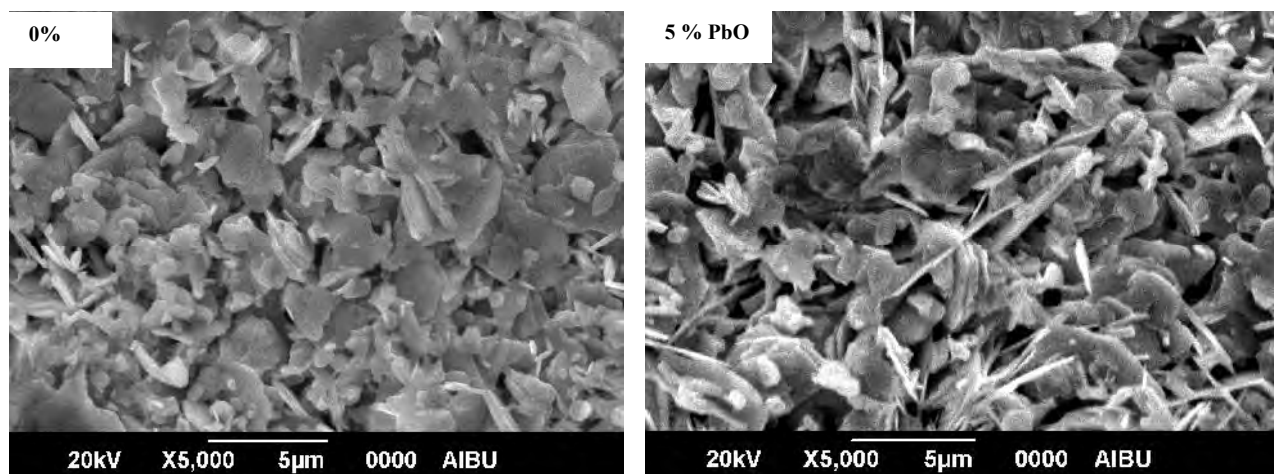


Fig. IV.12 Micrographies MEB pour l'échantillon pur et additionné de 5% de Pb.

(Bi,Pb)(Sr,Ca)O_x (gris foncé) ou (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ (noir clair) [109-110]. La porosité résulte du fait que les bulles de gaz libérées par la phase liquide restent piégées dans le matériau.

La figure IV.13 présente le spectre EDX de l'échantillon additionné avec 5% de Pb. Dans ce spectre, la présence de Pb est difficile à discerner de celle de Bi comme l'ont constaté d'autres auteurs [109,111-114]. Par rapport à la stœchiométrie, il y a une déviation significative du contenu des cations qui peut s'expliquer par l'évaporation des éléments. Toutefois, les atomes Bi, Sr, Ca, Cu, O, Pb constituant le composé sont tous présents.

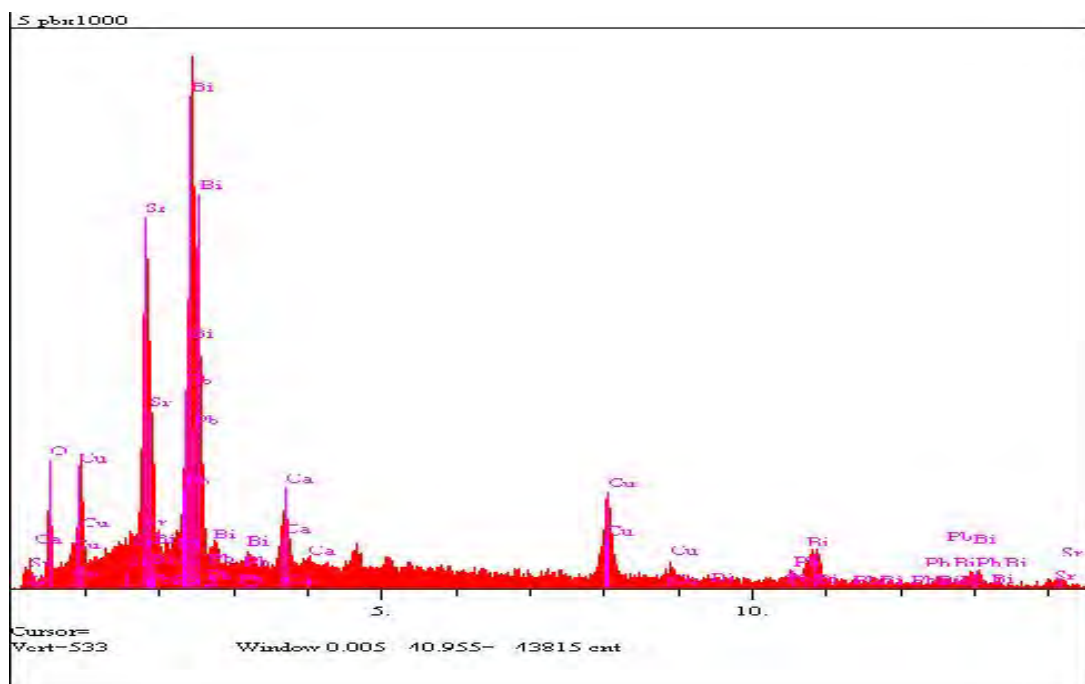


Fig. IV.13 Spectre EDX de l'échantillon additionné de 0.05 Pb.

IV-3-2 Mesures magnétiques

La figure IV-14 montre les composantes en phase et en quadrature de la susceptibilité alternative mesurée pour les échantillons additionnés avec un taux x de Pb égal à 0, 0.05 et 0.1. L'échantillon dopé avec 0.1 Pb présente la $T_c^{\text{onset}} = T_{cg}$ et la T_{cj} les plus grandes et la transition plus étroite. Cette amélioration de la propriété supraconductrice [115-117] est une indication d'une plus grande pureté de la phase Bi2212 et de sa meilleure texturation.

L'échantillon dopé avec 0.05 Pb présente une transition plus large et les températures T_{cg} et T_{cj} largement décalées vers les basses températures. Ce résultat indique une moins bonne connectivité entre les grains et une faible texture. En effet, la présence de la phase Bi2201 est significative dans cet échantillon.

Les courbes $\chi'(T)$ de la figure IV.14 n'étant pas rapportées à la masse ou au volume des échantillons, la variation relative du volume supraconducteur ne peut pas être estimée. La même remarque peut être faite pour l'amplitude maximum de $\chi''(T)$ qui, comme T_{cj} , se déplace vers les basses températures lorsque le taux de Pb augmente.

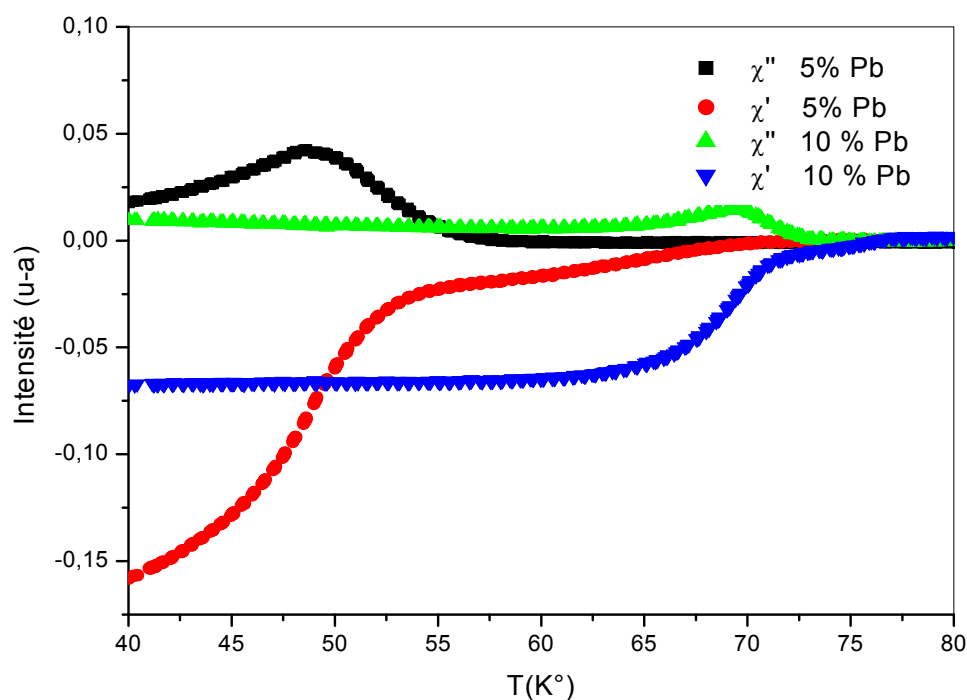


Fig. IV.14 Courbes de susceptibilité magnétique d'échantillons additionnés par 5 et 10% de Pb.

IV-4 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Ba}_x\text{O}_{8+\delta}$

IV-4-1 Etude structurale

IV-4-1-1 Diffraction de rayons X

Les diagrammes de DRX des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{Ba}_x$ avec $x = 0, 0,01, 0,03, 0,05$ sont représentés dans la figure IV.15. Ces spectres montrent que l'addition de BaCO_3 augmente de manière considérable les intensités des pics de la phase Bi2212. Pour les raies (008) et (0010), les intensités triplent d'amplitude de l'échantillon avec 0.01 de Ba pour ensuite diminuer tout en restant supérieures à celles de l'échantillon sans Ba. La présence de particules de BaCO_3 entraîne une amélioration de la cinétique de formation de la phase Bi2212 [20]. Ces spectres montrent aussi que l'effet de BaCO_3 est plus important à faible concentration. A des taux supérieurs à 0.01, la fraction de la phase Bi2212 n'est pas affectée et a une faible variation. Cet effet de saturation serait une conséquence d'une gêne des mobilités du calcium et du cuivre par le Ba en excès. L'étude de DRX montre que les grains ont une orientation mixte entre (00 l) et (11 l). On peut remarquer aussi l'élargissement de certaines raies de la phase Bi2212. Des phases non identifiées, ou de possibles raies de modulation de structure, sont détectées à $2\theta = 29.3^\circ, 29.8^\circ, 30.18^\circ$. L'intensité de ces raies est importante pour le 0.05Ba. Les phases BiBaO_3 et $\text{BaCuO}_{1,977}$ sont détectées à $2\theta = 29.3^\circ, 29.8^\circ$ respectivement.

Le tableau IV.4 présente les paramètres de maille de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Ba}_x\text{O}_{8+\delta}$. Le paramètre a présente un minimum pour 0.01 Ba et un maximum pour 0.03 Ba. Pour un taux de baryum supérieur ou égal à 0.03, le paramètre a est supérieur à celui de l'échantillon non dopé. En revanche le paramètre c diminue continuellement quand le dopage augmente. Un tel comportement est différent de celui obtenu par H. Tabata *et al* [118].

Tableau IV.4

Taux de Ba	0.0	1%	3%	5%
a (Å)	5.37832	5.34848	5.40031	5.39934
c (Å)	30.9310	30.85497	30.79537	30.73046

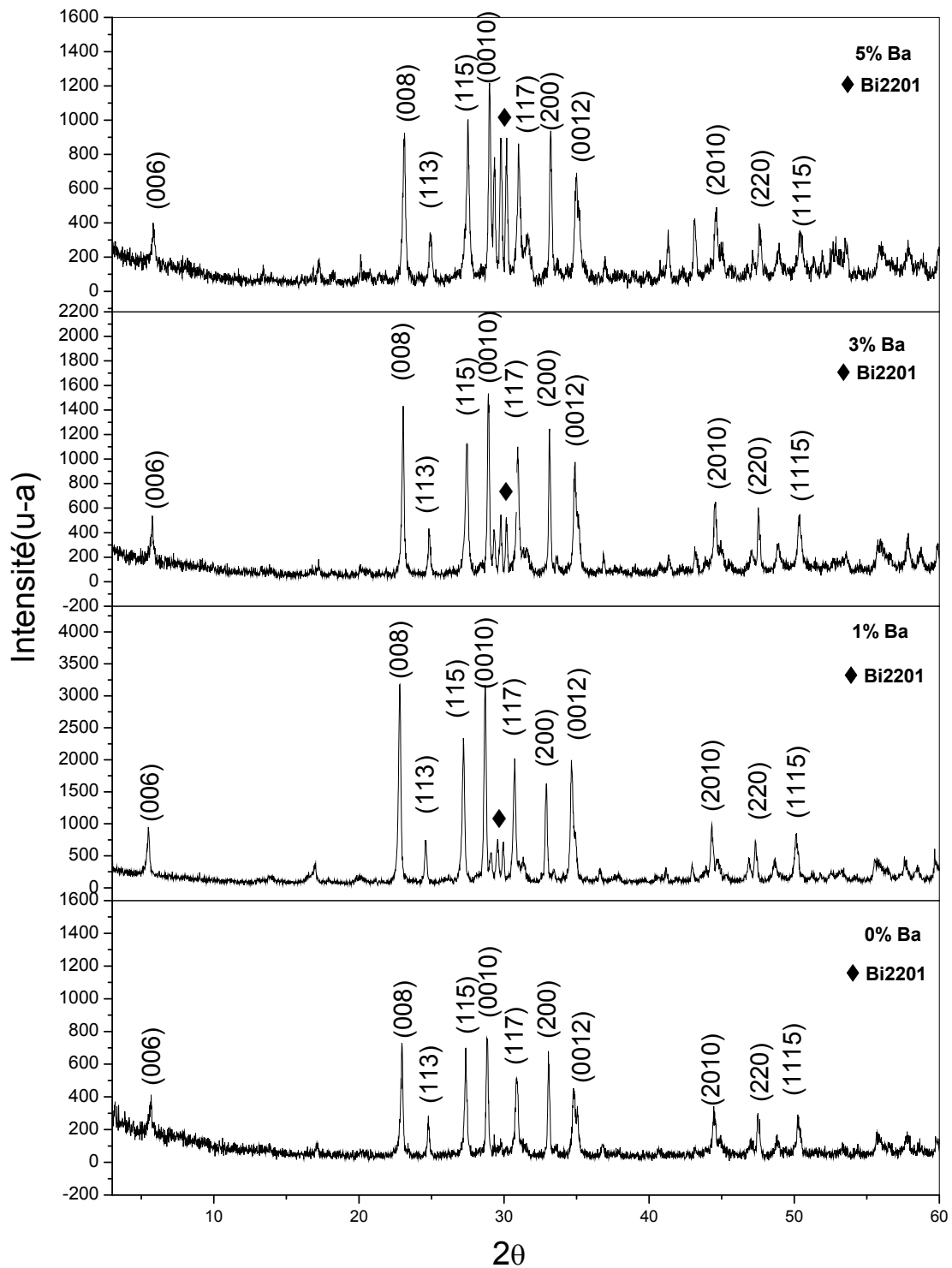


Fig. IV.15 Diagrammes de DRX des composés Bi₂Sr₂CaCu₂O_y et Bi₂Sr₂CaCu₂O_yBa_x avec x=0.01, 0.03, 0.05

IV-4-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure IV-16 montre les photographies, obtenues au MEB, de pastilles dopées par BaCO_3 . La structure lamellaire est visible dans les grains de l'échantillon sans baryum. L'addition de BaCO_3 induit une légère diminution de la taille des grains et une apparente légère augmentation de la porosité. Ce résultat peut être la conséquence d'une plus grande réactivité durant l'étape de calcination [119-120].

On remarque que les grains sont bidimensionnels (grains plats), caractéristiques des phases à base de bismuth, avec une taille comprise entre 1 et 3 μm . L'aspect des grains de la pastille dopée par 0.05 Ba est plus régulier et homogène que celui observé sur la pastille dopée par 0.03 Ba ; Dans cette dernière sont visibles des grains et des plaquettes de différentes tailles et distribuées de manière aléatoire. Des amas blancs, de taille inférieure au micron, peuvent être remarqués. Ils indiquent la probable mauvaise décomposition de composés intermédiaires BiBaO_3 , $\text{BaCuO}_{1,977}$ ou de la phase parasite Bi2201 [121-122]. L'insertion de baryum dans la structure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ n'induit pas d'importante modification de la morphologie des grains.

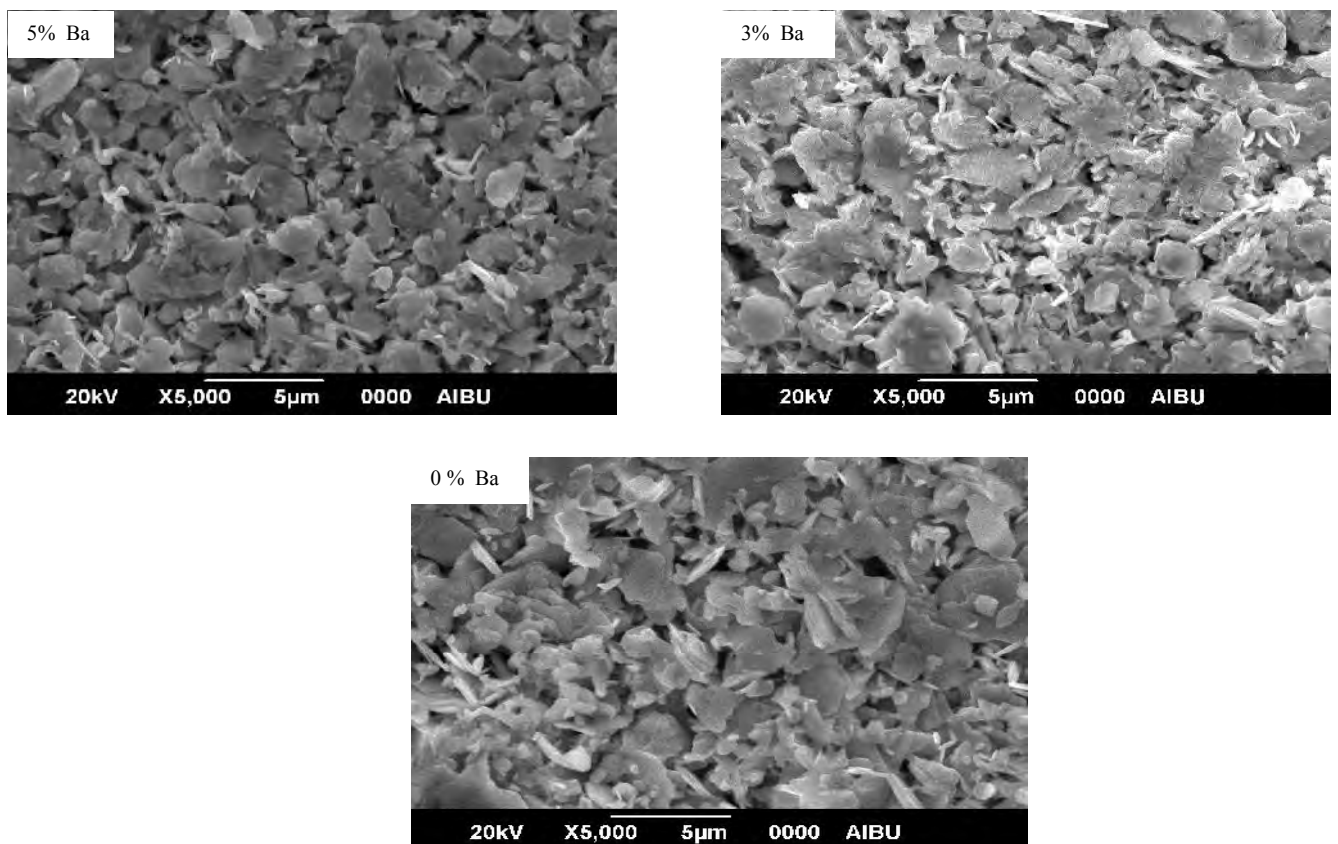


Fig. IV.16 Micrographies MEB pour différents pourcentages de BaCO_3 .

La figure IV.17 montre le spectre EDX de l'échantillon additionné de 0.05 de Ba mettant en évidence l'incorporation du baryum dans les grains des échantillons comme cela a été obtenu par D. Prabhakaran et al [123].

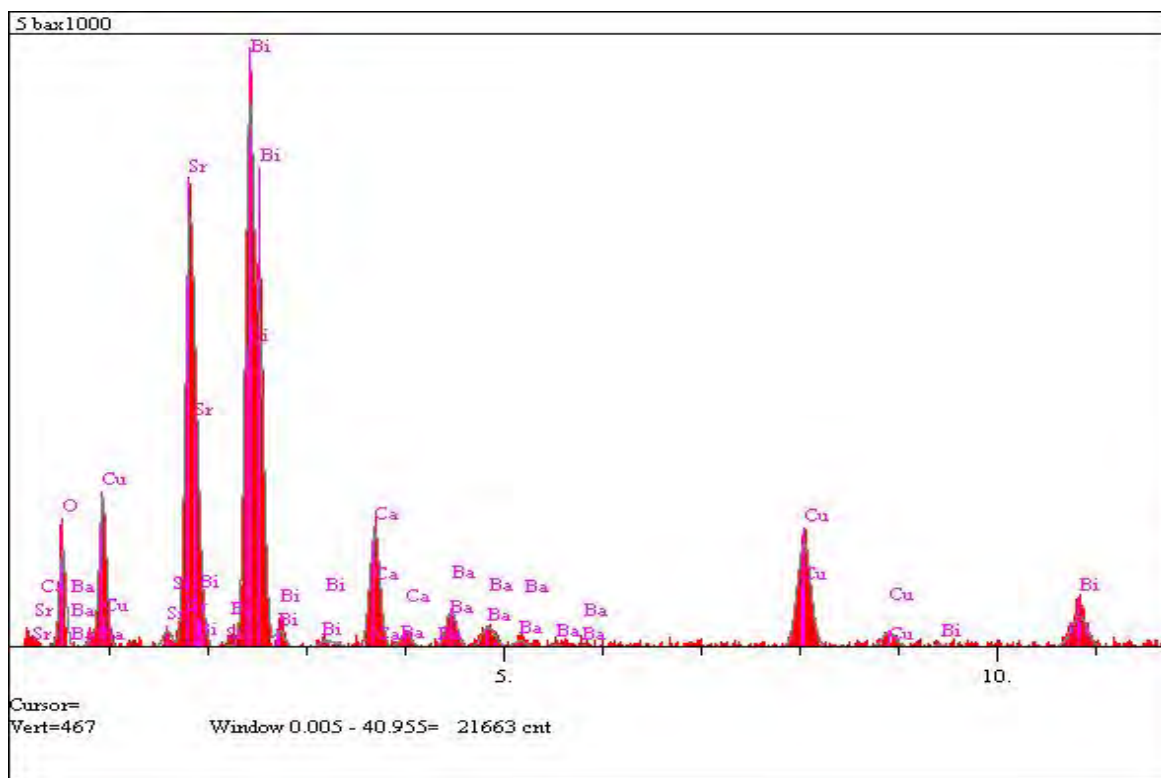


Fig. IV.17 Spectre EDX de l'échantillon additionné de 0.05 Ba.

IV 4-2 Propriétés électriques

L'étude des courbes de résistivité en fonction de la température de la figure IV.18 montre que les échantillons présentent une T_c comprise entre 83 K et 90 K. Avant de transition, le comportement de ces échantillons est métallique. L'échantillon dopé avec 0.05 Ba présente la T_c la plus élevée avec, dans l'état normal, la résistivité la plus grande et la plus basse concentration en porteurs de charges. En se référant au diagramme de phase T_c -porteurs de charges dans les plans CuO_2 , ce résultat indique une stœchiométrie en oxygène la plus proche de l'optimum [124]. Les autres échantillons, présentant une T_c inférieure et une résistivité dans l'état normal inférieure, sont sous-dopés. Les résultats montrent aussi une augmentation de T_c^{onset} avec l'ajout de Ba comme cela a été montré par d'autres auteurs [125-126].

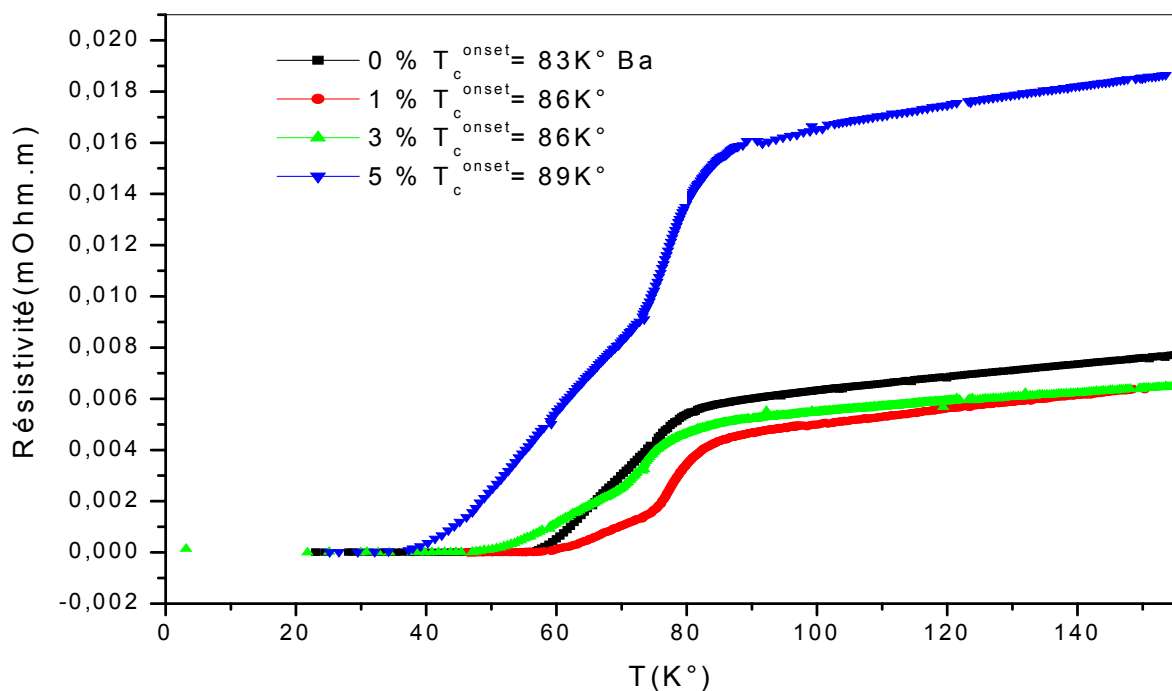


Fig. IV.18 Résistivité électrique en fonction de la température pour différents pourcentages de BaCO₃.

La température T_{c0} , où la résistivité devient nulle, est observée entre 65 et 55K pour 0, 0.01 et 0.03 et 40 K pour 0.05. Cette diminution montre une plus grande dégradation des joints de grain avec l'augmentation du taux de Ba. Ce résultat peut être expliqué soit par la présence de Ba dans les joints de grains, soit par un désordre structural induit par Ba en excès. Dans la transition, la courbe de résistivité change de pente à une température qui est la T_{cj} déterminée dans les courbes $\chi'(T)$ des échantillons précédents. Avec l'augmentation du taux de Ba, T_{cj} passe par un minimum pour un taux correspondant à 0.03. L'échantillon présentant la plus faible T_{cj} , celui avec 0.01 Ba, est aussi celui qui a la plus petite largeur de transition des échantillons dopés. L'élargissement de la transition, maximum pour l'échantillon avec 0.05 Ba, indique une inhomogénéité de la stœchiométrie en oxygène du composé mais aussi une dégradation de la connectivité entre grains. L'échantillon avec 0.05 Ba présente en même temps une T_c^{onset} maximum suggérant que la densité de porteur n'est optimisée qu'au cœur des grains.

IV-5 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Zr}_x\text{O}_{8+\delta}$

IV-5-1 Etude structurale

IV-5-1-1 Diffraction de rayons X

Les spectres de DRX des échantillons dopés avec Zr sont représentés dans la figure IV.19. L'indexation des pics obtenus montre une présence toujours majoritaire de la phase Bi2212. L'intensité des raies (008), (115), (0010), (117), (200) et (0012) augmente de manière

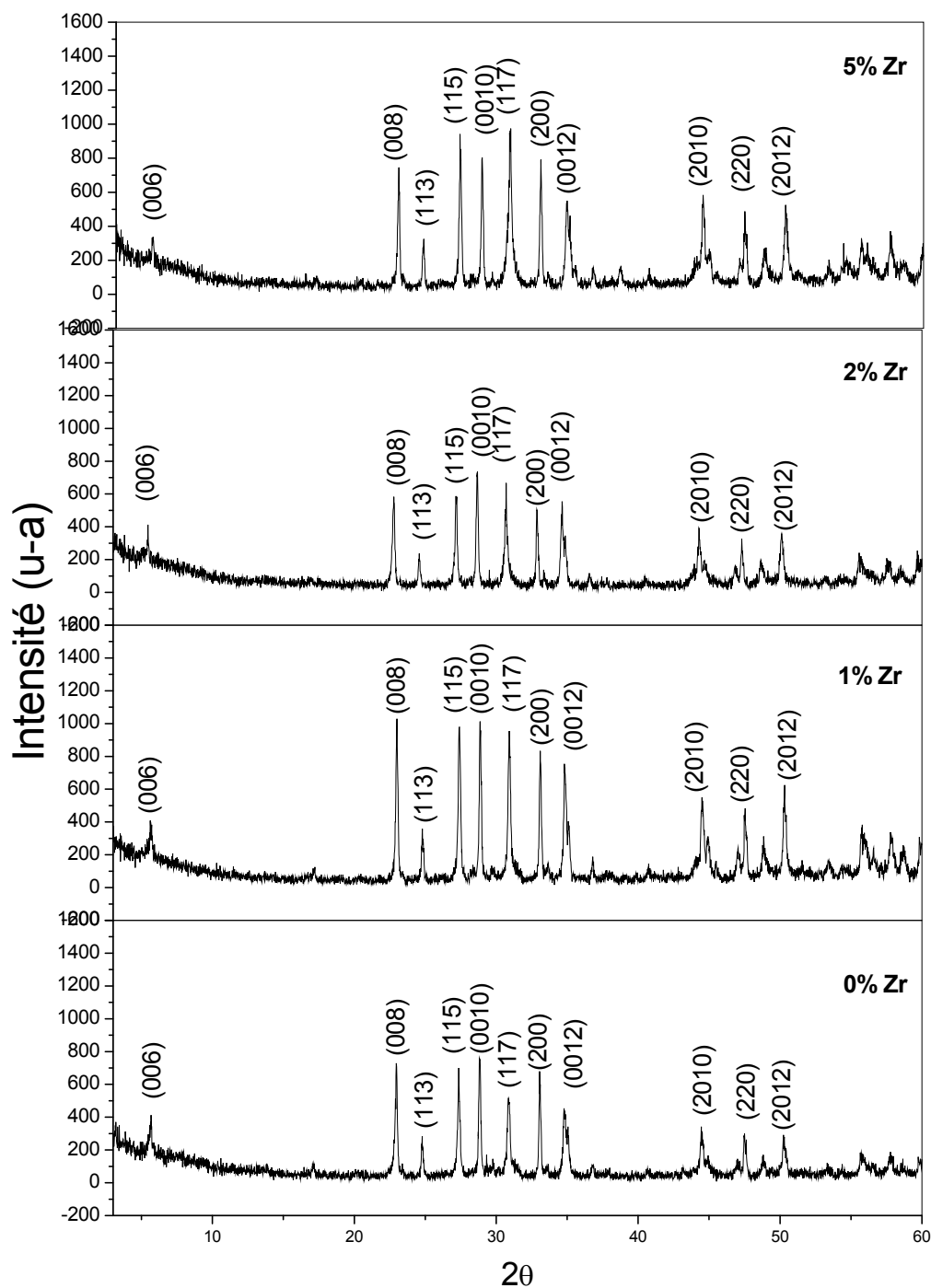


Fig.IV.19 Diagrammes de DRX des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{Zr}_x$ avec $x = 0.01, 0.02, 0.05$.

significative avec 0.01 de Zr. Ces intensités diminuent ensuite pour 0.02 Zr puis augmentent de nouveau pour 0.05 Zr en étant, dans ce dernier cas, supérieures à celles de l'échantillon sans Zr. Une texturation comprise entre les directions $(00l)$ et $(11l)$ peut être observée. La présence de phases telles que ZrO_2 et $Sr(ZrO_3)$ a été remarquée par Z. Y. Jia *et al* [127] lors de l'introduction du zirconium. Ces phases ne sont pas présentes dans les spectres de nos échantillons.

Le tableau IV.5 présente les paramètres de maille de la phase $Bi_2Sr_2CaCu_2Zr_xO_{8+\delta}$ pour les différentes valeurs de x . Lorsque x augmente, le paramètre c décroît tandis que le paramètre a croît. L'ion Zr^{4+} a un rayon de covalence de 1.75 Å, plus grand que celui de Cu^{2+} qui est de 1.32 Å. L'augmentation du paramètre a semble être une indication de la substitution de Zr^{4+} dans le plan CuO_2 . Zr^{4+} n'a pas de moment magnétique de spin mais, avec une valence de +4, il amène des porteurs de charge supplémentaires dans le plan CuO_2 . L'excès de charge semble être à l'origine de la contraction de l'axe c .

Tableau IV.5

Taux de Zr	0.0	1%	2%	5%
a (Å)	5.37832	5.40130	5.45522	5.67902
c (Å)	30.9310	30.88513	30.70162	30.58715

IV-5-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.20 montre les photographies des échantillons dopés au zirconium. Cette figure permet de constater que les grains des échantillons pur et dopés avec 0.01 et 0.05 Zr ont une morphologie de tablettes où plaquettes typiques des composés SHTC à base de bismuth. La présence d'aiguilles (whiskers) peut aussi être remarquée pour les mêmes échantillons. La matrice observée est relativement compacte avec une porosité apparente assez faible. Les grains présentent une orientation aléatoire indiquant une faible texturation. L'augmentation du taux de Zr induit une augmentation de la taille des grains. Dans les échantillons avec 0.02 et 0.04 Zr les grains ne sont pas clairement définis et un début de fusion semble avoir lieu. Un abaissement de la température de fusion peut expliquer ce résultat. Ce résultat est en accord avec la diminution des intensités des raies dans le spectre de DRX de l'échantillon avec 0.02 Zr.

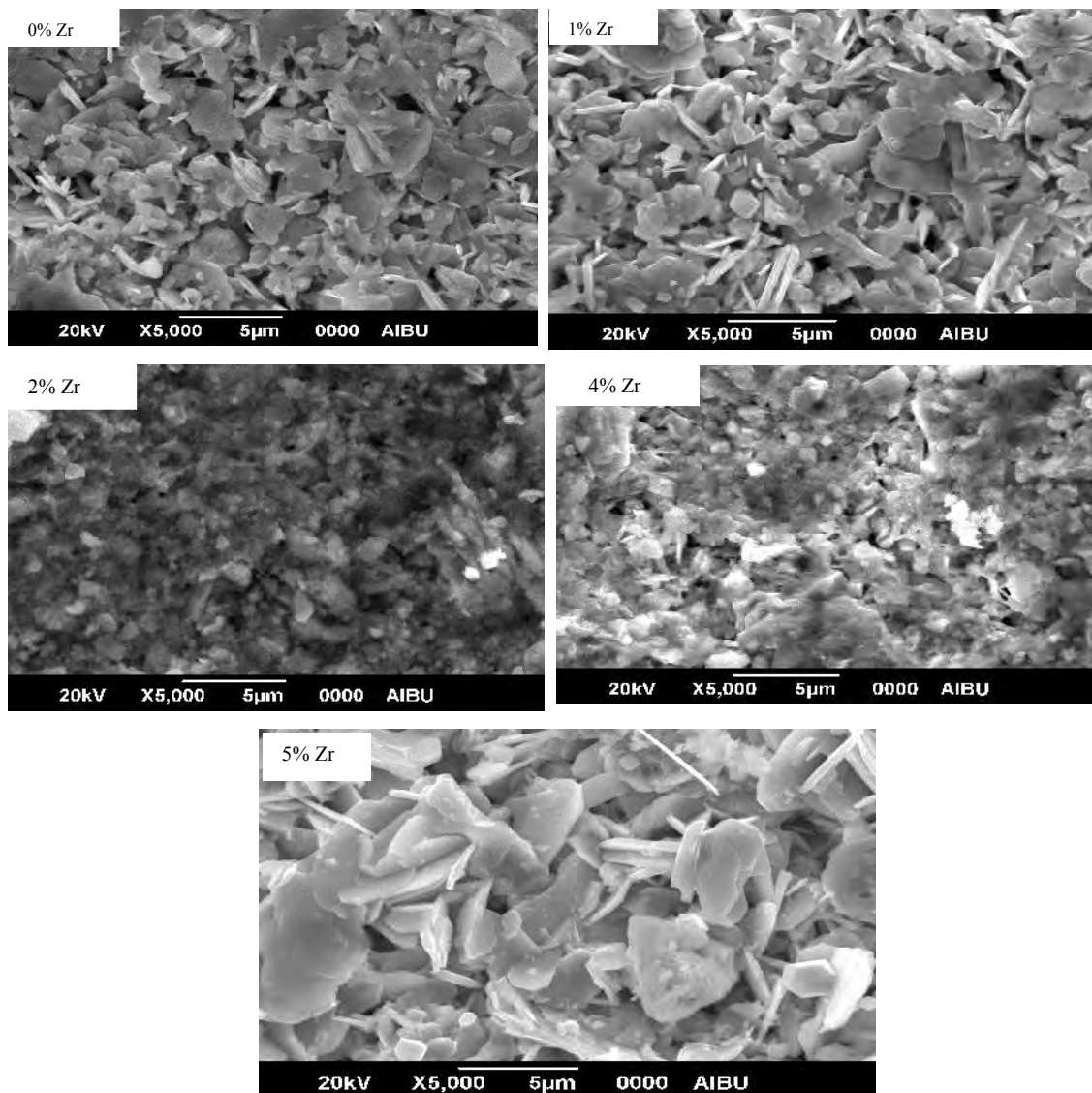


Fig. IV.20 Micrographies MEB pour différents pourcentages de ZrO_2

L'échantillon dopé avec 0.05 Zr présente un mélange de whiskers et de gros grains. Ces grains sont plus denses, mieux connectés avec une porosité beaucoup plus réduite que dans les autres échantillons. Par contre l'orientation des grains est très aléatoire. Ceci est une confirmation de la croissance rapide et désordonnée de ces mêmes grains [128]. Les analyses EDX montrent que cet échantillon n'a pas la même composition avec une perte d'éléments en Ca et Bi. Cette perte est compensée par l'oxygène et le Sr. Au contraire la perte d'éléments en Ca et O cause probablement un décalage dans les valeurs des concentrations pour les autres éléments. L'incorporation du zirconium dans les grains des échantillons est confirmée par l'EDX.

IV5-2 Propriétés électriques

La figure IV.21 représente la résistivité en fonction de la température des échantillons dopés avec Zr. Le tableau IV.6 regroupe les valeurs de début de transition T_c^{onset} et de début de résistivité nulle T_{c0} . Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature. Les résultats montrent une augmentation de T_c^{onset} avec l'ajout de Zr. L'échantillon avec 0.005 Zr présente la plus grande T_c^{onset} et T_{c0} proche de la valeur maximum. Cet échantillon a un dopage proche de l'optimum. La diminution de la résistivité de cet échantillon, dans son état normal à 100 K, à une valeur proche de 5 $\mu\Omega m$ atteste de sa bonne qualité. Ce résultat témoigne de l'augmentation de la densité des porteurs de charge. Les résistivités des autres échantillons correspondent à un état sous dopé. L'amélioration des propriétés supraconductrices par l'ajout de zirconium a été constatée dans les cuprates à base de bismuth

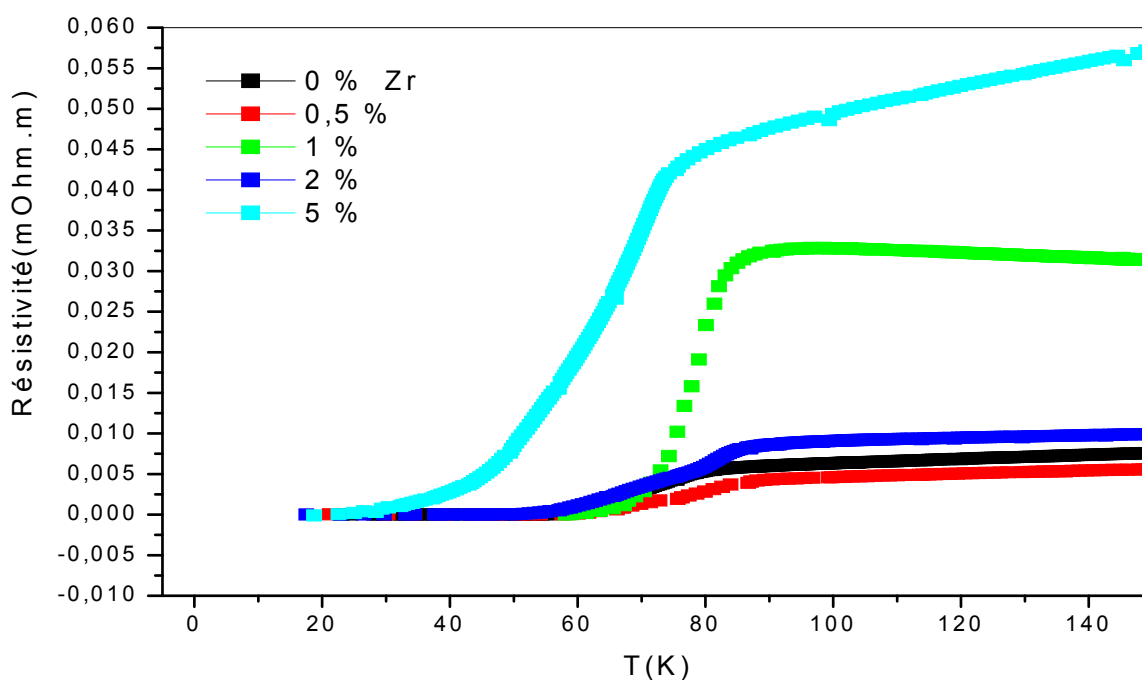


Fig. IV.21 Résistivité électrique en fonction de la température pour différent pourcentages de ZrO₂.

BSCCO [129].

Un taux de zirconium plus important (0.05) entraîne un dopage plus faible (plus grande résistivité à l'état normal), T_c^{onset} et T_{c0} plus faibles et une largeur de transition plus large. Dans cette dernière, T_{c_j} est pratiquement confondue avec T_c . Ce résultat montre que la plus grande partie du zirconium ajouté va agir sur les joints des grains pour limiter leur conductivité. Ce phénomène peut être accompagné par de plus grandes inhomogénéités [130]

induites par le zirconium en excès dans le matériau. La dégradation de T_{c0} peut s'expliquer par l'existence de « microcracks » [131] ou la présence des ions Bi^{3+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} dans les joints de grains entraînant une plus grande dissipation de ces mêmes joints de grains. En effet la résistivité, est proportionnelle à $1/\tau$, l'inverse du temps entre deux collisions ou temps de libre parcours. Plus il y a d'impuretés, plus τ est réduit et la résistivité est grande.

Tableau IV.6

Taux de Zr (%)	T_{c}^{onset}	T_{c0}
0.0	82	58
0.5	91	63
1	87	64
2	91	51.5
5	80	30

L'effet du dopage par le zirconium dépend du taux utilisé. Avec un taux très faible, inférieur ou égal supérieur 0.01, T_{c}^{onset} et T_{c0} augmentent grâce aux porteurs de charge supplémentaires amenés par l'ion Zr^{4+} dans les plans CuO_2 . Avec un taux de 0.02, le nombre de porteurs de charges est encore proche de l'optimum et T_{c}^{onset} ne se dégrade pas mais T_{c0} diminue sensiblement indiquant qu'une partie du zirconium dégrade les joints de grains. Avec un taux plus important, malgré la diminution des phases parasites, l'accumulation du dopant aux joints de grains induit une réduction de la connectivité intergranulaire conduisant à une mauvaise percolation.

IV-6 Composés $Bi_2Sr_2CaCu_2Si_xO_{8+\delta}$

IV-6-1 Etude structurale

IV-6-1-1 Diffraction de rayons X

Les spectres de DRX des échantillons dopés avec Si sont représentés dans la figure IV.22. L'augmentation du taux x de silicium se traduit par une augmentation considérable des pics principaux de la phase Bi2212, dont l'intensité atteint, pour $x = 0.01$ presque le triple de celle des pics de la phase sans silicium. Ces résultats montrent que l'insertion du Si a un effet sur la cinétique de la formation de la phase Bi2212. Les pics d'intensité appréciable présents dans ces spectres sont tous ceux de la phase Bi-2212. Lorsqu'on augmente le dopage à 0.03 et 0.05, les intensités des pics de la phase parasite Bi2201 augmentent. Pour 0.03 Si, les

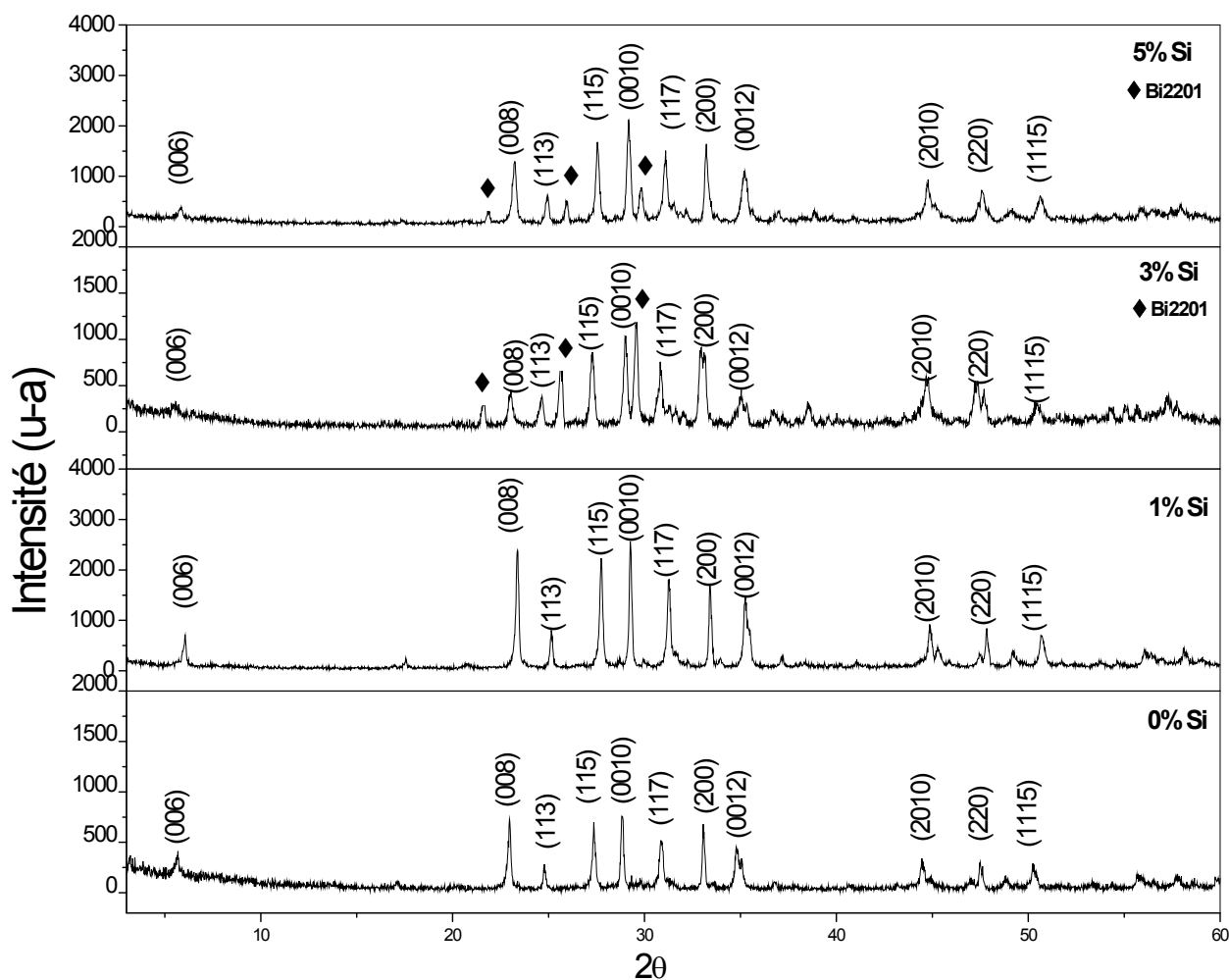


Fig.IV.22 Diagrammes de DRX des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{Si}_x$ pour $x = 0.01, 0.03, 0.05$.

intensités des pics de la phase Bi2212 diminuent, par rapport à celles des pics de l'échantillon avec 0.01 Si, tout en restant largement supérieures à celles des pics de l'échantillon sans Si. Pour 0.05 Si, les intensités des pics augmentent à nouveau tout en restant inférieures à celles des pics de l'échantillon avec 0.01 Si. L'élargissement de certaines raies de la phase Bi-2212 peut être remarqué.

Le tableau IV.7 présente les paramètres de maille a et c de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Si}_x\text{O}_{8+\delta}$ pour les différentes valeurs de x . Lorsque x augmente, le paramètre de maille a passe par un maximum alors que le paramètre c passe par un minimum. Le paramètre c des échantillons contenant du silicium est inférieur à celui de l'échantillon sans silicium. Ce n'est pas le cas du paramètre a qui, par rapport à l'échantillon sans Si, est soit inférieur pour 0.01 Si et 0.05 Si, soit supérieur pour 0.03 Si. L'ion Si^{4+} a un rayon de covalence de 1.11 Å et un moment magnétique de spin nul. Dans cet état, le silicium peut substituer, dans les plans

CuO₂, sur le site du cuivre qui a un rayon de covalence légèrement supérieur. L'apport de charges supplémentaires peut expliquer la contraction de l'axe *c*.

Tableau IV.7

Taux de Si	0.0	1%	3%	5%
a (Å)	5.37832	5.32227	5.44346	5.36474
c (Å)	30.9310	30.50902	29.71726	30.53544

IV-6-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.23 montre les micrographies d'échantillons de Bi2212 dopés par Si. Les grains des échantillons contenant du Si sont plus grands que ceux de l'échantillon sans Si. L'échantillon dopé avec 0.03 Si présente des grains hétérogènes et de taille variable indiquant

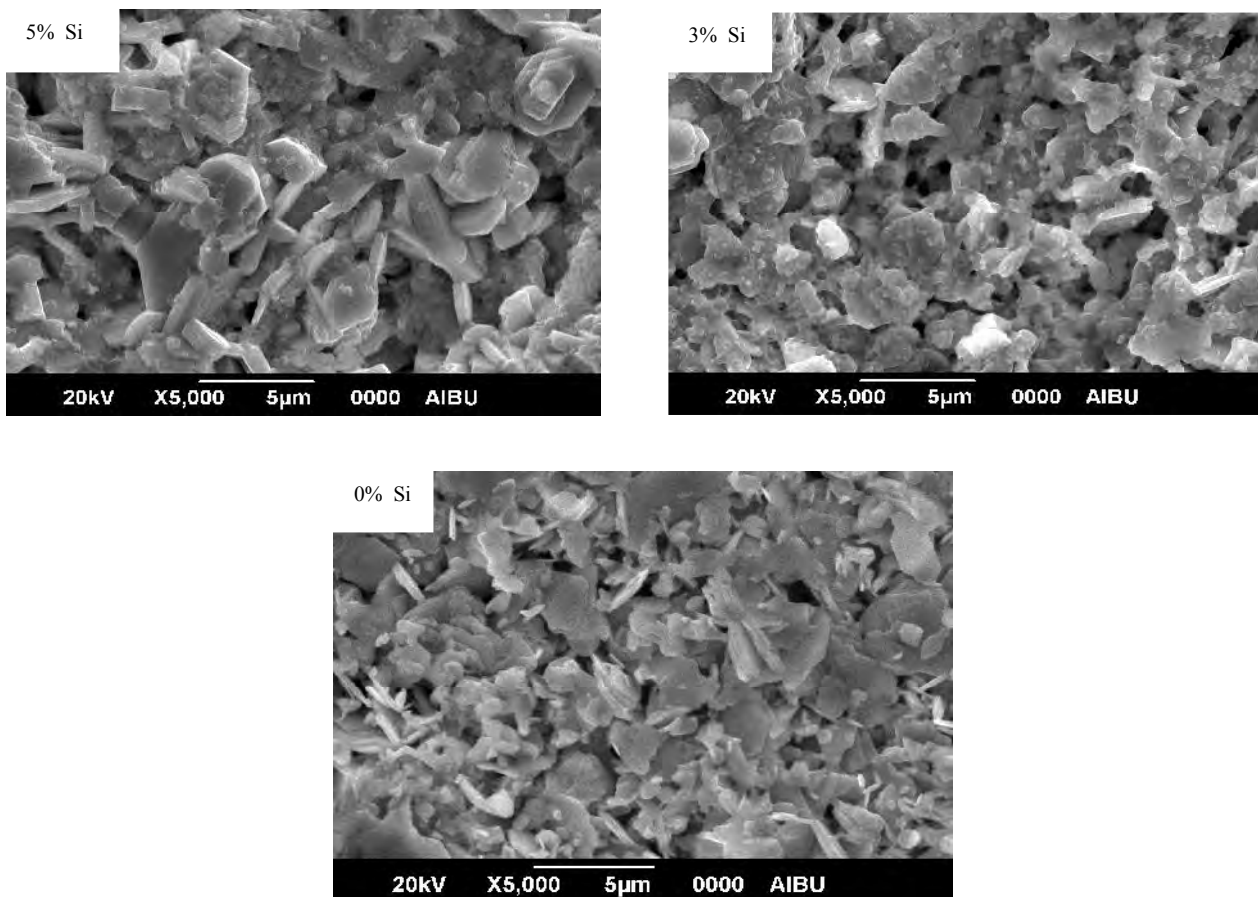


Fig. IV-23 Micrographies MEB pour différents pourcentages de SiO₂.

une croissance désordonnée des grains. La croissance désordonnée peut aussi être causée par la phase parasite Bi₂201. En effet dans cet échantillon, la matrice comporte une séparation des grains moins prononcée, indiquant un début de coalescence. Cela pourrait être le signe d'un début de fusion de la pastille. Ce phénomène va dans le sens d'une densification du matériau et d'une meilleure connectivité intergrains. On remarque aussi de petits amas blancs pouvant représenter des atomes lourds comme Bi, Cu, Sr n'ayant pas diffusé dans le réseau cristallin. Les grains observés présentent une orientation aléatoire indiquant une faible texturation. On remarquera aussi la présence de petites sphères inférieure à 0.5 µm correspondant probablement à des phases secondaires. Les plus petites particules de taille comprise entre 1 et 2.5 µm sont majoritaires par rapport à celles qui font environ 15 µm de diamètre.

L'orientation aléatoire et la croissance des grains sont plus évidentes pour l'échantillon dopé avec 0.05 Si. Les grains de cet échantillon présentent une structure lamellaire avec une distribution de taille entre 2 et 5µm.

La figure IV.24 montre le spectre EDX d'un échantillon dopé au silicium. La présence du silicium dans les grains de l'échantillon est difficile à mettre en évidence, le signal du silicium étant confondu avec celui du strontium.

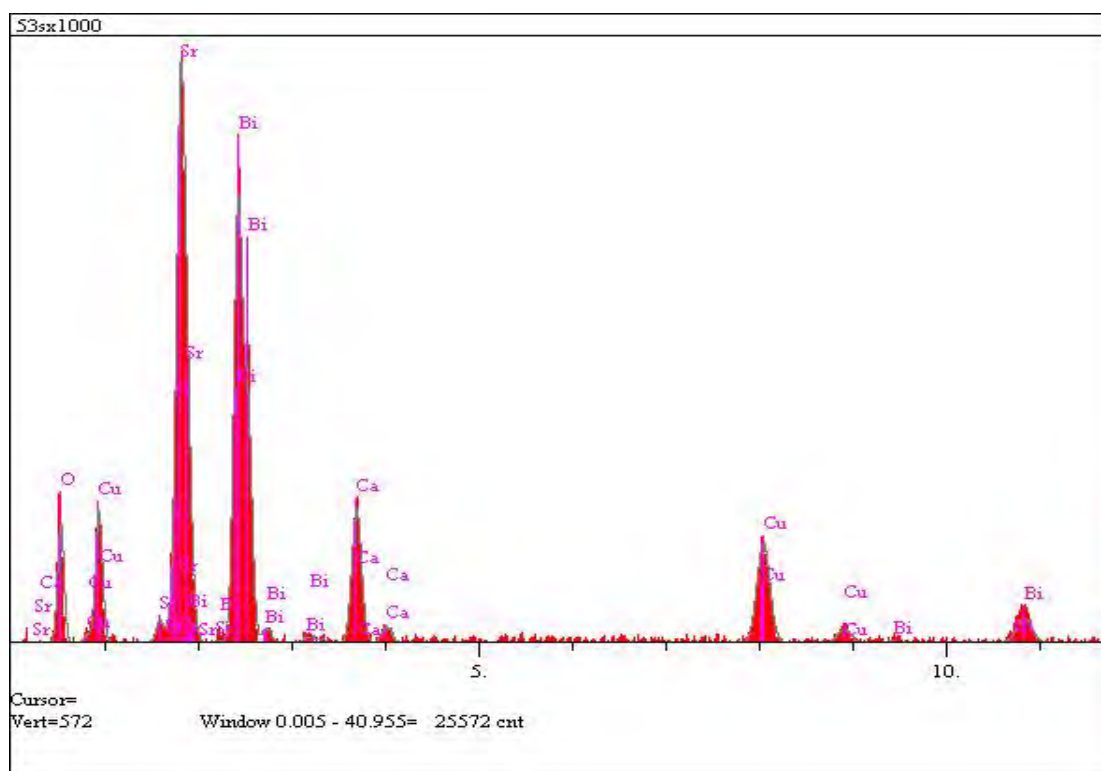


Fig. IV.24 Spectre EDX d'un échantillon de Bi₂Sr₂CaCu₂O_ySi_{0,03}

IV 6-2 Propriétés électriques

La figure IV.25 présente les courbes de résistivité en fonction de la température des échantillons dopés au silicium. Les échantillons avec 0.01 Si et 0.05 Si ont des T_c^{onset} proches (92 K) et supérieures à celle de l'échantillon sans silicium. La T_{c0} de l'échantillon avec 0.01 Si est la plus grande. Elle est aussi proche de celle de l'échantillon sans Si. Les échantillons contenant du silicium possèdent tous un meilleur dopage que celui de l'échantillon sans silicium. Alors que ce fait est bien illustré par la résistivité de l'échantillon avec 0.01 Si, il est moins évident pour l'échantillon avec 0.05 Si qui a une largeur de transition de l'ordre 54 K et une résistivité plus grande. Ce résultat est dû à l'excès de silicium qui va dans les joints de grains qu'il dégrade. Cet effet est visible dans la courbe de résistivité de l'échantillon avec 0.05 Si où T_{c0} est beaucoup plus faible alors que T_{cj} est comparable à celle de l'échantillon avec 0.01 Si. Ce dernier possède aussi une largeur de transition (28 K) plus faible mais comparable à celle de l'échantillon sans silicium. L'accroissement du taux de Si se traduit aussi par l'augmentation de la fraction volumique de la phase parasite Bi2201. Ce fait traduit une plus grande inhomogénéité de la phase Bi2212.

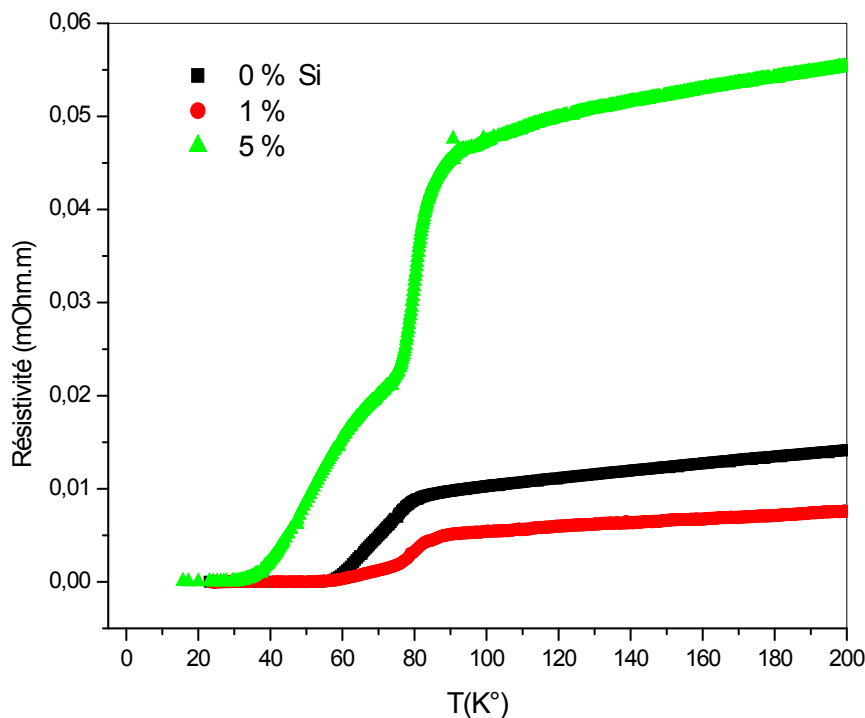


Fig. IV.25 Résistivité électrique en fonction de la température pour différents pourcentages de SiO₂.

Le silicium améliore l'obtention de la phase Bi2212 en fournissant, par une action de flux dans la phase liquide, des chemins de diffusion rapide pour Ca et Cu. Ceci se traduit par une diminution des phases parasites et une augmentation de la taille des grains et de la Tc.

IV 6-3 Propriétés électriques des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ (M = Si, Ba, Zr)

La figure IV.26 représente la variation de la résistivité en fonction de la température pour différents types et taux de dopage de la phase Bi2212.

Pour un taux de 0.01 de Si ou de Ba, ou de 0.005 Zr, la résistivité dans l'état normal (figure IV.26a) est plus faible que celle de l'échantillon non dopé. Ce résultat traduit, d'une part, une augmentation du nombre des porteurs de charges dans les plans CuO_2 et, d'autre part, une amélioration de la conductivité intergranulaire (qualité et dimension des joints de grains). Avec un taux faible, la T_c^{onset} est améliorée quelque soit le dopant utilisé. Cette amélioration de la T_c^{onset} est accompagnée d'une dégradation des joints de grains indiquant qu'une partie du dopant s'est localisée dans ces mêmes joints de grains.

Pour un taux de 0.05, la résistivité dans l'état normal augmente (figure IV.26b) pour devenir supérieure à celle de l'échantillon sans dopage. Ces résultats montrent qu'au lieu de prendre la place du cuivre dans les plans CuO_2 , une grande partie du dopant se place dans les joints de grains. De ce fait, la conduction du joint de grain est dégradée entraînant un élargissement de la transition et une augmentation de la résistivité à l'état normal. Alors qu'avec le silicium et le baryum, la T_c^{onset} reste supérieure à celle de l'échantillon sans dopage, avec le zirconium on observe une diminution. Cette diminution montre que le zirconium, malgré les charges supplémentaires apportées, dégrade l'homogénéité de la phase. Cette perte d'homogénéité, contrairement au cas du dopage par Si et Ba, n'est pas révélée par les spectres de DRX. Elle ne serait pas donc d'ordre structural. Les rayons de covalence des ions Si^{4+} , Zr^{4+} et Ba^{2+} , 1.11, 1.75 et 2.15 respectivement, et leur valence ne permettent pas d'expliquer la différence de comportement. Ces résultats montrent toutefois que l'effet du dopage sur la Tc n'est pas le même si le taux utilisé est bas ou élevé.

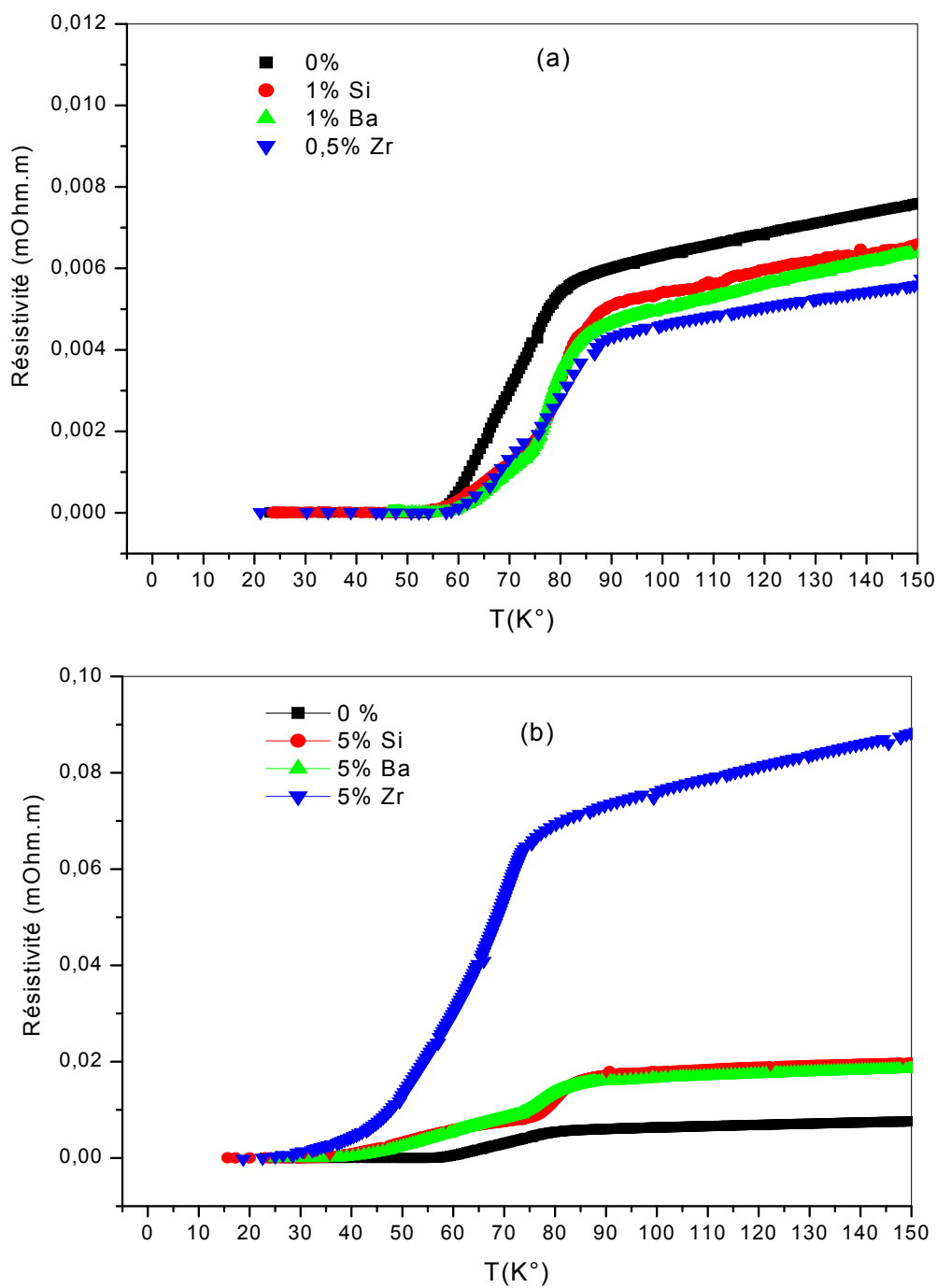


Fig. IV.26 Résistivité électrique en fonction de la température pour différent dopants.

IV 6-4 Susceptibilité AC des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ (M = Si, Ba, Zr)

La figure IV.27 représente les parties réelles χ' de la susceptibilité magnétique AC en fonction de la température pour différentes amplitudes du champ magnétique alternatif. Le susceptomètre AC utilisé est de type « fait maison » mis au point par l'équipe du Professeur A. Varilci de l'université Abant İzzet Baysal de Bolu en Turquie. La sonde de mesure de cet appareillage comprend un enroulement primaire et deux enroulements secondaires. L'échantillon est placé au centre d'un des enroulements secondaires. Les deux enroulements secondaires sont montés en opposition et se compensent de façon que le signal mesuré soit nul en absence d'échantillon. La sonde de mesure doit normalement être à température constante et indépendante thermiquement de l'échantillon dont la température varie. Lorsque ce n'est pas le cas, comme dans l'appareillage de Bolu, la compensation dépend de la température et un signal s'ajoute à celui de l'échantillon. Ce signal indésirable dépend évidemment du courant alimentant l'enroulement primaire. Il dépend donc du champ magnétique alternatif

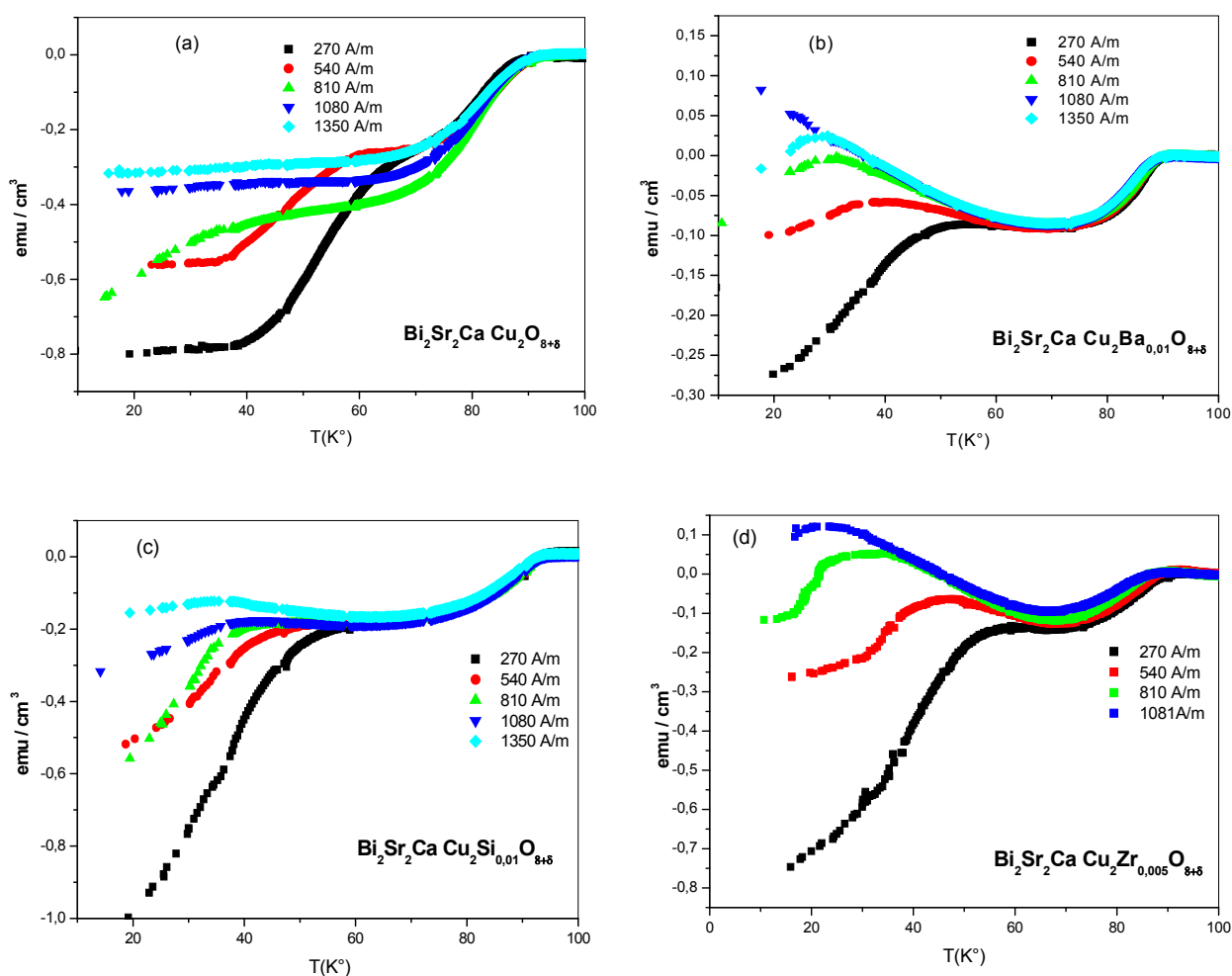


Fig. IV.27 Courbes de susceptibilité AC en fonction de la température pour différents dopants avec différentes amplitudes de champs magnétiques alternatifs appliqués.

appliqué. Plus l'amplitude, du champ magnétique alternatif appliqué, est importante, plus le signal indésirable sera grand à basse température. C'est ce qui donne l'aspect inhabituel des courbes de la figure IV.27. Quoique parasite, le signal indésirable peut donner des informations sur la qualité des échantillons. En effet, si la réponse de l'échantillon est importante, la déformation des courbes de $\chi'(T)$ par le signal parasite sera faible. C'est ce que l'on peut constater sur les figures IV.27a et IV.27c dont les courbes $\chi'(T)$ sont moins déformées que celles des figures IV.27b et IV.27d. L'amplitude du champ magnétique alternatif appliqué est relativement faible, 1000 A/m correspondant à 12.57 Gauss. Dans l'état supraconducteur et avec un champ magnétique appliqué faible, le matériau réagit en produisant des boucles de courants d'écrantage de surface (de l'échantillon et des grains) pour s'opposer à la pénétration du champ magnétique. L'amplitude du signal diamagnétique équivalent va dépendre, d'une part, de la densité de courant critique et, d'autre part, des dimensions géométriques (étendues) des boucles de courant d'écrantage. La densité de courant critique dépend de celle des porteurs de charges pouvant être créés par le matériau. Les boucles de courant d'écrantage se créent aussi bien à la surface des grains qu'autour d'eux en utilisant tous les passages possibles dont les jonctions Josephson constituant les joints de grains. Le signal diamagnétique diminue parce que :

- la température augmente entraînant la perte de supraconductivité dans les joints de grains puis dans les grains : c'est la courbe $\chi'(T)$ observée ;
- le champ magnétique appliqué augmente : on observe la diminution du signal à basse température ;
- la qualité du matériau ou celle des joints de grains n'est pas de bonne.

Les courbes de la figure IV.27 nous permettent de constater que du point de vue de la supraconductivité, l'échantillon non dopé et celui dopé au silicium sont de meilleure qualité que ceux dopés par le baryum ou par le zirconium. Les courbes des figures IV.27b et IV.27d présentent des bosses dont les sommets correspondent à T_{cj} déterminés dans les courbes $\chi'(T)$ habituelles observées dans les échantillons dopés par le fer. Ces courbes montrent que T_{cj} diminue assez rapidement avec l'augmentation de l'amplitude du champ magnétique appliqué alors que la diminution est plus lente pour l'échantillon non dopé et celui dopé au silicium. Les courbes IV.27b et IV.27d montrent que même avec des faibles taux, 0.01 pour le baryum et 0.005 pour le zirconium, une partie du dopant va dans les joints de grains et les dégrade.

IV-7 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{8+\delta}$ dopés avec 5% Mg et 5%Ag

IV-7-1 Etude structurale

IV-7-1-1 Diffraction de rayons X

Les échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) et $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{8+\delta}$ (Bi,Pb)2212 dopés ou non ont été frittés dans les mêmes conditions, c'est à dire pendant 60 h à 840C° et 860C° respectivement. La figure IV.28 montre les spectres de DRX des différents échantillons. Les intensités des pics de l'échantillon dopé avec 5% de MgO (Fig.IV.28a) augmentent de manière significative. Cette augmentation peut être attribuée à la présence d'une plus grande proportion de la phase liquide. Ceci permet une plus grande réaction entre la phase supraconductrice et MgO entraînant une amélioration de la structure et l'introduction de Mg dans la maille cristalline [101, 134-139].

Les raies de l'échantillon dopé avec AgNO_3 ont diminué d'intensité et sont légèrement déplacées à droite par rapport à celles de la phase principale. Nous constatons l'apparition des raies à $2\theta = 38.32^\circ$, $2\theta = 21.48^\circ$ caractéristiques de AgNO_3 et de Bi2201 respectivement. Elles indiquent une fusion partielle à une température se situant en dessous du point de fusion de la phase Bi2212 [102-140].

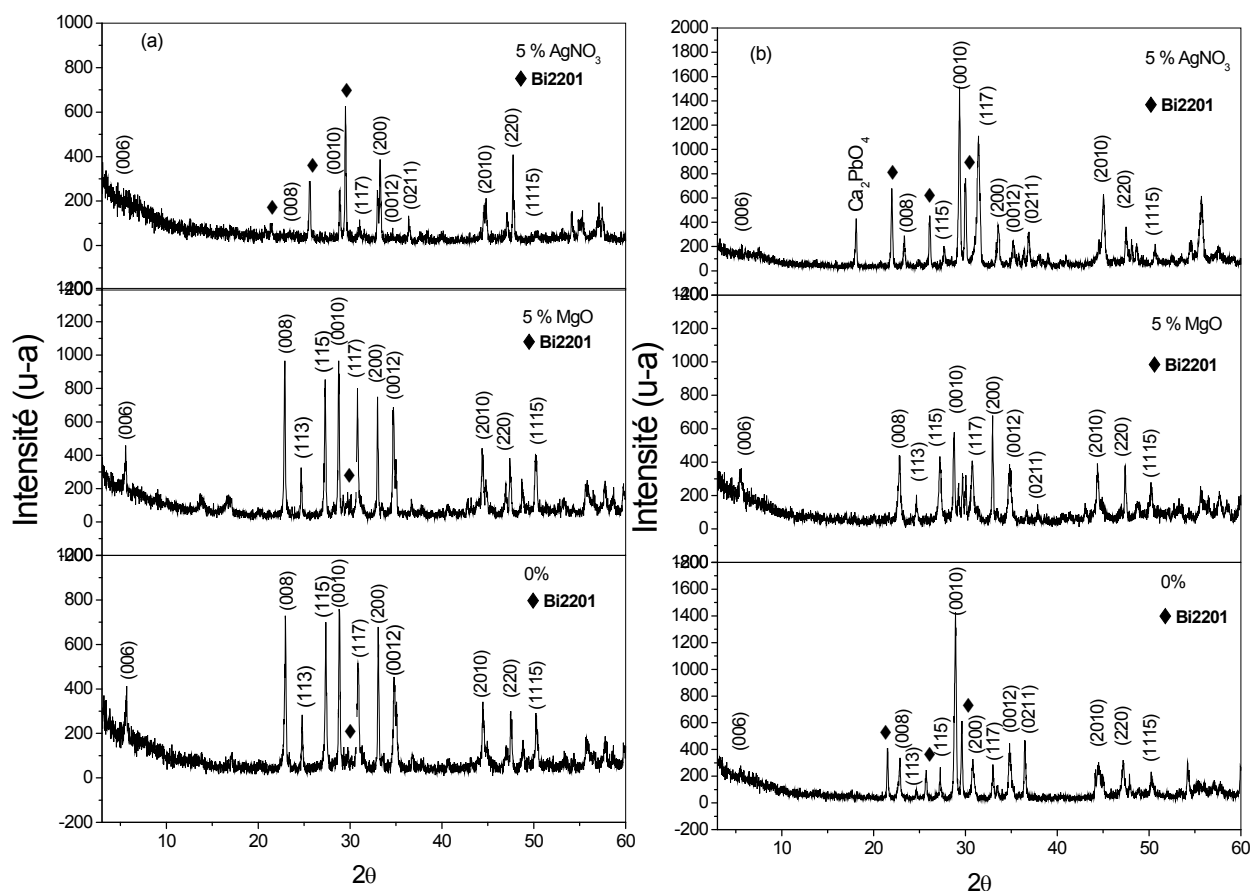


Fig.IV.28 Spectres de diffractions des échantillons (a) Bi2212 et (b) (Bi,Pb)2212 non dopés et dopés au 5% Mg, 5%Ag.

Dans le composé (Bi,Pb)2212 dopé avec AgNO₃ (Fig. IV.28b), la phase Ca₂PbO₄ caractérisée par le pic à $2\theta = 18,1^\circ$ est une autre impureté fréquemment rencontrée dans ce système en particulier lorsqu'un excès de plomb est introduit. L'absence des raies de PbO et SrPbO₃ indique que l'atome de Pb est introduit dans la structure de Bi2212.

Le tableau IV.8 résume les paramètres de maille *a* et *c* des différents composés dopés ou non par AgNO₃ ou MgO. Pour toutes les compositions, les pastilles obtenues cristallisent dans la structure dérivée de Bi2212. Dans les échantillons sans plomb, le paramètre *c* subit une légère compression alors que, le paramètre *a* augmente avec AgNO₃ et diminue avec MgO. Dans les échantillons avec plomb, il est déjà fortement réduit sans dopage et approche la valeur habituelle avec AgNO₃ pour se dégrader encore plus avec MgO. Dans ces mêmes échantillons, le comportement du paramètre *a* est inversé : il diminue avec AgNO₃ et augmente avec MgO. Les résultats montrent que AgNO₃ a une meilleure influence sur l'obtention de la phase Bi2212 que le MgO. Ce dernier en présence du plomb semble dégrader encore plus la phase dont les paramètres de maille s'écartent plus des valeurs optimales. Par contre, AgNO₃ améliore la phase avec plomb dont les paramètres de maille sont plus proches des valeurs optimales.

Tableau IV.8

Dopage	0.0	(5% Ag)	(5% Mg)	(0% avec Pb)	(5% Ag avec Pb)	(5% Mg avec Pb)
a (Å)	5.37832	5.780420	5.35436	5.58436	5.41822	5.84514
c (Å)	30.9310	29.98145	30.87361	26.11255	29.94984	25.44818

IV-7-1-2 Etude de la microstructure par MEB

La figure. IV.29 montre les microphotographies MEB des différents échantillons. La structure observée est lamellaire apparaissant sous forme d'empilement de plaquettes. Des grains sous formes d'aiguilles (whiskers) et des particules de MgO de forme sphéroïdale peuvent être remarqués [141]. Ces photographies mettent en évidence comment l'addition de AgNO₃ a une meilleure influence sur l'obtention de la phase Bi2212. Cette addition se traduit par une augmentation considérable de la taille des grains dont certains présentent une forme

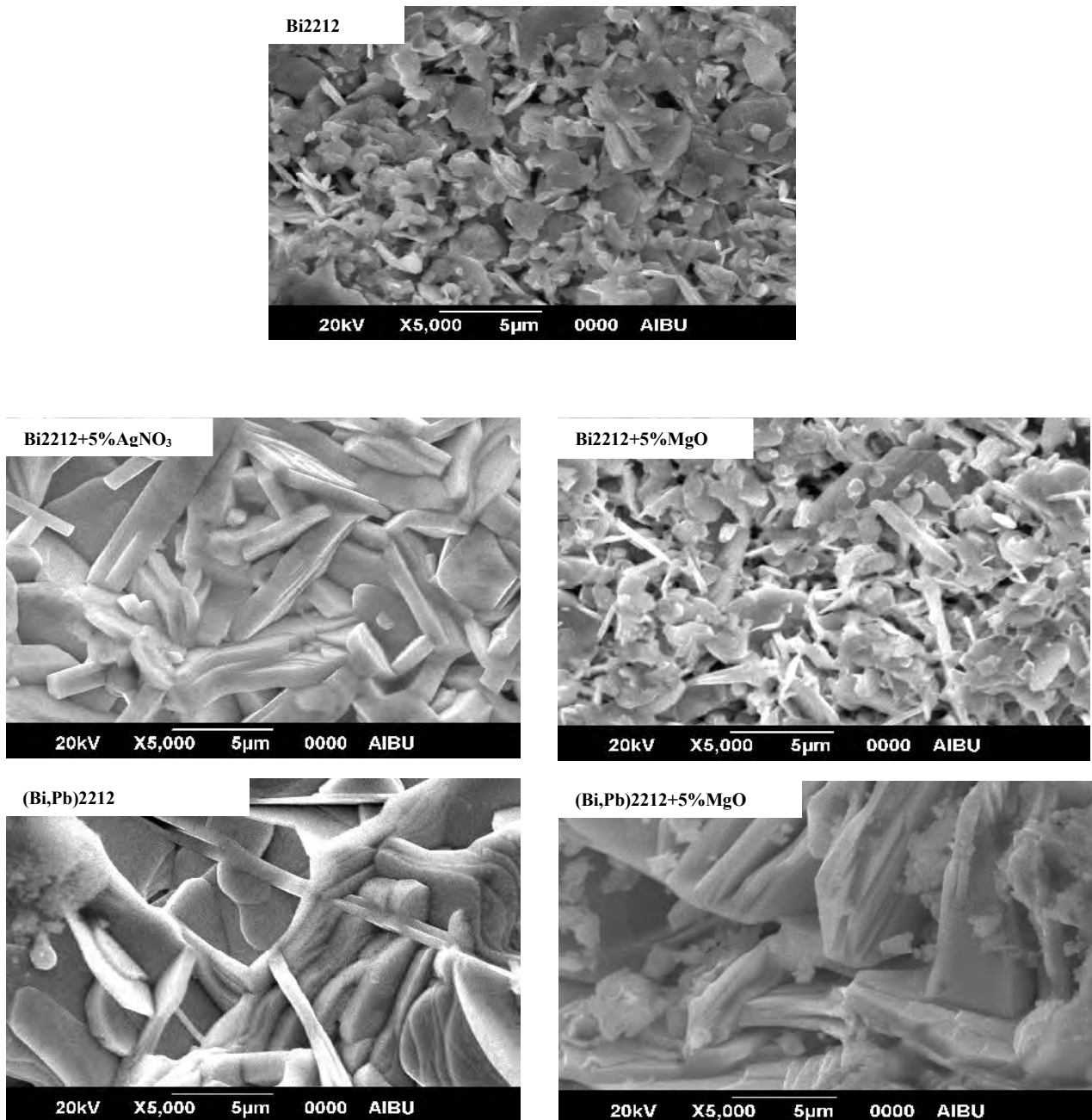


Fig. IV.29 Microphotographies au MEB des échantillons : Bi2212 non dopé et dopés avec 5% AgNO_3 ou MgO ; (Bi, Pb)2212 non dopé et dopé avec 5% MgO .

assez allongée. La connectivité semble meilleure avec toutefois une orientation stochastique. La porosité paraît réduite au minimum. L'addition de MgO n'apporte pas d'amélioration à la phase Bi2212 et semble même réduire la taille des grains.

Les grains des échantillons contenant du plomb ont une taille plus importante et un aspect très différent. Leur orientation semble moins aléatoire et la porosité encore plus réduite. Les plaquettes ont une forte cohésion. L'addition de MgO semble augmenter la porosité qui se manifeste par de plus grands espaces vides entre les grains. Ces espaces

contiennent de nombreux amas pouvant être des produits de réaction de la phase Bi2212 avec MgO. La taille des grains n'augmente presque pas mais leur épaisseur est plus importante.

IV-7-2 Effet de l'addition de MgO sur la résistivité de Bi2212 et (Bi,Pb)2212

La figure IV. 29 montre l'effet de l'addition de 5% de MgO sur la résistivité $\rho(T)$ d'échantillons de Bi2212 et (Bi,Pb)2212. Les courbes $\rho(T)$ montrent que dans les échantillons sans plomb, comme dans ceux avec plomb, l'addition de MgO améliore la conductivité mais dégrade légèrement la T_c^{onset} . L'amélioration de la conductivité concerne les deux types de conduction : intragranulaire ou intergranulaire. La conduction intragranulaire (dans le grain) est améliorée par l'augmentation des porteurs de charges mais

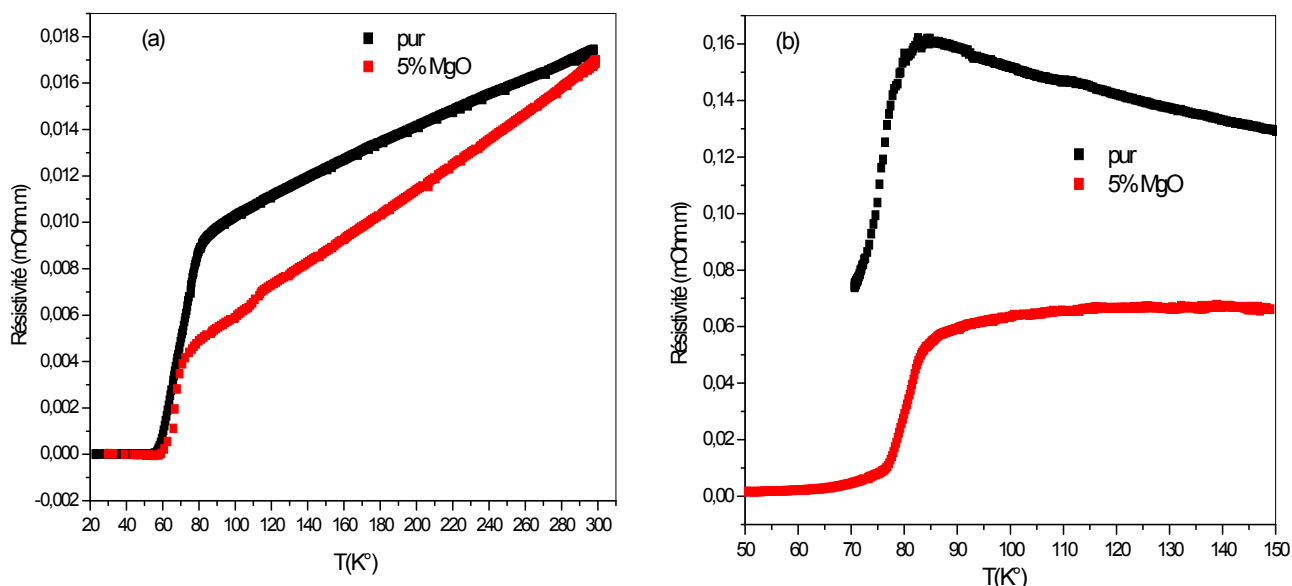


Fig. IV.29 Résistivité $\rho(T)$ des échantillons non dopés et dopés par 5% MgO de : (a) Bi2212 ; (b) (Bi,Pb)2212.

il faut tenir compte aussi de son caractère anisotrope et donc de la texturation de l'échantillon. La conduction intergranulaire (entre les grains) dépend de la résistivité et de l'étendue (dimension) des joints de grains. Elle dépend aussi de manière évidente de la porosité de l'échantillon. Le magnésium a un rayon de covalence de 1.4 Å proche de celui du cuivre (1.32Å) qui a aussi la même valence. Contrairement à l'ion Cu^{2+} , l'ion Mg^{2+} a un moment magnétique de spin nul. En substituant dans la maille cristalline de Bi2212, il peut prendre la place de Cu^{2+} dans les plans CuO_2 ou celle de Ca^{2+} entre les mêmes plans. La substitution dans les plans CuO_2 ne modifie pas leur densité de porteurs de charges puisque Mg^{2+} n'apporte pas de charge supplémentaire. La substitution sur le site de Ca peut provoquer une contraction de l'axe c puisque le rayon de covalence du magnésium est plus petit que celui du

calcium (1.76 Å). C'est cette contraction, observée dans les résultats de l'analyse par DRX exposés dans le paragraphe précédent, qui permet de dire que le magnésium a substitué sur le site du calcium. La diminution de résistivité, observée suite à l'addition de MgO, peut être alors le fait de deux phénomènes : soit une amélioration de la conductivité suivant l'axe c , perpendiculairement aux plans CuO_2 , entraînant une diminution de l'anisotropie de la conductivité ; soit une augmentation des porteurs de charges dans les plans CuO_2 pour équilibrer, suite à la contraction de l'axe c , la force électrostatique entre ces mêmes plans et les plans réservoirs de charge BiO. La légère différence de comportement des échantillons (Bi,Pb)2212 montre que le plomb substituant sur le site Bi contrebalance l'effet de Mg. L'effet de Mg sur la conduction intergranulaire est visible seulement sur les échantillons (Bi,Pb)2212. T_{cj} est identifié dans les courbes $\rho(T)$ par le point d'inflexion ou point où la transition change pente. T_{cj} augmente mais le rapport entre la valeur de résistivité correspondante et la résistivité avant la transition diminue. Ceci est vrai même si on ignore le comportement de type semi-conducteur de la résistivité de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 sans Mg. La courbe $\rho(T)$ de l'échantillon Bi2212 dopé avec Mg montre un accident à une température proche de 110K. Ceci semble indiquer la présence d'une faible proportion de la phase Bi2223 non détectée par les analyses de DRX.

IV-7-3 Susceptibilité AC de (Bi,Pb)2212 dopé par addition de AgNO_3 ou MgO

La figure IV.30 montre les courbes de susceptibilité AC $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ des échantillons de (Bi,Pb)2212 dopés par addition de MgO ou AgNO_3 . Ces courbes permettent de constater que les valeurs de T_c^{onset} , 75 K pour le dopage par AgNO_3 et 73 K pour celui par MgO, sont proches. La même constatation peut être faite pour T_{cj} qui est d'environ 50K pour le dopage par MgO et 53K pour celui par AgNO_3 . Par contre, le maximum de $\chi''(T)$ est à une température assez basse pour le dopage par MgO ($\approx 10\text{K}$) et assez élevée pour le dopage par AgNO_3 . Le maximum de $\chi''(T)$ correspond à la pénétration des vortex (ou lignes de flux) intergranulaires au centre de l'échantillon macroscopique. Les amplitudes des maxima ne peuvent être comparées puisque non rapportées au volume (les unités sont arbitraires). Les températures de ces maxima indiquent toutefois une dégradation plus rapide de la densité de courant critique intergranulaire dans l'échantillon dopé par MgO que dans celui dopé par AgNO_3 . La transition intragranulaire, comprise entre T_{cj} et T_c^{onset} , apparaît plus brutale dans l'échantillon dopé par MgO indiquant, dans celui-ci, une dégradation moins rapide de la densité de courant critique intragranulaire.

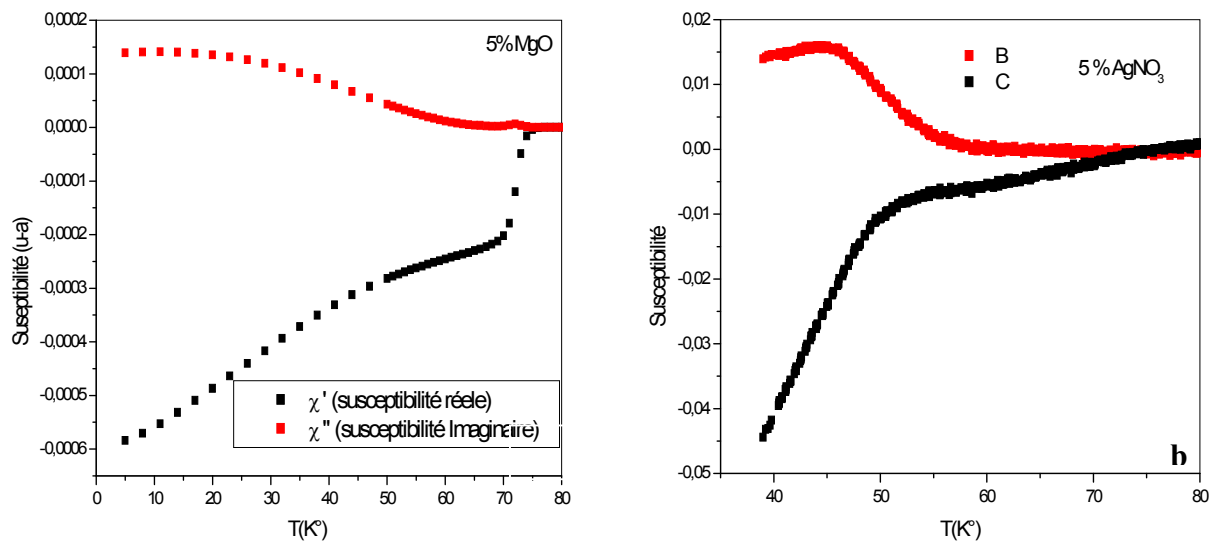


Fig. IV.31 Susceptibilité $\chi'(T)$ (■) et $\chi''(T)$ (■) de (Bi,Pb)2212 dopé par addition de (a) MgO ou (b) AgNO₃.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'effet du dopage sur les propriétés structurales, de transport et magnétiques de composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) a été abordé dans cette étude. Les différents dopages ont été effectués, soit par substitution, soit par addition de différents éléments en élaborant échantillons sous forme de céramiques par la 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 de résistivité en fonction de la température et mesures de susceptibilité AC en fonction de la température.

Le dopage par substitution a concerné uniquement le site Cu de la phase Bi2212 avec le fer et le cobalt.

Substitution par le fer : Les spectres de DRX montrent que les intensités des raies principales (008) et (0010) diminuent légèrement avec 5% et 7.5% de fer. Le fer augmente la proportion de la phase parasite Bi2201. L'introduction du fer se traduit par une contraction des paramètres de maille a et c . Avec l'augmentation du taux de fer, le paramètre a passe par un maximum, alors que le paramètre c diminue de manière continue. Les mesures de susceptibilité AC montrent que T_c diminuent avec le taux de fer. L'augmentation du taux de fer entraîne aussi une diminution de T_{c_j} , transition intergranulaire, indiquant une dégradation plus importante de la densité de courant critique intergranulaire. Cette dégradation est aussi avec le déplacement du maximum de la partie imaginaire $\chi''(T)$ de la susceptibilité AC vers les basses températures. Le dopage par le fer a aussi pour effet d'élargir la transition et de diminuer la fraction apparente de volume supraconducteur.

Substitution par le cobalt : Les spectres de DRX montrent que l'intensité de la raie (0010) augmente considérablement pour 0.05 de cobalt. Cette augmentation a lieu aussi, mais assez légèrement, pour la raie principale de la phase parasite Bi2201. L'introduction du cobalt se traduit par une contraction du paramètre c . Le paramètre a diminue pour 0.025 de Co puis, pour 0.05 de Co, augmente pour prendre une valeur supérieure à celle de l'échantillon sans cobalt. L'analyse EDX confirme la présence de cobalt dans les grains des échantillons. Les mesures de susceptibilité AC montrent une baisse importante de la T_c et l'élargissement de la transition. T_{c_j} diminue avec l'augmentation du taux de cobalt.

Conclusion générale

Les dopages par addition ont été effectués avec PbO, BaCO₃, ZrO₂ et SiO₂. Ils ont été aussi effectués avec MgO et AgNO₃ sur les phases Bi2212 et (Bi,Pb)2212 (Bi_{0,8}Pb_{0,4}Sr_{2,0}Ca_{1,1}Cu_{2,1}O_{8+δ}).

Addition de PbO : Les spectres de DRX montrent qu'un taux de 0.05 augmente de manière significative la fraction des phases parasites alors qu'un taux de 0.1 permet d'obtenir une phase (Bi,Pb)2212 presque pure ; Ce résultat est confirmé par l'évolution des paramètres de maille *a* et *c* qui pour le taux bas s'écartent significativement de ceux de la phase Bi2212 pour s'approcher de ceux du composé optimum lorsque le taux est élevé. Les observations au MEB permettent de constater une présence élevée de grains sous forme d'aiguilles (whiskers) indiquant une plus grande pureté de la phase ; La présence du plomb dans les grains des échantillons est confirmée par l'analyse EDX ; Les mesures de susceptibilité AC montrent l'amélioration de la qualité supraconductrice des échantillons avec l'augmentation du taux de PbO par l'augmentation de Tc^{onset} et T_{cj} dans $\chi'(T)$ et le déplacement du pic de $\chi''(T)$ vers les hautes températures.

Addition de BaCO₃ : Les spectres de DRX montrent une augmentation, beaucoup plus importante lorsque le taux est 1%, des intensités des raies principales ; Lorsque le taux augmente à 3 et 5%, la proportion de la phase parasite Bi2201 augmente indiquant un effet de saturation, l'obtention de la phase Bi2212 étant perturbée par le baryum en excès ; Le paramètre *a* varie en passant par un maximum et un minimum et en se rapprochant de la valeur optimale ; Le paramètre *c* diminue continuellement avec l'augmentation du taux de BaCO₃ ; L'incorporation du baryum dans les grains des échantillons est confirmée par les analyses EDX. Les courbes de résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ montre que Tc^{onset} augmente avec l'addition de BaCO₃ en prenant des valeurs comprises entre 86 et 90K ; La valeur est maximum lorsque le taux de dopage est maximum (5%) mais, pour ce même taux, T_{c0} est minimum donnant une largeur de transition de l'ordre de 25K ; Les T_{cj} sont relativement proches pour les différents dopages ; Ces résultats montrent que le BaCO₃ en excès dégrade l'homogénéité de la phase et aussi la conductivité des joints de grains.

Addition de ZrO₂ : Les spectres de DRX montrent que l'intensité des raies principales augmentent avec l'addition de ZrO₂, l'amplitude la plus importante étant pour le taux le plus faible (1%) ; Aucune trace de phase parasite n'est détectée pour les taux de dopage employés ; Lorsque le taux de ZrO₂ augmente, le paramètre *a* augmente alors que le paramètre *c* décroît ; L'augmentation du paramètre *a* indique une très probable substitution de l'ion Zr⁴⁺ sur le site de Cu ; Cette substitution amène des charges

Conclusion générale

supplémentaires qui provoquent la contraction du paramètre c ; Les photographies au MEB montrent une très nette augmentation pour un taux de 5% de ZrO_2 ; Les analyses EDX confirment la présence du zirconium dans les grains des échantillons ; Les mesures de $\rho(T)$ montrent que pour un taux inférieur ou égal à 2%, le zirconium améliore T_c^{onset} de 5 à 9K ; Le dopage est alors proche de l'optimum ; Pour un taux de 5%, T_c^{onset} diminue et T_{c0} a une plus grande diminution et une largeur de plus de 40K ; Les valeurs basses de T_{cj} montrent que cette dégradation des propriétés supraconductrices est la conséquence de plus grandes inhomogénéités induites par le zirconium en excès.

Addition de SiO_2 : Les spectres de DRX montrent une augmentation considérable, presque le triple par rapport à la phase sans silicium, des intensités des raies principales de l'échantillon dopé avec 1% de SiO_2 ; Pour des taux de 3 et 5%, la fraction de la phase parasite Bi2201 augmente ; Avec l'augmentation du taux de SiO_2 , le paramètre de maille c passe par un minimum alors que le paramètre a passe par un maximum ; par rapport à celui de la phase sans silicium, le paramètre c a des valeurs inférieures tandis que seulement le maximum du paramètre a en est supérieur ; Ces résultats indiquent qu'à des taux supérieurs à 1%, le silicium dégrade l'homogénéité et la pureté de la phase Bi2212 ; Les photographies au MEB montrent une augmentation considérable de la taille des grains avec l'accroissement du taux de SiO_2 ; La présence du silicium dans les grains des échantillons est confirmée par les analyses EDX ; Les mesures de $\rho(T)$ montrent que l'addition de SiO_2 augmente T_c^{onset} et la densité des porteurs de charges ; Cet effet est accompagné par une dégradation des qualités supraconductrices, dans les joints de grains et dans les grains, lorsque le taux est de 5%.

Addition de $AgNO_3$ à Bi2212 et (Bi,Pb)2212 : Les spectres de DRX montrent l'apparition de la phase parasite Bi2201 et, dans le cas de l'addition à (Bi,Pb)2212, augmentation de la fraction des phases parasites Bi2201 et Ca_2PbO_4 ; Dans le cas de l'addition à Bi2212, le paramètre c subit une contraction alors que a augmente ; Dans le cas de l'addition à (Bi,Pb)2212, les deux paramètres augmentent pour se rapprocher des valeurs optimales montrant que $AgNO_3$ et le plomb ensemble favorisent l'obtention de la phase Bi2212 ; Les photographies MEB montrent que l'addition d' $AgNO_3$ se traduit par une augmentation importante de la taille des grains dans Bi2212 et (Bi,Pb)2212.

Addition de MgO à Bi2212 et (Bi,Pb)2212 : Les spectres de DRX montrent que l'addition de MgO provoque une augmentation des intensités des raies principales ; La phase parasite Bi2201, qui était présente dans (Bi,Pb)2212, disparaît avec l'addition de MgO ;

Conclusion générale

Les paramètres de maille sont légèrement réduits dans Bi2212, alors que c diminue et a augmente dans (Bi,Pb)2212 pour s'écarter encore plus des valeurs optimales ; Les photographies MEB montrent toutefois que l'augmentation de la taille des grains est plus importante dans l'addition à (Bi,Pb)2212 ; Les mesures de $\rho(T)$ montrent que T_c^{onset} diminue dans les deux types d'addition, Bi2212 ou (Bi,Pb)2212, avec toutefois une augmentation de T_{c0} ; La partie de $\rho(T)$ correspondant à l'état normal permet de suggérer une très probable substitution de Mg^{2+} sur le site de Ca^{2+} .

Susceptibilité AC de (Bi,Pb)2212 additionné de MgO AgNO₃ : Les mesures de $\chi'(T)$ montrent que T_c^{onset} et T_{cj} ont des valeurs proches ; Par contre, les mesures de $\chi''(T)$ montrent que le pic est à plus haute température dans l'échantillon dopé par AgNO₃ montrant que dans ce dernier la conduction dans les joints de grains est moins dégradée et que les grains comportent moins de défauts.

Cette étude a montré comment des substitutions ou des additions modifient les propriétés structurales, de transport ou magnétiques de composés Bi2212. Aussi bien avec la substitution qu'avec l'addition, une substitution peut être obtenue sur le site du cuivre. Une amélioration de la T_c^{onset} peut même être obtenue mais, dans notre cas, seulement avec des faibles taux d'addition. Cela suggère que des taux encore plus faibles, difficiles à obtenir par la méthode de réaction à l'état solide classique, doivent être essayés. Même les taux faibles utilisés n'empêchent pas le dopant de dégrader les propriétés supraconductrices des joints de grains. Ce phénomène est difficile à séparer de la possible variation d'anisotropie induite par la dégradation de l'homogénéité de la phase.

Références

Références

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113-818 (1911).
- [2] J.M. Haussonne, C. Carry. « Céramiques et verres » Editeur : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (**PPUR**) (2005).
- [3] Corentin JOREL, «Thèse de doctorat», Institut National polytechnique, Grenoble, France (2004).
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Nature Wissenschaften **21**, 787 (1933).
- [5] F. and H. London, Proc. Roy. Soc. **A149**, 71 (1935).
- [6] O.L.Ginzburg, L. D. Landeau, Zn. Eksperim. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- [7] Ronan LAMY «Thèse de doctorat», Université de Paris 6, France (2004).
- [8] A.A.Abrikosov, Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957).
- [9] Catherine THOMAS, «Thèse de doctorat», Université de Paris-Sud, France (2000).
- [10] B.D. Josephson. Phys Lett. **1**, 251 (1962).
- [11] M. Fischer, M. Decroux, M. Sergent, R. Chevrel .J. Phys. Colloques **39**, C2-257-C2-260 (1978).
- [12] H.J. Schulz, D. Jérôme, M. Ribault, A. Mazaud, K. Bechgaard. J. Physique Lett. **42**, 51-54 (1981).
- [13] Reynald PASSERINI, «Thèse de doctorat», Université de Genève, Suisse (2002).
- [14] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B. **64**, 189 (1986).
- [15] J. Hammann, M. Ocio, A. Bertinotti, D. Luzet, E. Vincent, A. Revcolevschi, J. Jegoudez. J. Phys. France **48**, 1593-1597 (1987).
- [16] T. E. Jones, W. C. Mc Ginnis, R. D. Boss, E. W. Jacobs, J. W. Schindler, C. D. Rees. «Chemistry of High Temperature Superconductors» Chap **13**, 155-167 (1988).
- [17] J. Yang, Z. Cai Li, W. Lu, W. Yi, X.Li Shen, Z. An Ren, G. Can Che, X. Li Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zha. Supercond. Sci. Technol. **21**, 082001 (2008).
- [18] Sophie MESLIN, «Thèse de doctorat», Université de Caen, France (2006).
- [19] Barry P. Martins, « Recent developments in superconductivity research » Edi. P. cm. Nova science publishers. Inc (New York) p 14, USA (2006).
- [20] Jean Claude FRISON, «Thèse de doctorat», Université de Bordeaux, France (1990).
- [21] Louis ZANI, «Thèse de doctorat», L'école polytechnique, France (1998).
- [22] J. Bardeen et Cooper, J, Schreiffer phys. Rev **108**, 1175-1204 (1957).
- [23] A.C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, « Introduction to superconductivity» 2^{ème} Edition, p. 21 (1994).
- [24] J. Exptl. Theoret. Phys (U.S.S.R.) Sov. Phys. JETP **36**, 1918-1923 (1959).

Références

- [25] Joseph SCOLA, «Thèse de doctorat», Université de Caen, France (2005).
- [26] D.I.dos Santos, D. Rodrigues Jr, E.A.A. Rubo, E. Cursino. *Revista Brasileira d'Aplicações de Vácuo.* **23**, 24-26 (2004).
- [27] Michel Cyrot, Etienne Du Tremolet De Lacheisserie, Bernard Dieny, Michel Décorps, «Magnétisme, Matériaux et Applications» Grenoble, France (2000).
- [28] Daniel MATTEY, «Thèse de doctorat», Université de Genève, Suisse (2004).
- [29] C. Kittel, « Physique de l'état solide » Ed. Dunod. 5^{ème} Edition, p 8 (1972).
- [30] S. Serfaty, E. Sandier, « Configurations de vortex dans le modèle de Ginzburg-Landau de la supraconductivité », France (2008).
- [31] Yann GALLAIS, «Thèse de doctorat», Université de Paris 6, France (2003).
- [32] Isabela KLUTSCH, «Thèse de doctorat», Institut National polytechnique de Grenoble, France (2003).
- [33] V. Thomas Reuss, «Thèse de doctorat», Université de Josephson Fourier, France (2000).
- [34] V Hassan GHANFOUCHE, «Thèse de doctorat», Université de Sherbrooke, Canada (1998).
- [35] Henri Alloul, « Livre physique des électrons dans les solides », Edition de l'école Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR) p 210 (2007).
- [36] Serpil ŞAKİROĞLU Yann GALLAIS, «Thèse de doctorat», Université de Dokuz Eylül İZMİR, Turquie (2002).
- [37] G.J. McIntyre, A.Renolt. G.Collin. *Phys. Rev. B.* **37**, 5148 (1988).
- [38] Bruno Pignon, « Thèse de doctorat », Université de François Rabelais Tours, France (2005).
- [39] S.I. Schlachterab, W.H. Fietza, K. Grubea, Th. Wolfa, B. Obsta, P. Schweissc, M. Kläser. *Physica C* **328**, 1-13 (1999).
- [40] Jean-François SEAUX, « Thèse de doctorat », Université de Limoges, France (2005).
- [41] A. R. Moodenbaugh, D. A. Fischer, Y. L. Wang Y. Fukumoto. *Physica C* **268**, 107-114 (1996).
- [42] D. M. Pooke, G. V. M. Williams, *Physica C* **354**, 396 (2001).
- [43] C. K. Subramaniam, H. J. Trodahl, D. Pooke, K. Kishio. *Physica C* **249**, 139-143 (1995).
- [44] D. G. Xenikos, P. Strobel, *Physica C* **248**, 343-348 (1995).
- [45] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. Mc. Carron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight. *Phys. Rev. B* **38**, 225–231 (1988).
- [46] T. Kijima, J. Tanaka, Y. Bando. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1035-L1037 (1988).

Références

- [47] Nicolas BERGEAL, « Thèse de doctorat », Université de Pierre et Marie Curie. France (2005).
- [48] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa, K. Kato, Jap. J. Appl. Phys. **27**, L365 (1988).
- [49] Louis ZANI, « Thèse de doctorat », l'école polytechnique. France (1998).
- [50] H. P. Roeser, F. M. Huber, M. F. von Schoenermark, A. S. Nikoghosyan. Acta Astronautica **65**, 489 – 494 (2009).
- [51] Ruyter Antoine, « Thèse de doctorat », Université de Caen, France (1994).
- [52] Christian Janot, Bernhard Ilschner, « Matériaux émergents », Lausanne, p 192 Editeur : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [53] Yongwen Yuan, « Thèse de doctorat », Université de Wisconsin- Madison, USA (2004).
- [54] Brad Winton, « Thèse de doctorat », Université de Wollongong, Australia (2005).
- [55] M. Cyrot and D. Pavuna, « Introduction to Superconductivity and high- Tc materials », World Scientific (1992).
- [56] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, « Physique des matériaux », Lausanne, Suisse (1997).
- [57] Alain Pautrat, « Thèse de doctorat », Université de Caen, France (1992).
- [58] Bruno DOUINE « Thèse de doctorat », Université de Henry Poincaré, Nancy, France (2001).
- [59] Thomas Reuss « Thèse de doctorat », Université de Joseph Fourier Grenoble, France (2000).
- [60] V. Juricic , S. Neto , C.M Smith . Phys Rev Lett. **96**, 077004 (2006).
- [61] P. Imbert, G. Jdhanno, P. Debray, C. Garcin and J-A- Hodges J. Phys. I. France **2** 1405-1430 (1992).
- [62] M.G. Smith, J.B. Goodenough, A. Manthiram, R.D. Taylor and H. Oesterreicher. Journal of Solid State Chemistry **99**, 140-148 (1992).
- [63] Andrei Mourachkine, « High-temperature superconductivity in cuprates » Netherlands (2002).
- [64] Mathieu Le Tacon, « Thèse de doctorat », Université de Paris 7, France (2006).
- [65] Vincent GARNIER, « Thèse de doctorat », Université de Caen, France (2001).
- [66] E. Guilmeau et B. Andrzejewski, J.G. Noudem. Physica C **387**, 382–390 (2003).
- [67] X.Y.Lu, A. Nagata, D. Kamio, K. Sugawara, S. Kamada, K.Watanable, S. Hanada. Physica C **387**, 357–360 (2001).
- [68] R. Zhou, W.L, Hults, R.J. Sebring, J.F. Bingert, J.Y.Coulter, J.O. Willis. J.L.Smith. Physica C **225**, 275-280 (1995).

Références

- [69] K.T. Kim, S.H. Jang, E.C. Park, J. Joo, H. Kim, G.-W. Hong, C.-J. Kim, H.-R. Kim, O.-B. Hyun *Physica C* **445-448**, 447–450 (2006).
- [70] M. Annabi, A. M'chirgui, F. Ben Azzouz, M. Zouaoui, M. Ben Salem. *Physica C* **405**, 25–33 (2004).
- [71] F. Jordan, O. Peña, E. Laxmi-Narsaiah. *J. Phys. III.* **4**, 2235-2247 (1994).
- [72] Léon Ngang, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, France (1990).
- [73] Sylvain PETIT, « Thèse de doctorat », Université de Paris XI Orsay, France (1997).
- [74] S. Holzman, T. Morin, « Supraconductivité non conventionnelle », Université de Joseph Fourier. Grenoble, France (2006).
- [75] L. J. Shen, C. C. Lam, Y. S. Chen, Vyas Anand, X. Jin. *Physica C* **341-348**, 941-942 (2000).
- [76] Drouet Michel, « Thèse de doctorat », Université de Paris 06, Paris, France (1993).
- [77] El Hadj AILAM, « Thèse de doctorat », Université de Henri Poincaré, Nancy I, France (2006).
- [78] C. De Boeck, « Thèse de doctorat », Université libre de Bruxelles, France (2000).
- [79] A. Narlikar, « Diverse superconducting systems and some aspects », Nova science publishers p 163 (2001).
- [80] B. Pignon, E. Veron b, J. Noudem c, A. Ruyter a, L. Ammor a, I. Monot-Laffez, *Physica C* **434**, 45–52 (2006)
- [81] Abella BOUAADDI, « Thèse de doctorat », Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc (2010).
- [82] 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).
- [83] Ali Boultif and Daniel Louër, *J. Appl. Cryst* **37**, 724–731 (2004).
- [84] Eisaki H, Kaneko N, Feng D L, Damascelli A, Mang P K, Shen K M, Shen Z-X, and Greven M. *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2002).
- [85] R. R. Kothawale, B. N. Dole et S. S. Shah. *Journal of Physics. Indian Academy of Sciences* **58**, 871–875 (2002).
- [86] C. Darshan. K. Reeta Vij, D.G. Kuberkar, R.G. Kulkarn. *Physica C* **340**, 317-322 (2000).
- [87] Rao K. V. R; Garg K. B. ; Agarwals. K. ; Awana V. P. S. ; Narlikara A. V. *Physica. C.* **192**, 419-424 (1992).

Références

- [88] Kuo Y K, Schneider C W, Nevitt M V, Skove M J and Tessema G X Phys. Rev. B **63**, 184515 (2001).
- [89] X. L. Wang, J. Horvat, G. D. Gu, K. K. Uprety, H. K. Liu and S. X. Dou. Physica C **337**, 221-224 (2000).
- [90] A. V. Pop, D. Marconi, V. Pop, M. Pop, Journal of optoelectronics and advanced materials **8**, 476 – 479 (2006).
- [91] M .Mehbod, V.Aen.L Ateem.R.Deltou. P.H.Duvigneaud, P.Wydeb. Journal of the Less-Common Metals, **164-165**, 536-544 (1990).
- [92] M. D. Lan, H. Y. Shih, C. Y. Lee, K. T. Lu, J. C. Chang, and G. Y. Jeng. Chinese Journal Of Physics. **38**, 345–349 (2000).
- [93] Ilonca Gheorghe, «Thèse de doctorat», Université Cluj-Napoca, Romania (2005).
- [94] G. Xu, Qirong Pu, Z. Zhang, Z. Ding. Physica C **370**, 101–107 (2002).
- [95] X. H. Chen, S. Y. Li, K. Q. Ruan, Z. Sun, Y. M. Xiong, Q. Cao and L. Z. Cao. Physica C **341-348**, 1573-1574 (2000).
- [96] D.T. Verebelyi, C.W. Schneider, Y.-K. Kuo, M.J. Skove, G.X. Tessema, J.E. Payne. Physica C **328**, 53–59 (1999).
- [97] N. Pathmanathan, A.L. Thomson. Sri Lankan. Journal of Physics **3**, 53-61 (2002).
- [98] Lee, H. K.; Kim, Y. I. Inter. J. of Modern Physics B **21**, 3211-3215 (2007).
- [99] P. E. Anderson, J. Z. Liu, and R. N. Shelton. Phys. Rev. B **56**, 11014–11021 (1997).
- [100] Y.S.Sung, E.E. Hellstrom. Physica C **253**, 79-88 (1995).
- [101] C.H. Jiang, H. Kumakura. Physica C **426–431**, 1138–1142 (2005).
- [102] Th. Lang, B. Heeb, D. Buhl, L.J.Gauckler. J. of Physics **27**, 753-761 (1994)
- [103] F. Ben Azzouz, A. M_chirgui, N. Naït Slimen, M. Ben Salem. Physica C **416**, 115–125 (2004).
- [104] H.Maeda, W.P.Chen, T.Inaba, M.Sato, K.Watanab, M.Motokawa. Physica C **354**, 338–341 (2001).
- [105] L. Marta, I. Gr. Deac, V. Fruth, M. Zaharescu, L. Jäntschi. Second International Conference on Powder Metallurgy, 6-8 July-Cluj-Napoca, Romania **2**, 633-636 (2000).
- [106] M. Nagao, M. Sato, H. Maeda, S.Kim, T. Yamashita. Physica C **377**, 260–266 (2002).
- [107] A. N. Jannah. European Journal of Scientific Research **29**, 438-446 (2009).
- [108] T. Supreya and S. Wunchai. Kasetsart. Nature **34**, 159 - 170 (2000).
- [109] A. Sotelo, M. Mora, M. A. Madre, H. Amave da, J. C. Diez, L. A. Angurel, M. C. Mayoral. Bol. Soc. Esp. Ceram. **45**, 228-232 (2006).
- [110] W. Wong-Ng, L. P. Cook. J. Mater. Res. **14**, (1999).

Références

- [111] H.Deng, P. Hua, C. Dong, F.Wu, H. Chen, X. Wang, Y. Zhou, G. Yuan *Physica C* **339**, 171-180 (2000).
- [112] H. Fujii, Y. Hishinuma, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano. *Physica C* **331**, 79–84 (2000).
- [113] Yang .Li, Zhigang .Y, Y. Wang, G.Cao, J. H. Ross, Jr, A. D. Caplin, G. Perkins, Baoyi Wang .L.Wei. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Materials Research Society. Academy of Science **EXS-3**, Chine (2004).
- [114] X.H. Song, H.P. Yi, R. Liu, L. Liu, W. Kang, J.S. Zhang, Q. Liu, Z. Han. *Physica C* **426–431**, 1143–1148 (2005).
- [115] S.M. Khalil. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 457-466 (2001).
- [116] G. Bruno, G. Burrafato, C. Petta, S. O. Troja and E. Turrisi. *Il Nuovo Cimento D.* **13**, 1315-1319 (1991).
- [117] L. Wang, Yanpeng Qi, Z. Zhang, D. Wang, X. Zhang, Z. Gao, C. Yao, Y. Ma. *IOP Publishing* **5**, 1-17 (2010).
- [118] H. Tabata, T. Kawai, M. Kanai, O. Murata and S. Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 823-826 (1989).
- [119] I.H. Gul, M.A. Rehman, M. Ali, A. Maqsood. *Physica C* **432**, 71–80 (2005).
- [120] Y Shi, N Hari Babu, K Iida and D A Cardwell. *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 38–43 (2007).
- [121] S. K. Durrani, A. H. Qureshi, S. Qayyum and M. Arif. *Journal of thermal analysis and Calorimetry* **95**, 87-91 (2009).
- [122] T. Kawai et al. *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, 2296- 2299 (1988).
- [123] D.Prabhakaran, A.Thamizhavel, R.Jayavel, C.Subramanian. *Journal of Crystal Growth* **183**, 573-580 (1998).
- [124]U. P. Trociewitz; P. R. Sahm; J. Schwartz. *Advances in cryogenic engineering* **46**, 567-574 (2000).
- [125] Pham V. Huong, Hui Wang, A. L. Verma, Seong Han Kim, Dong Hoon Lee, and Keu Hong Kim. *Chen. J. Phy* **31**, 6-11 (1993).
- [126] U.P Troceiwitz, P. R.Sahme, R.E. Koritala. *Physica. C.* **366**, 80 – 92 (2002).
- [127] Z.Y. Jia, H. Tang, Z.Q. Yang, Y.T. Xing, Y.Z. Wang, G.W. Qiao. *Physica C* **337**, 130–132 (2000).
- [128] Y. Kanno and K. Nakano. *J. Mater science Letter.* **9**, 1229-1231 (1990).
- [129] M. Zouaoui, A. Ghattas, M. Annabi, F Ben Azzouz and M Ben Salem. *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 125005 (2008).

Références

- [130] H.Eisaki, N. Kaneko, D.L. Feng, A. Damascelli, P.K. Mang, K.M. Shen, Z.-X. Shen, M. Greven. *Phys. Rev.* **B 69**, 064512 (2004).
- [131] P. Wang, J Li, W. Peng, Y.F .Chen and D. N. Zheng. *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 51–56 (2006).
- [132] R.J. Cava, R. B. Van Dover, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, B. Hessen, H. Chen, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr. *Physica C* **185–189**, 180–183 (1991).
- [133] P.E. Kazin, M. Jansen, A. Larrea, G.F. de la Fuente, Yu.D. Tretyakov. *Physica C* **253**, 391-400 (1995).
- [134] E. Guilmeau, B. Andrzejewski, J.G. Noudem. *Physica C* **387**, 382–390 (2003).
- [135] A. Iluyshechkin1, I. E Agranovski, I. S Altman, N. Racha and M. Choi. *Supercond. Sci. Technol* **18**, 1123–1128 (2005).
- [136] L.Hua, J.Yoo, J. Ko, H.Kim, H.Guiwen.Qiao. *Physica C* **291**, 149–154 (1997).
- [137] W. Wei. J. Schwartz. K.C. Goretta, U. Balachandran, A. Bhargava. *Physica C* **298**, 279–288 (1998).
- [138] V. V. Lennikova, P. E. Kazinb, Yu. D. Tretyakovb, and G. F. de la Fuentea. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2337-2342 (2004).
- [139] N. A Hamid, N. F. Shamsudin, K. W. See. *Materials Research Innovations.* **13**, 379-381 (2009).
- [140] H.Najafpour, S.H.R.Shojaei, S.M.Shojaei. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* **23**, 487-491 (2010).
- [141] X. Wan, Y. Sun, W. Song, K.Wang, L. Jiang, J. Du. *Physica C* **307**, 46–50 (1998).
- [142] R. Awad, N. H. Mohammed. *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 35–41 (2004).
- [143] M. B. Solung, K. B. Modi, V.K.Lakhani, K.B.Zankat, P.U.Sharma, P.V.Reddy, S.S.Shan. *India Journal of Pure and Applied Physics* **45**, 764-766 (2007).
- [144] I.H. Gul, F. Amin, A.Z. Abbasi, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood. *Physica C* **449**, 139–147 (2006).
- [145] Hee-Gyoun Lee, Gye-Won Hong, Jong-Jin Kim, Myoung-Youp Song. *Materials Letters* **23**, 65-68 (1995).
- [146] M. T. Malachvsky, P. L. Villa and L. Gherardi. *Applied Superconductivity* **2**, 3540 (1994).

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير عينات من اجل دراسة خصائص البنية البلورية والخواص الكهربائية و المغناطيسية على المركب الخزفي الفائق الناقلية والمعروف باسم $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. تأثير تبديل مفعول ذرات Cu بذرات Fe و Co وإضافة مختلف العناصر (Pb, Ba, Zr, Si, Mg, Ag) في نفس المركب السابق.

الأطوار المدروسة حضرت عن طريق خاصية التفاعل في الحالة الصلبة باستعمال الأكاسيد والكربونات Bi_2O_3 , CuO, SrCO_3 et CaCO_3 .

العينات شخّصت عن طريق التحليل الطيفي للأشعة السينية و المسح المجهر الإلكتروني بقياس المقاومة و القابلية بدلالة درجة الحرارة. منحنيات الانعراج الأشعة السينية تبين وجود الطور الأساسي مع الأطوار الوسيطة بنسب مختلفة حسب عنصر التبديل أو المضاف. وضحت ثوابت الشبكة المعينة انطلاقاً من برنامج DICVOL04 أن البنية البلورية لمختلف العينات هي بنية رباعية. مكنت المشاهدة بالمجهر الإلكتروني الماسح من ملاحظة البنية الطبقيّة التي تتميز بها المركبات فوق الناقلية ذات درجة حرارة. أكد التحليل النوعي من الطاقة الممددة للأشعة السينية (EDAX) اندماج حبيبات التطعيم داخل المركبات. إن الإبدال Fe و Co ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ (M= Fe, Co) غير في نسب الحاملات وأدى إلى نقص في درجة الحرارة الحرجة للمركب. وهذا راجع لاندماجها في الشبكة و تأثيرهما على مستويات النواقل. بمقارنة نتائج القياسات بالنسبة للعينات التي أضفنا لها مختلف العناصر $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_y$ (M= Pb, Ba, Zr, Si). بينت المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلية الفائقة وذلك بالمرور من الحالة المعدنية إلى الحالة الناقلية. إن أجزاء منحنيات الناقلية الفائقة في الحالة العادية تبين تأثير نسبة تلك العناصر على مستوى التطعيم. مفعول Pb, Ba, Zr, Si يؤدي إلى زيادة T_c . ذلك لأن المستويات CuO_2 تأثرت بالإضافة.

بالنسبة للعينات $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ المضافة إليها 5% Mg, Ag 5% تؤكد نتائج قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلية الفائقة للعينات, مفعول Mg يؤدي إلى نقص على الحالة العادية.

Abstract

The aim of this work thesis is the preparation and characterization of bismuth-based superconducting ceramics according compound concentration in its polycrystalline form . The study is focused on the effect of replacement of Cu by Fe, Co and different additions on structural, electrical and magnetic properties of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi-2212). These phases are elaborated by solid state reaction by use of oxides and carbonates as starting materials. These compound are Bi₂O₃, CuO, SrCO₃ and CaCO₃ for Bi-2212. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and measurements of resistivity and susceptibility versus temperature. The incorporation of the doping atoms into the grains is confirmed by qualitative energy dispersive analysis with X ray (EDAX).

The results of DRX show the formation of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} compound and the presence of lines of the phase Bi2201 with a fraction depending on the rate of doping atoms. The cell parameters calculated by DICVOL04 software show that the structure of the various samples is tetragonal. SEM Micrographics show the characteristic lamellar structure of high critical temperature superconductors.

The iron and cobalt substitution modifies the charge carriers concentration leads to a decreasing of critique temperature of Bi₂Sr₂CaCu_{2-x}M_xO_{8+δ} (M= Fe, Co) system. This can be explained by the fact that the incorporation of iron and cobalt in the structure affected the conducting planes.

In order to compare and to study the effect of different additions for the composition Bi₂Sr₂CaCu₂M_xO_y (M= Pb, Ba, Si, Zr). Transport measurements have shown that at high temperature, samples turn from a metallic state to a superconducting state upon the silicium, baryum, zirconium additions. The parts of the resistivity curves corresponding to the normal state show an influence of additions on the doping level. The critical temperature T_c^{onset} increase with lead, barium, zirconium, silicium. This suggests that the additions affects the CuO₂ planes of the samples.

The observed effect on Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, Bi_{0,8}Pb_{0,4}Sr_{2,0}Ca_{1,1}Cu_{2,1}O_{8+δ} samples doped with 5% Mg, 5% Ag corresponds to the presence of these phases. The resistivity measurements show the decrease in the normal state of the samples doped with Magnesium.

Résumé

Le travail de cette thèse a pour but l'élaboration et la caractérisation structurale, électrique et magnétique de céramiques supraconductrices à base de bismuth en fonction de la concentration du composé précité dans sa forme polycristalline. L'étude de l'effet du remplacement de Cu par Fe, Co et des différentes additions (Pb, Ba, Zr, Si, Mg, Ag) dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) est présentée. Les phases étudiées sont élaborées par la réaction à l'état solide à partir d'oxydes et de carbonates qui sont Bi_2O_3 , CuO, SrCO_3 et CaCO_3 pour Bi-2212. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de résistivité et susceptibilité en fonction de la température.

Les résultats de DRX montrent l'obtention du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et la présence des raies de la phase Bi 2201, avec une fraction différente suivant le taux des atomes dopants. Les paramètres de maille déterminés par le logiciel DICVOL04 montrent que la structure, des différents échantillons, est tétragonale. Les micrographies au MEB montrent la structure lamellaire caractéristique des composés supraconducteurs à haute température critique. L'incorporation des atomes dopants dans les grains des composés est confirmée par analyse qualitative de dispersion d'énergie des rayons X (EDAX).

La substitution de Fer modifie la concentration des porteurs et conduit à la décroissance de la température critique de système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'incorporation du fer dans la structure affectait les plans conducteurs.

Dans le but de comparer et d'étudier l'effet des additions sur les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Zr}, \text{Si}$). Les mesures de transport ont montré que les compositions évoluaient d'un état métallique vers un comportement supraconducteur à haute température, en fonction de l'addition à silicium, baryum, zirconium, plomb. Les parties des courbes de résistivité correspondant à l'état normal montrent une influence du taux x des additions sur le niveau de dopage. La température critique T_c^{onset} augmente avec le plomb baryum, zirconium, silicium. Ceci suppose que les plans CuO_2 sont affectés par les additions.

L'effet observé sur des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{8+\delta}$ dopées avec 5% Mg, 5% Ag correspond à la présence de ces phases. Les mesures de la résistivité indiquent une diminution de l'état normal des échantillons dopés avec Magnésium.