

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de le Recherche Scientifique

**Université Mentouri-Constantine**  
Faculté des Sciences  
Département de Physique

N° d'ordre.....  
Série.....

***THESE***

*Présentée pour obtenir le diplôme de Docteur ès Sciences*  
*Spécialité : Physique du Solide*

*Par :*

***Abderrezak AMIRA***

**THEME**

**Etude des propriétés structurales, électriques et magnétiques  
de céramiques supraconductrices YBaCuO et BiSrCaCuO.**

*Devant le jury :*

|                   |                        |                              |                         |
|-------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|
| <b>Président</b>  | <b>: A. Bouabellou</b> | <b>Professeur</b>            | <b>Univ-Constantine</b> |
| <b>Rapporteur</b> | <b>: M. F. Mosbah</b>  | <b>Professeur</b>            | <b>Univ-Constantine</b> |
| <b>Membres</b>    | <b>: P. Molinié</b>    | <b>Dir. Rech. CNRS</b>       | <b>IMN-Nantes</b>       |
|                   | <b>: A. Layadi</b>     | <b>Professeur</b>            | <b>Univ-Sétif</b>       |
|                   | <b>: A. Benabbas</b>   | <b>Maître de Conférences</b> | <b>Univ-Jijel</b>       |

Soutenu le : 28/09/2005

## **Remerciements**

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Solides (LCS) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN).

Il m'est difficile de présenter en quelques mots tout ce que je dois à Monsieur M. –F. MOSBAH, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine. Je le remercie d'avoir dirigé ce travail de recherche avec beaucoup de compétences, de disponibilité et de patience. Les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail, ont largement contribué à ma formation. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude.

Ma grande reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur P. MOLINIÉ, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe 'Physique et Chimie des Systèmes à Dimensionnalité Réduite' dans le cadre d'une Bourse de coopération Algéro-Française (BAF). Je le remercie pour sa disponibilité, son soutien et ses conseils fructueux. Il a examiné avec attention mon mémoire et a contribué à son amélioration, il a bien voulu se déplacer de France pour participer à mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur A. BOUABELLOU, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur A. LAYADI, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur A. BENABBAS, Maître de Conférences à l'Université Abdelhak Benhamouda de Jijel, pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble tout au long de ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je prie Madame A. LEBLANC, Chargée de Recherche au Laboratoire de Chimie des Solides à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, de trouver ici ma profonde reconnaissance pour son étroite collaboration, son entière disponibilité,

ses précieux conseils et son aide. Mes vifs remerciements s'adressent aussi à son mari Jean Louis pour son amitié et son soutien.

Les mesures de résistivité ont été réalisées avec l'aide et la collaboration de Monsieur B. CORRAZE, Chargé de Recherche au Laboratoire de Physique Cristalline (LPC) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Ma grande reconnaissance va également à tous mes collègues enseignants de l'Université Abdelhak Benhamouda de Jijel pour la confiance qu'ils m'ont faite en m'offrant la possibilité de finaliser mon travail de recherche dans le cadre d'une bourse de coopération Algéro-Française. Je leur exprime mes plus vifs remerciements.

En fin, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Département de Physique et du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine pour leurs participations ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

## SOMMAIRE

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>6</b> |
|-----------------------------------|----------|

### **Chapitre I. Généralités sur la supraconductivité et les composés**

#### **$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$**

|  |    |
|--|----|
| I. 1. Les théories de la supraconductivité.....                        | 10 |
| I. 1. 1. Introduction.....   | 10 |
| I. 1. 2. L'effet Meissner.....   | 11 |
| I. 1. 3. L'équation de London.....                                     | 12 |
| I. 1. 4. La théorie de Ginsburg-Landau.....                            | 13 |
| I. 1. 5. La théorie d'Abrikosov.....                                   | 17 |
| I.1. 6. La théorie BCS.....  | 17 |
| I. 1. 7. Les limitations des théories de la supraconductivité.....     | 19 |
| I. 2. La découverte de Bednorz et Muller, les SHTC.....                | 20 |
| I. 3. Densité de courant critique.....                                 | 21 |
| I. 4. Le modèle de l'état critique de Bean.....                        | 22 |
| I. 5. Diagramme de phase des SHTC.....                                 | 24 |
| I. 6. Le pseudogap dans les SHTC.....                                  | 25 |
| I. 7. Quelques modèles de la résistivité dans l'état normal.....       | 27 |
| I. 7. 1. Modèles avec corrélations faibles .....                       | 27 |
| I.7. 2. Modèles avec corrélations fortes.....                          | 29 |
| I. 8. Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .....             | 30 |
| I. 8. 1. Structure cristallographique et température critique.....     | 30 |
| I. 8. 2. Substitutions cationiques.....                                | 33 |
| I. 9. Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ..... | 35 |
| I. 9. 1. Structure cristallographique et température critique.....     | 35 |

|   |    |
|---|----|
| I. 9. 2. la modulation de structure.....                      | 37 |
| I. 9. 3. Substitutions cationiques.....                       | 38 |
| I. 10. Substitution anionique par le fluor dans les SHTC..... | 39 |

## **Chapitre II. Elaboration des échantillons et techniques expérimentales de caractérisation**

|  |    |
|--|----|
| II. 1. Elaboration des échantillons.....                 | 41 |
| II. 1. 1. Composés $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$ ..... | 41 |
| II. 1. 2. Composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$ .....          | 43 |
| II. 2. Techniques expérimentales de caractérisation..... | 43 |
| II. 2. 1. Diffraction des rayons X.....                  | 43 |
| II. 2. 2. Le logiciel Celref V3.....                     | 45 |
| II. 2. 3. Titration iodométrique.....                    | 46 |
| II. 2. 4. MEB et EDAX.....                               | 49 |
| II. 2. 5. Résistivité électrique.....                    | 50 |
| II. 2. 6. Magnétométrie SQUID.....                       | 53 |

## **Chapitre III. Résultats et discussions**

|  |    |
|--|----|
| III. 1. Composés $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$ .....                 | 58 |
| III.1. 1. Etude structurale.....                                       | 58 |
| III. 1. 1. 1. DRX.....   | 58 |
| III. 1. 1. 2. Titration iodométrique.....                              | 62 |
| III. 1. 1. 3. MEB et EDAX.....   | 63 |
| III. 1. 2. Propriétés magnétiques.....                                 | 64 |
| III. 1. 2. 1. Courbes d'aimantation $M(T)$ .....                       | 64 |
| III. 1. 2. 2. Cycles d'hystérésis et densités de courant critique..... | 67 |
| III. 1. 2. Propriétés électriques.....                                 | 69 |
| III. 2. Composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$ .....                          | 74 |
| III.2. 1. Etude structurale.....                                       | 74 |
| III. 2. 1. 1. DRX.....   | 74 |

|  |           |
|--|-----------|
| III. 2. 1. 2. MEB et EDAX.....   | 77        |
| III. 2. 2. Propriétés magnétiques.....                                 | 79        |
| III. 2. 2. 1. Courbes d'aimantation M(T) et M(H).....                  | 79        |
| III. 2. 2. 2. Cycles d'hystérésis et densités de courant critique..... | 83        |
| <b>Conclusion générale.....</b>  | <b>87</b> |
| <b>Références.....</b>   | <b>91</b> |

## Introduction générale

La supraconductivité a été découverte en 1911 par le physicien Hollandais Kammerling Onnes qui ouvrit l'étude des phénomènes physiques à basse température. Ce terme décrit le comportement de quelques matériaux qui présentent une chute brutale de leur résistivité en dessous d'une certaine température critique appelée  $T_c$ . La première expérience fut réalisée sur le mercure ayant une  $T_c = 4.25$  K. Depuis cet évènement, l'un des principaux objectifs de la recherche était d'atteindre des températures critiques de plus en plus élevées, non seulement sur les matériaux purs mais aussi sur les alliages. En 1975, le record était de 23.3 K dans le  $Nb_3Ge$ . Les matériaux présentant ce phénomène sont appelés supraconducteurs.

Depuis sa découverte, la supraconductivité reste l'un des grandes énigmes de la physique moderne. Même avec la plus prestigieuse théorie bâtie par l'esprit humain, en l'occurrence la mécanique quantique, on n'arrive pas encore à donner une explication cohérente au phénomène de la supraconductivité. La plus intéressante caractéristique de ce phénomène, après bien sûr l'annulation de la résistivité électrique, est sûrement celle découverte par Meissner et Oschenfeld et qui porte d'ailleurs le nom "Effet Meissner". Cette caractéristique est le diamagnétisme parfait ou expulsion de faibles champs magnétiques appliqués. Jusqu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle et malgré les travaux de grands physiciens comme les frères London, Pippard etc., la supraconductivité restait théoriquement mal expliquée. En 1950 Landau et Ginsburg ont élaborés une théorie phénoménologique de la supraconductivité basée essentiellement sur les transitions de phases du second ordre.

Il a fallu attendre l'an 1957 pour assister à la naissance de la première et unique théorie quantique qui décrivait la supraconductivité de manière microscopique : la théorie BCS du nom de ces auteurs Bardeen, Cooper et Schrieffer. Ces derniers ont pu, en effet, expliquer les grandes lignes de la supraconductivité (résistivité nulle, diamagnétisme parfait et autres) en postulant quelques propriétés essentielles. Grâce aussi aux travaux d'Abrikosov, on pouvait faire la différence entre les deux types de supraconducteurs, ceux dits de type I et ceux dits de type II.

Malgré tous les travaux cités, la difficulté de réaliser des fils supraconducteurs résistants et ductiles constituait un grand handicap pour les

applications technologiques. Les très basses températures nécessaires pour faire apparaître le phénomène rendaient l'exploitation de ces matériaux très coûteuse et limitée à des domaines bien particuliers (la liquéfaction de l'hélium est chère et difficile).

En 1986 et au moment où la physique de l'état solide était dominée par les matériaux semiconducteurs (à cause de leur importance dans la microélectronique), Müller et Bednorz du laboratoire d'IBM à Zurich annoncèrent avoir découverts une céramique supraconductrice de type pérovskite ayant une température critique élevée et égale à 30 K (l'article original était intitulé "Possible high  $T_c$  superconductivity in the BaLaCuO system"). Cette fois, le débat sur la supraconductivité est relancé plus fort que jamais et la découverte a valu à ses auteurs le prix Nobel de physique l'année suivante. La barrière imposée par le théorie BCS est alors franchie. Quelques mois plus tard, P. W. Chu et son groupe de l'université de Houston ont annoncé la mise en évidence d'un matériau de même type et supraconducteur à 90 K dans le système YBaCuO. C'est le premier matériau découvert avec une  $T_c$  supérieure à la température d'ébullition de l'azote liquide qui est de 77 K. Cette découverte allait susciter de nombreuses recherches fondamentales et un nombre important de nouveaux matériaux ont été découverts poussant alors la  $T_c$  jusqu'à 135 K dans le composé HgBaCaCuO. Parmi ces matériaux, on cite BiSrCaCuO ( $T_c = 80$  K) et TlCaBaCuO ( $T_c = 120$  K).

Par la suite, les recherches se sont surtout orientées vers le côté expérimental qui a pu mettre en évidence de nouveaux phénomènes dans ce type de matériaux. Le plus important de ces phénomènes est incontestablement l'existence d'un pseudo-gap dans l'état normal et qui reste un sujet de recherche d'actualité. Coté application technologique, la faculté de transporter de fortes densités de courants critiques  $J_c$  par ces nouveaux matériaux ( $10^5$ - $10^6$  A/cm<sup>2</sup>) a poussé les chercheurs à essayer de déterminer les meilleures conditions d'élaboration des échantillons et de réalisation des substitutions pouvant l'améliorer d'avantage.

Le travail de cette thèse est consacré à l'élaboration et la caractérisation de céramiques de type YBaCuO et BiSrCaCuO. L'étude portera sur l'effet de la substitution de l'oxygène par le fluor sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques de ces matériaux. L'intérêt majeur d'une telle étude est justifié par le



peu de travaux publiés sur l'effet du dopage anionique en comparaison avec ceux qui ont porté sur le dopage cationique. A ceci s'ajoute le fait que l'effet du dopage par le fluor sur les propriétés physiques donne dans certains cas des résultats différents selon le mode de préparation des échantillons et le type du composé étudié.

Notre étude a été menée en parallèle sur des céramiques à base d'yttrium et de bismuth élaborées par la méthode de la réaction à l'état solide. Pour le premier type, l'étude a été réalisée sur le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y-123) qu'on a doublement dopé au calcium sur le site yttrium et au fluor sur le site oxygène. Le choix du dopage parallèle au calcium est justifié par les résultats intéressants déjà obtenus par un tel procédé. Pour le deuxième, le dopage au fluor a été réalisé dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Bi-2212).

Après une introduction générale, on présentera dans le premier chapitre un aperçu historique sur le développement de la supraconductivité ainsi qu'une description des théories qui expliquent le phénomène et les caractéristiques physiques des phases étudiées qui sont  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ . Les propriétés inhabituelles de ce type de matériaux dans l'état normal et qui restent un champ de grands débats scientifiques, seront abordées. On présentera aussi les différents effets des dopages cationique et anionique (par le fluor) réalisés jusqu'à présent et on procèdera à une comparaison entre les résultats obtenus sur des échantillons issus de différentes méthodes d'élaboration.

Le second chapitre sera consacré à la présentation de la méthode d'élaboration des échantillons et des techniques expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation. On présentera la technique de diffraction de rayons X (DRX), le logiciel CELREF V3 d'affinement des structures cristallographiques des échantillons, la titration iodométrique pour la détermination de la stœchiométrie d'oxygène dans le système  $\text{YBaCuO}$ , la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX), la méthode des quatre pointes pour la détermination de la résistivité électrique en fonction de la température et enfin les mesures magnétiques en utilisant un magnétomètre de type SQUID.

Dans le troisième et dernier chapitre, on présentera les résultats de l'étude de l'effet du dopage et des traitements thermiques sous différentes atmosphères sur les

propriétés physiques des composés YBaCuO et BiSrCaCuO. Une étude particulière sera consacrée aux propriétés électriques dans l'état normal du composé YBaCuO en incluant les différentes discussions correspondantes et comparaisons avec les résultats d'autres auteurs.

Les résultats seront résumés dans une conclusion générale.

## I. 1. Les théories de la supraconductivité

### I. 1. 1. Introduction

Les premières décennies du 20<sup>ème</sup> siècle virent des découvertes essentielles. Elles constituent la base de ce que l'on appelle aujourd'hui la physique des solides. La connaissance des propriétés des métaux, des semiconducteurs et du magnétisme nécessita un grand nombre d'expériences à très basse température ; En ce sens, les efforts du début du siècle pour liquéfier l'air et l'hélium en particulier, ont joué un rôle primordial. La découverte de la supraconductivité remonte à l'année 1911 dans le laboratoire du physicien hollandais H. K. Onnes [1], qui a réussi à liquéfier l'hélium en 1908 à une température inférieure à  $-270^{\circ}\text{C}$ . Un de ses élèves à qui il avait proposé de mesurer la résistance électrique de métaux simples jusqu'à basse température, fût le premier à observer le phénomène. H. K. Onnes refit la mesure et vérifia que la résistance du mercure (solide à basse température) devient nulle lorsque la température passe précisément de 4.25 à 4.15 K (figure 1).

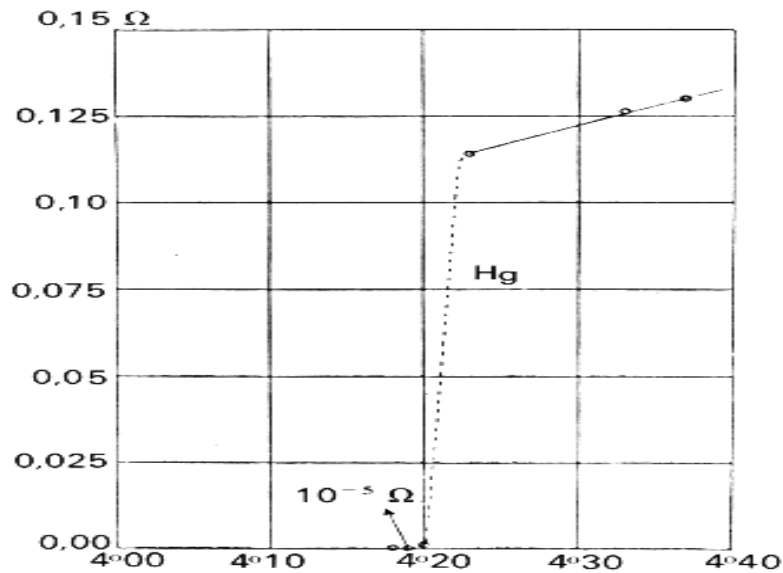


Figure 1 : Courbe de résistance du mercure.

Cette courbe de résistance ou de résistivité marqua la découverte de la supraconductivité. Partant du résultat obtenu avec le mercure, d'autres matériaux présentant cette faculté sont découverts par la suite comme le plomb, le vanadium, l'étain, le molybdène, le niobium ou le tantale pour ne citer que les plus usuels. Pour

les éléments simples, la plus haute température critique atteinte est celle du niobium à 9.3 K, le technétium à 7.8 K et puis le plomb à 7.2 K. Par contre les métaux les plus conducteurs comme le cuivre, l'argent ou l'or, ne sont pas supraconducteurs.

Dans les années qui suivent, les scientifiques ont étudiés le phénomène de façon expérimentale, testant le comportement des différents métaux de la classification périodique puis les alliages substituant un atome par un autre (tableau 1) dans le but de vérifier quels facteurs favorisaient l'augmentation de la température critique [1].

| <b>Composé</b>   | <b>T<sub>c</sub> [K]</b> | <b>Composé</b>     | <b>T<sub>c</sub> [K]</b> |
|--|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| Nb <sub>3</sub> Sn                                     | 18.5                     | V <sub>3</sub> Ga  | 16.5                     |
| Nb <sub>3</sub> (Al <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub> ) | 20.9                     | V <sub>3</sub> Si  | 17.1                     |
| Nb <sub>3</sub> Al                                     | 17.5                     | UCo                | 1.7                      |
| Nb <sub>3</sub> Au                                     | 11.5                     | Ti <sub>2</sub> Co | 3.44                     |
| NbN  | 16.0                     | La <sub>3</sub> In | 10.4                     |
| MoN  | 12.0                     | InSb               | 1.9                      |

*Tableau 1 : Températures critiques de quelques composés.*

### **I. 1. 2. L'effet Meissner**

En l'an 1933, Meissner et Ochsenfeld observèrent un effet de lévitation à partir d'un échantillon de plomb supraconducteur [1]. Un aimant placé au-dessus d'une capsule supraconductrice reste en suspension : c'est la lévitation magnétique. La présence de l'aimant entraîne dans le supraconducteur un courant de surface qui crée un champ magnétique qui s'oppose à celui de l'aimant et le repousse, c'est la faculté qu'ont les supraconducteurs d'expulser les lignes d'induction ou effet Meissner (figure 2).

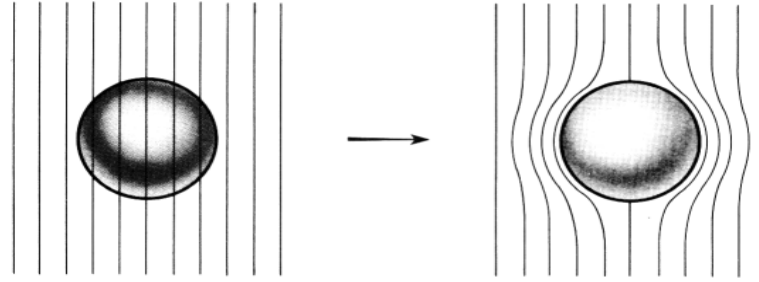


Figure 2 : Expulsion des lignes de champ par effet Meissner.

### I. 1. 3. L'équation de London

La densité de courant induite dans un supraconducteur due à l'application d'un champ magnétique est représentée en fonction du potentiel vecteur  $\vec{A}$ . Un champ magnétique induit un courant diamagnétique dans le gaz électronique d'un atome. Pour un électron occupant une orbitale, la contribution à la densité de ce courant est [2]:

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e^2 |\psi(\vec{r})|^2}{m} \vec{A}(\vec{r})$$

On peut l'exprimer en fonction de la densité électronique  $n(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$  associée :

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e^2 n}{m} \vec{A}(\vec{r})$$

$n$ : nombre des électrons par unité de volume (densité électronique), de charge  $-|e|$  et de masse  $m$ .

La possibilité d'étendre ce résultat au gaz électronique d'un supraconducteur fut suggérer par Fritz London en 1935. En fait, les frères London introduisirent un modèle à "deux fluides". L'idée était qu'une fraction seulement des électrons, soit  $n_s / n$ , est à l'état supraconducteur en dessous de la température critique  $T_c$ .  $n_s$  tend vers  $n$  lorsque  $T$  tend vers  $T_c$ . Les électrons restant  $(n - n_s)$  sont "normaux". Cette équation, jointe aux équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{rot} B = m_0 \vec{j} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{div} B = 0$$

Conduit à :

$$\vec{\Delta B} = m_0 \frac{ne^2}{m} \vec{B}$$

Appliquée à une interface plane séparant le vide d'un matériau supraconducteur (région  $x < 0$ ), cette équation admet pour solution :

$$B(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right)$$

où  $l = \left(\frac{m}{m_0 ne^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  est la profondeur de pénétration de London.

L'expérience permet de mesurer une profondeur de pénétration  $l$  du champ magnétique. L'équation suivante rend compte de la plus part des résultats expérimentaux :

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

où  $l(0)$  est la longueur de pénétration à  $T=0K$ .

La théorie de London ne fait aucune prédiction quant à la variation précise de  $l$  (ou de  $n_s$ ) en fonction de  $T$ . La discussion reste donc incomplète et le concept des "deux fluides" ne doit pas être pris à la lettre.  $n_s$  est un paramètre commode qui reflète le "degré d'organisation" dans la phase supraconductrice.

#### I. 1. 4. La théorie de Ginsburg-Landau

En 1950, Ginsburg et Landau décrivent de façon phénoménologique la supraconductivité [3]. Ils introduisent la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est une fonction d'onde complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence d'un électron supraconducteur, et dont la phase conditionne la circulation du courant.

Cette idée est basée sur la théorie générale des transitions de phases qui considère l'existence d'un paramètre d'ordre. Dans le cas de la supraconductivité, ce dernier noté  $\psi(\vec{r})$ , est complexe, nul dans la phase normale et non nul dans la phase supraconductrice. Les variations du paramètre d'ordre se

font sur une longueur caractéristique appelée longueur de cohérence notée  $\lambda(T)$ , telle que :

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}$$

L'équation de Ginsburg-Landau montre que si on applique un faible champ magnétique externe, ce champ décroît à partir de la surface sur une longueur caractéristique appelée longueur de pénétration  $\lambda(T)$  telle que :

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}$$

Et on retrouve l'effet Meissner.

Le paramètre d'ordre selon cette théorie est défini par :

$$K = \frac{\lambda}{\xi}$$

Ce paramètre permet de classer les supraconducteurs en deux catégories :

Si  $K < \frac{1}{\sqrt{2}}$ , le supraconducteur est dit de Type I.

Si  $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$ , le supraconducteur est dit de Type II.

Ce classement fait également intervenir, par l'intermédiaire de  $K$ , l'énergie de surface qui pouvant être positive ou négative, correspond à un excès d'énergie qui provient du fait que l'énergie magnétique (qui varie en fonction de  $B$ , donc de  $\lambda(T)$ ) et l'énergie mise en ordre électrique (associée à  $\lambda(T)$ ) ne se compensent pas totalement au niveau de la zone d'interface état supraconducteur – état normal.

Si l'énergie de surface est positive, la coexistence des phases normales et supraconductrices n'est pas favorisée : on a un supraconducteur de type I. Au contraire une énergie de surface négative favorise cette coexistence : on a un supraconducteur de type II.

### - Type I

Dans ce type de matériaux, Dans ce type de matériaux, qui sont en général des métaux purs, le champ est exclu (effet Meissner ou diamagnétisme parfait) jusqu'à un champ magnétique critique  $H_c$  où ils deviennent normaux [4]. La courbe  $M(H)$ , présentée sur la figure 3 est réversible ce qui permet de calculer

thermodynamiquement l'énergie de condensation de la phase supraconductrice. Elle peut être relevée sur un spécimen cylindrique allongé, placé dans un solénoïde. Elle est égale à la différence entre les énergies libres des états normal et supraconducteur et elle vaut  $\frac{H_c^2}{8\rho}$  [4].

L'aimantation  $M$  du matériau est donnée par l'équation de Gauss en unité C.G.S pratique :

$$B = 4\pi M + H$$

où  $B$  est l'induction magnétique et  $H$  est le champ appliqué.

Pour  $H < H_c$ ,  $B$  est nul. L'aimantation est alors :  $M = -\frac{H}{4\pi}$ .

Pour les supraconducteurs de Type I (ou supraconducteurs "mous"), la valeur critique  $\mu_0 H_c$  est toujours basse (100 à 1000 Gauss), de sorte qu'ils ne sont pas très intéressants pour fabriquer les bobines supraconductrices. La loi de variation de  $H_c$  en fonction de la température est :

$$H_c(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right]$$

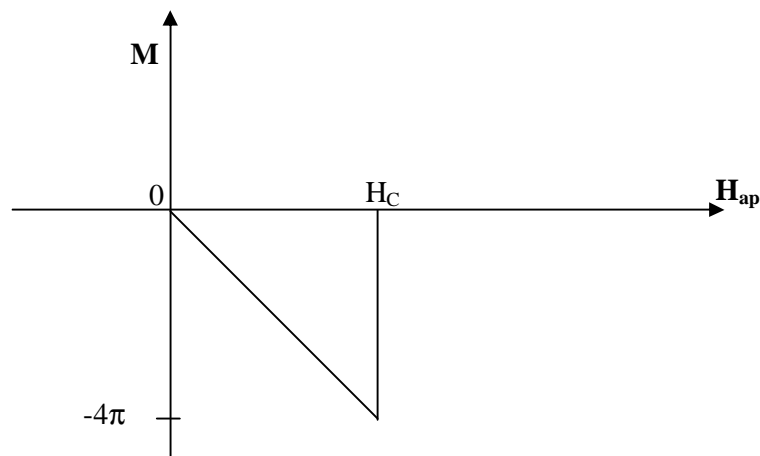


Figure 3 : Aimantation réversible d'un long cylindre supraconducteur de type I.



- Type II

Le champ magnétique dans les supraconducteurs de type II (ou supraconducteurs "durs") est totalement écranté jusqu'à  $H_{c1} < H_c$  (figure 4). Puis le flux pénètre partiellement dans l'échantillon toujours globalement supraconducteur, il redevient normal pour le champ critique supérieur  $H_{c2} > H_c$  [4].

La situation entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  est appelée phase d'Abrikosov ou état mixte. Le flux pénètre dans des filaments régions normales de rayons  $x$  et il est écarté sur une distance  $l_L$  par des courants circulaires autour du filament (Vortex).

L'aimantation est en général irréversible jusqu'à une valeur  $H_{irr} < H_{c1}$  où elle redevient réversible,  $H_{irr}$  dépend de la température de l'échantillon et aussi de sa forme (influence du facteur de champ démagnétisant).

Les champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  sont donnés par :

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{2\pi l^2} L n \frac{l}{x} \quad \text{et} \quad H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi x^2}$$

Les SHTC se rangent dans la catégories des supraconducteurs de type II.

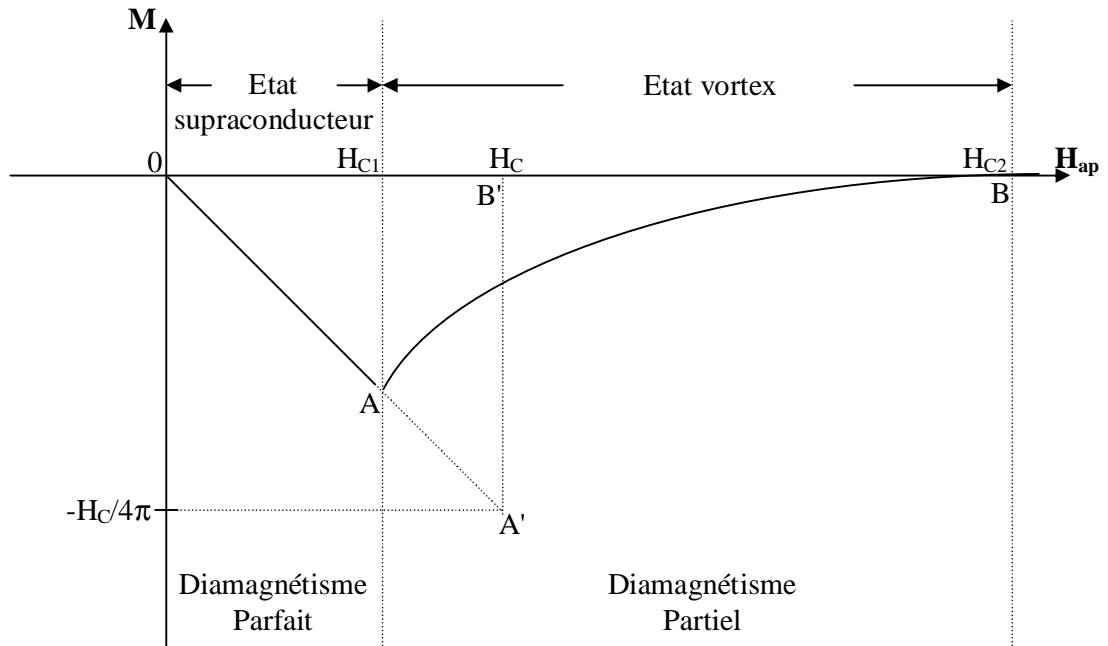


Figure 4 : Aimantation d'un supraconducteur de type II.

### I. 1. 5. La théorie d'Abrikosov

En 1957, Abrikosov proposa une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II. Partant du fait que l'énergie de surface est négative dans cette phase, cette théorie propose que le supraconducteur se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices. La théorie (comme les expériences) montre que des régions normales ont la forme d'un tube parallèle au champ magnétique. Chacun de ces tubes, appelés vortex, porte un quantum de flux magnétique  $\Phi_0$  [2]:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = \frac{ph}{|e|} = 2.10^{-7} \text{ Tesla} . \text{cm}^2 = 2.10^{-15} \text{ wb}$$

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

$$a = \left( \frac{2 \Phi_0}{\sqrt{3} B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

### I. 1. 6. La théorie BCS

En 1957, un trio de savants américains Bardeen, Cooper et Schrieffer proposèrent leur théorie de la supraconductivité, connue simplement sous le sigle de BCS. Ils démontrèrent que dans les conditions extrêmes de très basses températures, se produisent des transformations de vibrations du niveau de l'énergie des atomes au sein de la structure cristalline. La théorie microscopique BCS montre que la supraconductivité peut s'expliquer par les mécanismes suivants [5] :

- Formation de paires d'électrons (paires de Cooper). Un électron attire les ions du métal situés à son voisinage par interaction électrostatique de sorte que les autres électrons sont attirés par cette région de densité de charge positive supérieure à la normale. L'interaction électron-réseau-électron est attractive et conduit à une bande interdite qui sépare l'état fondamental des états excités :

$$E_g = 2\Delta = 4\mathbf{h}\omega_D \exp \left( -\frac{1}{n(E_F)V} \right)$$

où  $w_D$  : pulsation de Debye,

$n(E_F)$  : densité d'état au niveau de Fermi,

$V$  : énergie d'interaction électron-réseau.

Le champ critique, les propriétés thermiques et la plupart des propriétés électromagnétiques découlent directement de l'existence de cette bande. Dans certains cas, la supraconductivité peut apparaître sans bande interdite. La longueur de cette bande décroît quand la température augmente, jusqu'à s'annuler à la température critique. Plus l'interaction est élevée, plus la formation de ces paires de spin total nul est vraisemblable. Cela explique paradoxalement que plus la résistance d'un corps est élevée à l'état normal, et plus sa probabilité d'être supraconducteur est élevée.

Quand la température s'élève, un certain nombre de paires sont brisées par excitation thermique, transformant ces électrons en électrons normaux.

- Les paires ayant un spin nul ont un comportement statique de bosons : toutes les paires ont tendance à se mettre dans le même état dynamique (contrairement aux électrons normaux, qui ne peuvent se tolérer mutuellement dans le même état).

- Le flux magnétique dans un anneau supraconducteur si l'on effectue l'expérience de Meissner et Ochsenfeld est quantifié. Les phénomènes suivants sont observés :

a/ Lorsque  $T > T_C$ , les lignes d'induction magnétiques  $\vec{B}$  pénètrent la masse de l'anneau.

b/ Si la température est progressivement réduite, ces lignes sont expulsées de la masse du supraconducteur lorsque  $T < T_C$ .

c/ Si l'on supprime alors le champ  $H$  appliqué, un certain flux  $\Phi$  d'induction magnétique reste embrassé par l'anneau et ce flux est quantifié  $\Phi = n\Phi_0$  avec :

$$n : \text{entier et } \Phi_0 = \frac{p \cdot h}{|e|} = 2 \cdot 10^{-7} T \cdot cm^2 = 2 \cdot 10^{-15} Wb .$$

En effet, au cours des processus de suppression du champ  $\dot{H}$ , le champ électrique  $\dot{E}$  reste nul dans la masse du supraconducteur. La force contre-électromotrice  $e$  naissant dans l'anneau reste donc identiquement nulle. D'après la loi de Lenz ( $e = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}$ ), le flux  $\Phi$  de l'induction magnétique à travers l'anneau reste

donc constant. Le fait que  $\Phi$  ne puisse être qu'un multiple de  $\Phi_0$  est une manifestation, à l'échelle macroscopique, du caractère quantique de la supraconductivité.

Dans cet état ordonné, les paires se mettent alors à former un flux capable de se déplacer sans rencontrer de résistance. La résistance traduit en effet les frictions des électrons de conduction "libres" et ayant un comportement anarchique, entre eux et le réseau d'atomes.

A partir des principes de base exposés ci-dessus, la théorie BCS propose une description de la supraconductivité reposant sur la détermination de l'état fondamental des électrons, résultant de l'interaction attractive et du spectre énergétique des excitations électroniques possibles.

Le calcul des fonctions d'ondes des électrons et de leur énergie dans l'état supraconducteur conduit, au prix de difficultés mathématiques importantes, au modèle suivant qui donne la variation du paramètre  $\Delta$  en fonction de la température :

$$D(T)_{T=T_c} \propto T_C \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}$$

### **I. 1. 7. Les limitations des théories de la supraconductivité**

La théorie de Ginsburg-Landau a ses limites de validité. Celles ci ont été introduites par la théorie BCS. L'équation de Ginsburg-Landau peut être obtenue comme limite de la théorie BCS lorsque  $T$  tend vers  $T_c$ , ceci constitue une première limitation. Une seconde limitation est due au nombre de fluctuations qui augmente lorsqu'on s'approche de  $T_c$ . De plus, cette théorie semble montrer quelques désaccords avec les expériences menées sur les Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC) qu'on présentera par la suite.

Depuis la découverte des SHTC en 1986 [6], la théorie BCS ne rend plus compte de phénomènes sur lesquels travaillent aujourd'hui les physiciens.

La formule de la température critique donnée par BCS indique que celle-ci ne peut dépasser 30 K, du moins dans les métaux courants. Cette température semblait bien être une valeur limite puisque jusqu'en 1986 aucune température critique n'excédait 24 K. Avec la découverte des SHTC, cette limitation est plus que remise

en cause. Une question se pose alors : les oxydes supraconducteurs à haute  $T_c$  contredisent-ils la théorie BCS ? Les théoriciens ne sont pas d'accord sur ce sujet. Certains considèrent qu'il peut s'agir d'un effet dimensionnel (modèle 1D, 2D ou 3D) puisque ces nouveaux matériaux sont fortement anisotropes. D'autres sont d'avis que le couplage entre les électrons n'est plus dû au réseau (donc aux phonons), mais à d'autres interactions (électroniques, magnétiques, les deux...). D'autres proposent des modèles entièrement nouveaux... Ce sujet reste très ouvert et l'objet de débats scientifiques animés. Les mécanismes de la supraconductivité dans les oxydes ne sont pas encore élucidés.

## **I. 2. La découverte de Bednorz et Muller, les SHTC**

J. Bednorz et K. A. Müller connaissaient bien les pérovskites. La thèse de Bednorz portait sur les systèmes mixtes  $\text{SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  (titanate de strontium et de calcium) et  $\text{SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (titanate de strontium et de baryum). Depuis plusieurs années, Müller se passionnait pour les phénomènes critiques accompagnant les changements de phase dans les cristaux de structure pérovskite. Il avait travaillé sur le titanate de strontium par résonance paramagnétique électronique. Il avait mis en évidence l'existence de fluctuations critiques au voisinage de la transition de phase située à 105 K et mettant en jeu des rotations alternées des octaèdres d'oxygène autour d'un axe O-Ti-O.

Le titanate de strontium est un isolant, mais il devient semiconducteur si on lui enlève 1% d'oxygène ou bien si on le dope avec 1% de niobium (Nb). Il devient même supraconducteur s'il est refroidi en dessous de 0.7 K, cette température est certes trop faible pour rendre le matériau intéressant au plan technologique. Mais pour les scientifiques, le titanate de strontium constituera un cas très intéressant dans la mesure où, moyennant un dopage ou un traitement approprié, on peut le faire passer d'isolant à supraconducteur. La résistance électrique passe à zéro. Donc le titanate de strontium est un matériau à constante diélectrique élevée, utilisable pour fabriquer les condensateurs. Paradoxalement, en présence de dopage au niobium ou de sous-stœchiométrie en oxygène, apparaît la supraconductivité. C'est une réelle surprise.

Par la suite, les deux chercheurs ont travaillé sur le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Il ont montré que la substitution du lanthane par la baryum augmente la conductivité du matériau et le rend supraconducteur [6]. Là, partant d'un pôle isolant, des porteurs de charges sont créés par dopage. La substitution par le strontium s'avère donner une transition plus franche vers la phase supraconductrice. Le maximum de  $T_c$  est obtenu pour 0.15 atomes de strontium substitués aux deux atomes de lanthane. Cette découverte a permis à ces deux chercheurs de décrocher le prix Nobel de physique en 1987.

Des composés de même type (pérovskites) ont été découverts par la suite et à chaque fois, on arrivait à augmenter la température critique de transition supraconductrice. Ces nouveaux matériaux sont appelés Supraconducteurs à Hautes Température Critique (SHTC). Ils sont regroupés dans le tableau 2 [7-10].

| Supraconducteur   | Nombre de plans $\text{CuO}_2$ | Température critique (K) |
|---|--------------------------------|--------------------------|
| $\text{La}_{2-x}(\text{Ba})_x\text{CuO}_4$                  | 1                              | 40                       |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$                         | 2                              | 92                       |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$                        | 1                              | 20                       |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$             | 2                              | 80                       |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ | 3                              | 110                      |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$                        | 1                              | 80                       |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$             | 2                              | 110                      |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ | 3                              | 125                      |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$             | 3                              | 135                      |

Tableau 2 : Caractéristiques de quelques SHTC.

### I. 3. Densité de courant critique

Avec la température critique  $T_c$ , la densité de courant critique  $J_c$  représente l'une des caractéristiques principales d'un SHTC. C'est une caractéristique qu'il faut prendre en considération lors des applications technologiques.

La densité de courant, quand dépassée, provoque le retour du matériau de l'état supraconducteur à l'état normal, définit ce qu'on appelle la densité de courant critique  $J_c$ . Elle peut être estimée par deux méthodes :

- à partir des mesures de transport V-I quand il est possible de réaliser de bons contacts sur l'échantillon. La perte de la supraconductivité se traduit par l'apparition d'une tension aux bornes de celui-ci. Il faut noter ici qu'à cause des valeurs élevées de  $J_c$  dans les SHTC (environ  $10^5$ - $10^6$  A/cm<sup>2</sup>), il est nécessaire de réaliser de petits échantillons et faire des mesures près de  $T_c$  pour pouvoir voir la transition (limitation des sources de courant).
- A partir des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique. L'aimantation irréversible est proportionnelle à  $J_c$ . Cette dernière peut être déduite par application du modèle de l'état critique qu'on présentera dans le prochain point.

La densité de courant critique peut être augmentée en introduisant dans le matériau de nouveaux centres d'ancrage ou de piégeage des vortex. Ceci permettra de minimiser la dissipation d'énergie par mouvement de ces vortex sous l'effet de la force de Lorentz. Le piégeage des vortex se fait par la présence de défauts tels que les lacunes, les dislocations, les macles, etc... Le même résultat peut être obtenu par réalisation de substitutions atomiques. Il faut noter aussi que  $J_c$  dépend grandement de la température et du champ magnétique auquel l'échantillon est soumis.

#### **I. 4. Le modèle de l'état critique de Bean**

Dans son modèle, Bean [11] considère un échantillon de forme cylindrique, de longueur infinie (le facteur de champ démagnétisant étant ainsi négligé) et placé dans un champ magnétique axial. C'est un modèle totalement empirique pour expliquer les phénomènes d'hystérésis magnétiques observés et pour calculer les pertes qui en découlent. L'hypothèse de Bean consiste à dire que, en tout point de l'échantillon, la densité de courant critique est indépendante de H et de r (la position). Le modèle repose sur deux hypothèses principales :

1. La pénétration du champ magnétique dans le matériau consiste en une atténuation linéaire depuis le bord vers le centre, et non exponentielle comme le prévoit les

équations de London vues précédemment. Cette hypothèse se justifie par trois raisons :

- Les équations de London ne peuvent expliquer le phénomène d'hystérésis ;
- Les équations de London s'appliquent à une pénétration du champ dans un échantillon entièrement supraconducteur alors que l'on a affaire à une pénétration par les vortex dans les matériaux de type II ;
- L'atténuation linéaire est celle qui conduit aux équations les plus simples.

2. Il existe une densité de courant critique  $J_c$  telle qu'en tout point  $r$  du matériau et en tout instant  $t$  et elle vaut :

- 0 si  $dH/dt$  est nul ;
- $-J_c$  si  $dH/dt > 0$  ;
- $+J_c$  si  $dH/dt < 0$ .

Pour ce modèle, le cycle d'hystérésis d'un supraconducteur de type II est représenté sur la figure 7.

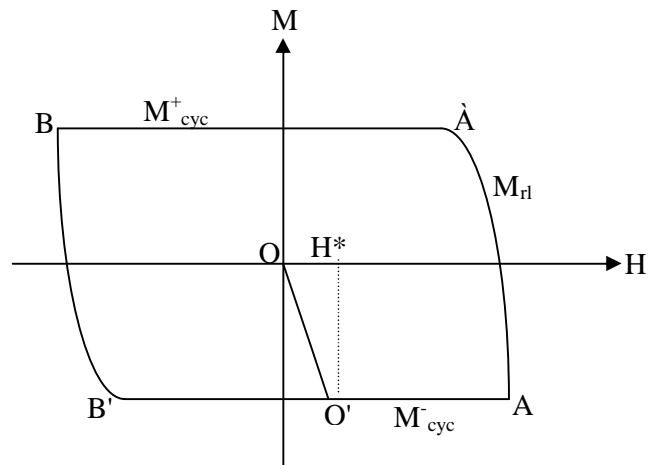


Figure 5 : Cycle d'hystérésis du modèle de Bean.

où :

OO' : est la courbe de première aimantation,

A'B et B'A : correspondent aux aimantations cycliques où  $M$  est indépendante de  $H$ ,

AA' et BB' : sont les branches de renversement du champ,

$H^*$  : est le champ de pénétration complète de lignes de flux dans l'échantillon,



La densité de courant critique est donnée par :

$$J_c = 30 \frac{M_{cyc}^+ - M_{cyc}^-}{R}$$

$M_{cyc}^+$  et  $M_{cyc}^-$  : sont les branches supérieure et inférieure de l'aimantation sur le cycle.

R : est le rayon du cylindre.

M : est exprimée en emu/cm<sup>3</sup>, J<sub>c</sub> en A/cm<sup>2</sup> et R en cm.

Dans le cas d'échantillons sous forme de céramiques présentant des inhomogénéités et une anisotropie (cas des SHTC), des modèles de structure granulaire où les grains sont modélisés par des cylindres de façon à éviter les problèmes liés au facteur de champ démagnétisant, sont proposés. D'autres chercheurs présentent une céramique comme des grains supraconducteurs séparées par des jonctions isolantes de type Josephson.

### I. 5. Diagramme de phase des SHTC

Le diagramme de phase température-densité p des porteurs de charge/plan CuO<sub>2</sub> est représenté sur la figure 6. En variant le dopage en porteurs, on fait varier les propriétés électroniques du système de celles d'un isolant antiferromagnétique (AF) à celles d'un métal en passant par la région supraconductrice (SC).

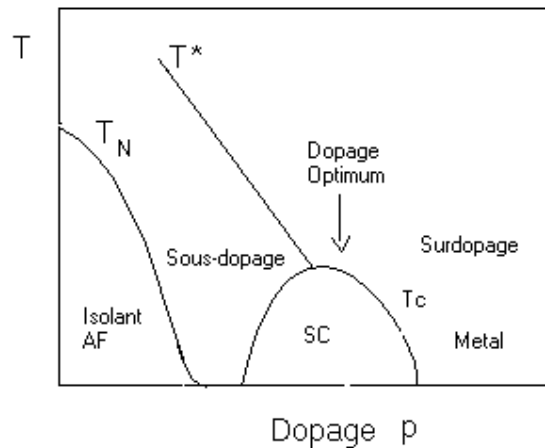


Figure 6. Diagramme de phase température-trous/plan CuO<sub>2</sub> des SHTC.

Au fur et à mesure qu'on augmente le nombre de porteurs de charge, la  $T_c$  augmente à partir de zéro jusqu'à une valeur maximale qui correspond au dopage optimum, et après elle diminue jusqu'à destruction totale de la supraconductivité et restitution d'un comportement purement métallique le quel n'est pas accessible pour tous les systèmes. La loi parabolique de variation de  $T_c$  en fonction de la densité de porteurs de charge  $p$  est donnée par [12,13] :

$$T_c = T_{c, \max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2]$$

Les régions à droite et à gauche de l'état optimum représentent les états surdopés et sous-dopés respectivement. Dans la région sous-dopée, une nouvelle ligne apparaît qui correspond à une température  $T^*$  en dessous de laquelle il y a ouverture de ce qu'on appelle le « pseudogap » à l'état normal. Ce phénomène sera présenté en détail dans le prochain paragraphe.

Les états parents des états supraconducteurs sont les états isolants antiferromagnétiques, au dessous de la température de Néel  $T_N$ . Les propriétés magnétiques proviennent des électrons  $d$  situés sur les cuivres des plans  $\text{CuO}_2$ .  $T_N$  diminue avec le dopage jusqu'à disparition complète de l'ordre magnétique [14]. La supraconductivité apparaît à la valeur de  $p=0.005$  trou/plan  $\text{CuO}_2$ .

## **I. 6. Le pseudogap dans les SHTC**

Le concept de pseudogap a été introduit pour la première fois par Alloul et al. [15] à partir des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) réalisées sur des échantillons de  $\text{YBaCuO}$ . Cette découverte a imposé plus de contraintes sur les essais théoriques qui tentaient de proposer des modèles expliquant la supraconductivité dans les SHTC. Par la suite, la présence de ce phénomène dans l'état normal de ces matériaux a été confirmée par plusieurs techniques :

- Dans la spectroscopie de photo-émission résolue angulairement (ARPES) [16-18], l'ouverture du pseudogap est suggéré par le déplacement par rapport à l'énergie de Fermi au-dessous de  $T^*$  du front ou « leading edge » de la courbe de distribution d'énergie. L'évolution progressive du

pseudogap avec la symétrie  $d$  vers le gap supraconducteur a été interprétée par la formation de paires de Cooper incohérentes avec la cohérence de phase qui s'établit à  $T_c$  [19].

- La partie électronique de la chaleur spécifique montre une dépression du coefficient  $\mu$  au-dessous de  $T^*$  dans la région sous-dopée de YBaCuO et LaSrCuO [20], tandis que celui des états surdopés reste constant au-dessus de  $T_c$ .
- La mesure de spectroscopie tunnel (STM) a montré la persistance du gap jusqu'à une température plus élevée que  $T_c$  [21-24].
- La mesure de conductivité optique dans le plan (a,b) montre également la suppression du taux de relaxation  $\tau^{-1}$  au-dessus d'une température caractéristique [25]. Pour un monocristal de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , ce taux s'écarte de la loi linéaire de sa variation en fonction de la fréquence quand la température est diminuée [26]. Le même résultat a été reporté selon l'axe  $c$  sur des échantillons de YBaCuO [27].
- L'effet Raman montre l'existence d'un pic de symétrie  $B_{2g}$  lié à l'apparition de la supraconductivité au-dessus de  $T_c$  du côté sous-dopé [28]. Egalement, la suppression du poids spectral dans la même symétrie est signalée pour les températures au-dessus de  $T^*$  [29].
- Les mesures de résistivité en fonction de la température  $\rho(T)$  ont montré une variation linéaire à haute température et une déviation vers le bas par rapport à cette loi au-dessous de  $T^*$  pour les échantillons sous-dopés. La variation de la résistivité est linéaire jusqu'à la transition vers l'état supraconducteur à  $T_c$  dans les échantillons ayant un dopage optimum. Pour les échantillons sur-dopés, la résistivité est linéaire aux hautes températures et transite à un état semiconducteur à une température  $T_I$ . Ces résultats ont été obtenues sur différents échantillons, monocristaux, couches minces et céramiques [30-43]. Les différents comportements de la courbe  $\rho(T)$  dans l'état normal seront décrits plus loin.
- La variation du coefficient de Hall en fonction de la température montre une déviation par rapport à la loi en  $1/T$  à la même température que celle

observée dans la variation de la résistivité dans le système YBaCuO [43-45].

- Tandis que le pouvoir thermoélectrique des états surdopés est négatif, il est positif pour les états sous-dopés. Il a aussi une dépendance en fonction de  $T$  non monotone et présente un maximum [46,47].

## **I. 7. Quelques modèles de la résistivité dans l'état normal**

L'origine du pseudogap a été l'objet de plusieurs études. Il a été attribué à la formation de paires de Cooper dans l'état normal [48]. Certains auteurs le présentent comme le résultat de fluctuations supraconductrices intenses [49]. D'autres le relient à des corrélations antiferromagnétiques [50]. Les résultats d'expérience de spectroscopie de micro-ondes [51] et d'effet Nernst [52] ne peuvent s'interpréter que par la formation de paires dans l'état normal. Cette interprétation est contredite par les résultats de réflexion d'Andreev [53]. Jusqu'à présent aucun modèle théorique ne peut prendre en compte toutes les anomalies trouvées dans l'état normal des SHTC.

Si on considère les propriétés de transport à l'état optimal, il est nécessaire d'introduire deux différents types de mécanismes de diffusion ou deux différents temps de relaxation. C'est le seul point commun à tous les modèles. Un consensus est loin d'être atteint dans le cas de l'état optimal, ce qui multiplie les scénarios possibles pour l'effet du pseudogap.

Le point de départ est habituellement l'hamiltonien de Hubbard qui introduit des états  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre hybridé avec les états  $p_{x,y}$  de l'oxygène [54]. Les énergies caractéristiques du système sont l'énergie cinétique, la répulsion coulombienne entre les électrons sur le même site  $U$  et l'énergie de saut entre les sites voisins  $t$ . On a deux types de corrélations  $U$  par rapport à la largeur de bande  $t$ .

### **I. 7. 1. Modèles avec corrélations faibles ( $U \ll t$ )**

Ces modèles sont basés sur la description du liquide de Fermi qui utilise des quasi-particules itinérantes ayant à la fois le spin et la charge. Les propriétés du système sont analogues à celles des électrons sans interaction.

### - Liquide de Fermi classique

Dans ce modèle, la dépendance en température de la résistivité causée par la diffusion des électrons par les phonons est donnée par l'équation de Bloch-Grüneisen:

$$r(T) = \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$$

Où  $\Theta_D$  est la température de Debye.

Si  $T \gg \Theta_D$ ,  $\rho(T)$  est approximativement linéaire en  $T$  jusqu'à  $T \sim \Theta_D/4$ .

Si  $T \ll \Theta_D$ ,  $\rho(T)$  varie en  $T^5$ . La saturation de  $\rho(T)$  est attendue à haute température. Cependant, l'absence de saturation jusqu'à 1000 K dans La(Sr)CuO [55] indique un faible couplage électron-phonon. Aussi, la variation linéaire de  $\rho(T)$  s'étend jusqu'à 10 K dans BiSrCuO [56] et indique une très faible valeur de  $\Theta_D$  ce qui n'est pas en accord avec les mesures de chaleur spécifique sur cette phase qui donnent  $\Theta_D = 200$ -300 K [57]. Donc la diffusion par les phonons ne suffit pas pour décrire la variation de  $\rho(T)$ . Différentes généralisations sont alors apparues avec des processus 'anormaux' de diffusion [58] liés à la propriété d'emboîtement « nesting » de la surface de Fermi ainsi qu'à l'anomalie de Van Hove [59].

### - Liquide de Fermi marginal

Ce scénario est basé sur les électrons itinérants 2D avec l'existence d'une singularité de Van Hove et des propriétés de « nesting » pour une bande à moitié remplie [60]. La diffusion électron-électron correspond à des fluctuations de spins. Une linéarité de  $\rho(T)$  est alors obtenue pour les hautes températures, tandis qu'à basses températures, les fluctuations diminuent et un comportement de liquide de Fermi classique s'établit. Cette température de passage est liée au potentiel chimique qui détermine la déviation par rapport au « nesting » parfait.

Dans un autre modèle [61], le diagramme de phase proposé est représenté sur la figure 7.

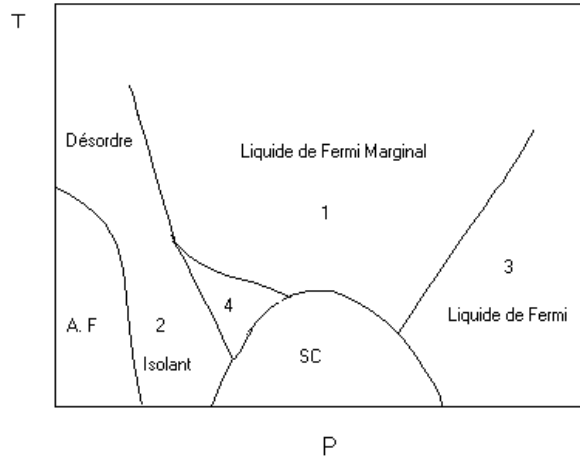


Figure 7. Diagramme de phase proposé par Varma [61].

La partie centrale (région 1) est caractérisée par l'existence d'un point critique près de l'état optimal [62]. Dans la région 3 surdopée, un passage est attendu vers le liquide de Fermi classique. Dans la région sous-dopée, un passage est suggéré vers une phase 4. Cette ligne correspond à l'ouverture du pseudogap tandis que la ligne qui sépare la région 4 de la région 2 correspond au passage du comportement métallique ( $dp/dT > 0$ ) vers un comportement semi-conducteur ( $dp/dT < 0$ ) de la résistivité. Ce changement concerne surtout la résistivité dans les plans (a,b) des SHTC. La région 4 est fortement dépendante du désordre dans le système.

### I. 7. 2. Modèles avec corrélations fortes ( $U \gg t$ )

Dans ce modèle dit 't-J' [63], les énergies du système sont l'énergie  $t$  du saut du trou d'une orbitale  $p$  de l'oxygène à une autre, ce qui correspond au déplacement d'une lacune de spin au site voisin, et l'énergie d'échange  $J$  entre les spins de cuivre.

#### -Séparation de spin et de charge

Les excitations de basse énergie sont décrites par des modes collectifs d'oscillation de densité de charge (holons) et de densité de spin (spinons) [64,65]. Les holons portent la charge  $+e$  avec spin nul tandis que les spinons possèdent un

spin  $\frac{1}{2}$  avec une charge nulle. Le mouvement des holons est lié à  $t$  tandis que les fluctuations de spinons s'attachent à  $J$ . Du côté sous-dopé, les spinons forment des paires au dessous de  $T^*$ , puis la supraconductivité s'établit à  $T_c$  où il y a condensation des holons. L'équation donnant  $\rho(T)$  en dessous de  $T^*$  est :

$$\rho(T) \approx T[1 - c(1 - T/T^*)^d]$$

Où  $c$  est un paramètre dépendant du dopage et du rapport  $t/J$ .  $d$  est un exposant qui introduit la déviation par rapport à la linéarité de  $\rho(T)$ .

En considérant ce résultat et en introduisant une énergie d'ionisation  $E_i$ , Arulsamy et al. [66] ont élargit ce modèle pour décrire les transitions de  $\rho(T)$  du caractère métallique à celui semi-conducteur à une température  $T_I$  dans les monocristaux et les céramiques de SHTC. Pour ce modèle,  $\rho(T)$  est (si  $T < T^*$ ) :

$$\rho(T) = a T \exp(\Delta_{PG}/T) + b T[1 - c(1 - T/T^*)^d]$$

Où  $\Delta_{PG} = E_i - E_F = kT_I$ ,  $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi.

Pour terminer, signalons qu'il existe aussi d'autres modèles qui essayent de reproduire les résultats expérimentaux de variation de  $\rho(T)$  (rubans de charge, couplage entre le transport selon  $c$  et dans les plans  $(a,b), \dots$ ). Le champ de recherche dans ce domaine reste ouvert.

## **I. 8. Le composé $YBa_2Cu_3O_y$**

### **I. 8. 1. Structure cristallographique et température critique**

Le composé  $YBa_2Cu_3O_y$  qui a fait l'objet de milliers de publications, est le plus important des SHTC. Ce ci est lié à la facilité de sa synthèse (diagramme d'équilibre ternaire) à l'état pur ou presque pur sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ce composé a été découvert en 1987 par l'équipe du chercheur Chu de l'université de Houston [7]. C'est le premier composé SHTC découvert avec une  $T_c$  supérieure à la température d'ébullition de l'azote. Cette découverte a eu un grand impact sur le développement de la recherche expérimentale qui a conduit à l'obtention d'une série de nouveaux matériaux poussant alors la  $T_c$  jusqu'à 135 K

dans les composés au mercure. Se doter d'une marge supplémentaire par rapport à la température de l'azote, déjà exceptionnelle, constitue une avancée importante.

Les expériences utilisant les rayons X [67, 68] et la diffraction des neutrons [69] ont permis de conclure que la structure de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  dérive de celle d'une pérovskite et dépend principalement de la stœchiométrie  $y = (7-\delta)$  de l'oxygène. En effet, suivant le nombre de lacunes d'oxygène  $\delta$  dans la maille élémentaire, deux structures peuvent se former.

Pour  $0 < \delta < 0.6$ , la structure est orthorhombique de groupe d'espace  $P_{mmm}$  et représente la phase supraconductrice (figure 8-a). Les paramètres de maille pour le composé limite  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sont [70] :

$$a=3.82\text{Å}, \quad b=3.88\text{Å} \quad \text{et} \quad c=11.67\text{Å}$$

Pour  $0.6 < \delta < 1$ , la structure est tétragonale (quadratique) de groupe d'espace  $P_{4/mmm}$  et présente un comportement semiconducteur (figure 8-b) [71]. Pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , les paramètres de maille, d'après J. D. Jorgenson et al. [72], sont :

$$a=b=3.86\text{Å} \quad \text{et} \quad c=11.81\text{Å}.$$

Toutes les propriétés structurales et supraconductrices de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sont liées directement à la stœchiométrie de l'oxygène. La formulation  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  intermédiaire entre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , peut être considérée comme le résultat d'une réaction progressive de l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Le défaut de stœchiométrie en oxygène est lié aux conditions de préparation en général et surtout à la température et la pression partielle de l'oxygène utilisée lors des traitements thermiques. L'évolution de  $\delta$  s'accompagne d'une part, d'une variation des paramètres de maille et, par conséquent, d'une transition structurale de la phase orthorhombique à la phase tétragonale (figure 9) [73], et d'autre part, d'une variation de la température critique  $T_c$ . La dépendance de  $T_c$  avec la stœchiométrie  $(7-\delta)$  est représentée sur la figure 9 [73,74]. Comme on peut le remarquer, d'après Cava et al. [73], la  $T_c$  présente deux plateaux à 90 K dans l'intervalle  $0 < \delta < 0.2$  et à 60 K pour  $0.25 < \delta < 0.4$ , alors que d'après Namnung et al. [74], la dépendance est linéaire. Le premier cas est observé pour des échantillons de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  réduit à 440°C en



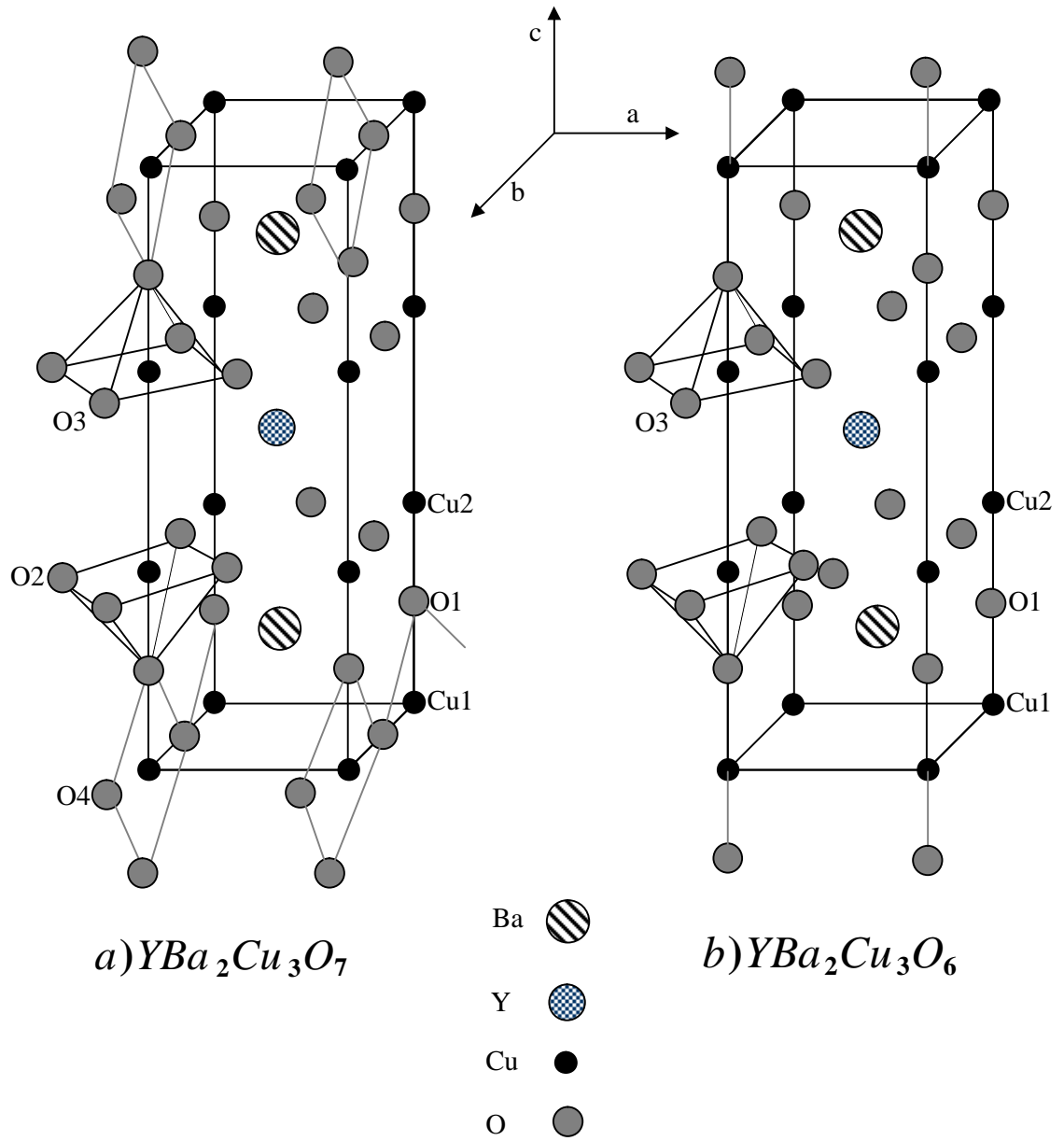


Figure 8. Structure cristallographique de  $YBa_2Cu_3O_y$ .  
 a) Structure orthorhombique.  
 b) Structure tétragonale.

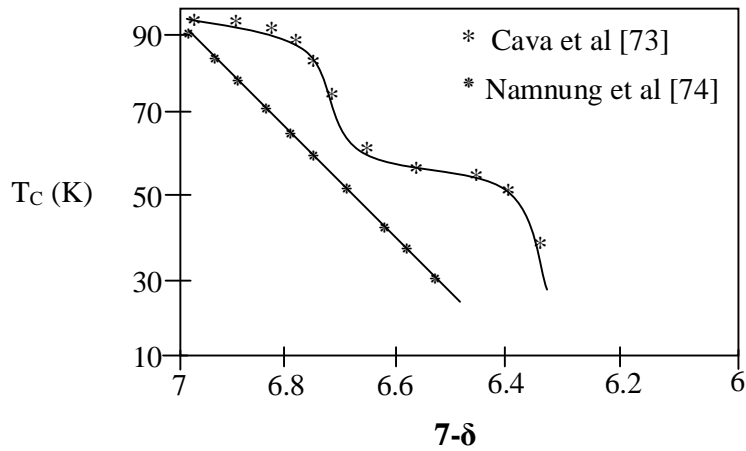


Figure 9. Variation de la température critique en fonction de  $(7-\delta)$  dans  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ .

présence de zirconium. Une telle variation est liée à la présence de deux structures différentes en densité de trous dans les plans  $CuO_2$  [75]. Le deuxième résultat correspond à une trempe des échantillons depuis la température de recuit dans le mercure qui permet de figer la structure. La diffraction des neutrons a montré que ces derniers échantillons sont dépourvus d'atomes d'oxygène O(1) sur l'axe c.

### I. 8. 2. Substitutions cationiques

Dans le but de bien comprendre le phénomène de la supraconductivité, le composé  $YBa_2Cu_3O_y$  a été le siège de plusieurs substitutions. La plupart de ces dernières ont été réalisées sur les sites cationiques de ce système.

La substitution de  $Y^{3+}$  par  $Ca^{2+}$  permet un dopage en porteurs de charge et conduit à une diminution de la stœchiométrie  $y = (7-\delta)$  de l'oxygène. Cette diminution est accompagnée par une réduction de la température critique de transition  $T_c$  et de l'orthorhombicité des échantillons [76-80]. Chang et al. [81] ont montré que les échantillons de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6.1}$  (noter que  $(7-\delta) = 6.1$ ) restent supraconducteurs ( $T_c=20$  K) contrairement à ceux non dopés qui deviennent semiconducteurs pour  $(7-\delta)<6.4$ . Les porteurs de charges apportés par la substitution servent alors pour compenser la diminution de  $(7-\delta)$ . Par la suite, il a été démontré à

partir des mesures d'EXAFS que la réduction de  $T_c$  est reliée au désordre causé par le calcium dans la répartition des atomes d'oxygène dans la maille élémentaire [82]. La diminution de la  $T_c$  est accompagnée aussi d'une réduction de la densité de courant critique  $J_c$  [80].

La substitution par le præsidium Pr peut se faire sur le site Y ou Ba et conduit dans les deux cas à une diminution de  $T_c$ . Une étude comparative de l'effet de Pr dans  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  et  $YBa_{2-x}Pr_xCu_3O_y$  a été faite par Tang et Gao [83]. Il a été montré que  $T_c$  diminue selon une loi parabolique en fonction de x dans les deux cas. La disparition de la supraconductivité dans  $YBa_{2-x}Pr_xCu_3O_y$  a été attribuée à une diminution des porteurs de charge dans les plans  $CuO_2$  alors qu'elle est reliée, en plus à cette diminution, à une dissociation de paires dans  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ . En présence du calcium, la loi de diminution de  $T_c$  en fonction de la concentration de Pr dans le composé  $Y_{1-x-z}Pr_xCa_zBa_2Cu_3O_y$  est linéaire [84]. Les mêmes auteurs ont montré que  $J_c$  augmente en fonction de z pour  $x=0.1$  et diminue pour les faibles valeurs de x. Le composé limite  $PrBa_2Cu_3O_y$  est antiferromagnétique [85]. Une diminution de  $T_c$  a été aussi reporté par la substitution de Ba par Nd alors qu'une légère augmentation a été enregistrée pour de faibles concentrations de La [86]. Une augmentation de  $J_c$  a été observée dans les deux cas. Les hautes concentrations de La diminuent l'orthorhombicité des échantillons conduisant à la perte de la supraconductivité [87,88].

La substitution par le métal de transition Mo sur le site de cuivre de  $YBaSrCu_3O_y$  a été réalisée par Rogacki et al. [89]. L'étude a montré que  $J_c$  et  $T_c$  augmentent en fonction de la teneur en Mo résultant en la formation d'octaèdres  $MoO_6$  qui constituent des centres d'ancrage des vortex. Le contraire est observée par dopage au fer [90]. Ni et Zn donnent aussi le même résultat et la décroissance de  $T_c$  est plus importante pour Zn [91]. Cao et al. [92] ont montré que  $T_c$  décroît en fonction de x dans  $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_y$  à cause d'un changement dans la structure électronique locale des plans  $CuO_2$ . Comme dans les autres SHTC, le dopage avec Zn dans  $YBa_2Cu_3O_y$  est surtout utilisé comme moyen pour changer la densité de porteurs de charges dans les plans  $CuO_2$  qui se traduit par l'ouverture du pseudogap dans l'état normal [31,93]. Le dopage par Zn des composés tétraonaux

LaBaCaCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> ne change pas la structure et la stœchiométrie d'oxygène mais diminue la T<sub>c</sub> et le volume supraconducteur des échantillons [94].

## **I. 9. Le composé Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>**

### **I. 9. 1. Structure cristallographique et température critique**

La formule des composés à base de bismuth peut s'écrire sous la forme Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4+δ</sub> (communément notés Bi-22(n-1)n) où n représente le nombre de plans CuO<sub>2</sub> par maille élémentaire (n = 1-3). Le composé Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (Bi-2212), objet de notre étude, a été découvert en 1988 par Maeda et al. [9]. Sa structure cristallographique a été étudiée par la diffraction des rayons X [95], la diffraction des électrons [96], la microscopie électronique à haute résolution [97] et la diffraction des neutrons [98]. Ces mesures ont permis d'identifier une structure orthorhombique (ou pseudo-tétragonale) modulée de paramètres de maille a≈b = 5.4 Å et c = 30.6 Å. Cette structure est représentée sur la figure 10. La structure peut être décrite par la succession des plans BiO-SrO-CuO<sub>2</sub>-Ca-CuO<sub>2</sub>-SrO-BiO. Les plans SrO-CuO<sub>2</sub>-Ca-CuO<sub>2</sub>-SrO constituent une structure de type pérovskite alors que BiO- BiO constituent une autre de type NaCl.

Si l'on compare la composition de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> à celle de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, elles présentent plusieurs similitudes : l'yttrium est remplacé par le calcium mais de part et d'autre se trouvent des plans de cuivre équivalents. A ce propos, dans YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, la substitution du calcium à l'yttrium ne dégrade que modérément la température critique. Puis on rencontre un plan strontium-oxygène. Dans YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, c'était le baryum, l'ion situé en position immédiatement inférieure dans la classification périodique des éléments. Ensuite, les deux systèmes diffèrent. Au lieu de trouver des chaînes cuivre-oxygène, la structure est formée de deux couches bismuth-oxygène.

Les propriétés supraconductrices de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> sont liées à la valeur de la stœchiométrie de l'oxygène y = (8+δ), mais de façon moins significative que l'YBaCuO. Des études systématiques de l'effet de δ sur ces propriétés ont été faites par plusieurs équipes [99-103]. Il a été démontré que δ peut varier dans l'intervalle [0.12,0.34]. Cet intervalle peut être parcouru par traitements thermiques des échantillons à différentes températures et sous différentes atmosphères (O<sub>2</sub>, Ar ,

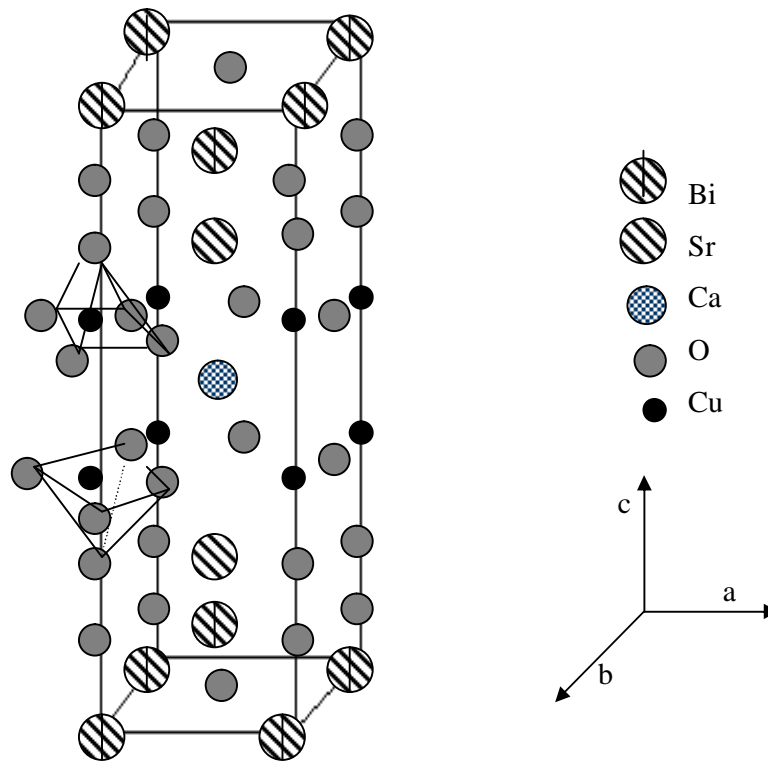


Figure 10. Structure cristallographique de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

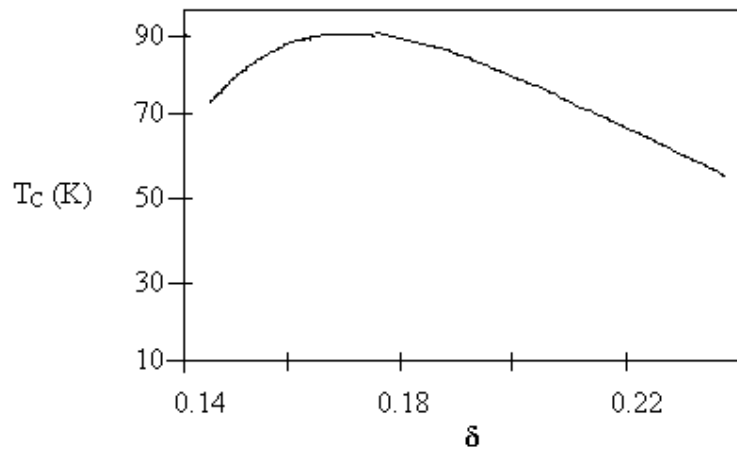


Figure 11. Variation de la température critique en fonction de  $\delta$  dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7+d}$ .

vide...). Contrairement à l'YBaCuO, la  $T_c$  augmente puis décroît quand  $\delta$  augmente (figure 11) et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  reste supraconducteur quelle que soit la valeur de la stœchiométrie de l'oxygène. Les petites valeurs de  $\delta$  peuvent être obtenues par trempe des échantillons à partir des hautes températures de traitement ou par recuits sous atmosphères inertes [104]. L'augmentation de la  $T_c$  est accompagnée par une diminution du volume supraconducteur des échantillons [100,104].

### I. 9. 2. la modulation de structure

Comme on l'avait mentionné précédemment, les SHTC à base de bismuth présentent une structure modulée. L'origine de cette modulation est attribuée à une déformation (mismatch) de la maille entre les plans BiO et  $\text{CuO}_2$ . Sa périodicité est intimement liée au dopage par l'oxygène. Une étude détaillée de ce phénomène dans les trois composés à base de Bi, a été présentée par Gao [105].

L'onde de modulation est définie dans l'espace réciproque par un vecteur

$$\mathbf{q} = a\mathbf{a}^* + b\mathbf{b}^* + c\mathbf{c}^*$$

d'onde  $\mathbf{q}$  tel que :

où  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  sont les paramètres de la maille du réseau réciproque.

Si au moins un des facteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  est irrationnel, la modulation est dite incommensurable avec la maille de base dans la direction considérée. Ce ci est le cas pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  où :

$$\mathbf{q} = 0.21\mathbf{a}^* + \mathbf{c}^*$$

Ce résultat a été obtenu à partir des mesures de diffraction en microscopie électronique à haute résolution. La modulation est traduite par un déplacement des atomes selon cette onde le long des axes a et c comme on peut le voir sur la figure 12. Les atomes Bi et Sr sont modulés de la même manière à cause de la liaison forte entre les plans BiO et SrO. Les amplitudes de modulation sont de 0.41 Å, 0.28 Å et 0.17 Å le long de la direction c pour les atomes Bi, Sr et Cu respectivement. Les atomes Cu ne sont pas modulés le long de a à cause de la rigidité du réseau  $\text{CuO}_2$  selon cet axe.

*Figure 12. Amplitudes de déplacement des atomes d'une structure modulée de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  selon les axes  $a$  ( $a$ ) et  $c$  ( $b$ ).*

Comme conséquences de la modulation, des raies supplémentaires peuvent apparaître sur les diagrammes de diffraction de rayons X [106-108]. Une identification de ces raies a été reportée par Onoda et al. [106]. Dans le but de prendre en considération la contribution de ces raies, les auteurs utilisent quatre indices (h,k,l,m) au lieu de trois. Le vecteur de la maille réciproque s'écrira alors :

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^*$$

Les raies (hkl0) correspondent aux raies principales classiques. A coté de ces dernières et pour  $m=\pm 1$ , les raies dues à la modulation peuvent être calculées et identifiées sur les diagrammes de DRX. Pour  $m= \pm 2, 3, \dots$ , les intensités des raies sont faibles pour être détectables.

### **I. 9. 3. Substitutions cationiques**

La substitution du Bi par le Pb, (Pb,Sn) ou Hg augmente la la densité de courant critique  $J_c$  des échantillons [109-112]. En plus de la stabilisation de la phase par ajout de Pb, la modulation de structure est supprimée pour les fortes concentrations de celui ci [113]. Une augmentation de  $J_c$  est alors observée. La substitution en faibles quantités de Cu par Ti, Fe ou Ni augmente aussi la  $J_c$

[114,115]. Le même résultat a été reporté par addition de MgO ou de S [116,117]. Le dopage par La ou Pr sur le site Ca a montré une diminution de  $T_c$  [118,119]. Hsu et al. [120] ont montré que les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{PrCu}_2\text{O}_y$  sont antiferromagnétiques avec une température de Néel  $T_N = 8$  K. Une légère diminution de la  $T_c$  due à une variation de la densité de porteurs de charge, est enregistrée lorsque Ca est substitué par Y [121].

### **I. 10. Substitution anionique par le fluor dans les SHTC**

En comparaison avec les substitutions cationiques réalisées dans les SHTC, les substitutions sur le site anionique de l'oxygène sont beaucoup moins nombreuses. Ceci s'explique par la difficulté liée à une telle opération. Les travaux reportés jusqu'à présent concernent la substitution par le fluor.

L'effet de cette substitution dans le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  a été étudié par Shpanchenko et al. [122]. Après avoir préparé deux poudres de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  (orthorhombique, supraconducteur) et de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$  (tétragonal, non supraconducteur), une petite quantité de  $\text{XeF}_2$  est ajoutée et l'ensemble, bien broyé, est porté à un traitement thermique entre 100 et 350°C en tube scellé sous atmosphère d'azote. L'étude a montré que le dopage au fluor du composé supraconducteur ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ ) n'affecte pas la  $T_c$  mais diminue le volume supraconducteur des échantillons. Pour le composé non supraconducteur ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$ ), l'insertion du fluor ne peut se faire que pour les températures de traitement supérieures à 200°C. La supraconductivité peut être alors induite par apport de porteurs de charges dans les plans  $\text{CuO}_2$  par remplacement des ions  $\text{O}^{2-}$  par  $\text{F}^-$ . Les auteurs n'ont pas étudié l'effet de la substitution sur la stœchiométrie de l'oxygène dans les deux composés. Cette opération a été aussi accompagnée par la formation de phases parasites telles que les oxydes de fluorures. Le même travail a été repris sur le composé  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$  où une légère augmentation de la  $T_c$  a été observée [123]. Ceci est accompagné d'une augmentation de la valence des atomes de cuivre dans les plans  $\text{CuO}_2$  tout en maintenant la structure des échantillons orthorhombique. Le volume supraconducteur des échantillons diminue aussi lorsque la teneur en fluor augmente.



La substitution par le fluor dans les céramiques de  $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$  (Tl-1223) a été réalisée Hamdan et al. [124]. Les échantillons ont été élaborés par la réaction à l'état solide. Une légère amélioration de la  $T_c$  et de la  $J_c$  a été obtenue mais le plus grand handicap de cette méthode, était la formation en grandes quantités de phases secondaires de  $SrF_2$ . Le même résultat a été reporté pour  $J_c$  dans les échantillons de Hg-1223 traités en tube scellé en présence de  $BaF_2$  [125]. Les fortes concentrations de fluor (~20%) conduisent à la perte de la supraconductivité. La température critique de transition  $T_c$  reste constante dans les échantillons.

Bellingeri et al. [126] ont dopé les phases  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  (Bi-2212) et  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  (Bi-2223) par le fluor à basse température (250°C) pour éviter la formation de fluorures  $(Sr,Ca)F_2$ . La source de fluor utilisée était  $NH_4HF_2$ . L'étude a montré que les atomes de fluor s'insèrent dans les plans BiO et à forte concentration, il y a formation de nouveaux plans BiF. Comme conséquence, la  $T_c$  est réduite par environs 30 K dans la phase  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ . Le volume supraconducteur diminue aussi de façon graduelle en fonction de la quantité de fluor ajoutée. Les auteurs n'ont pas pu isoler la phase fluorée de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  et ils ont conclu qu'elle peut être non supraconductrice.

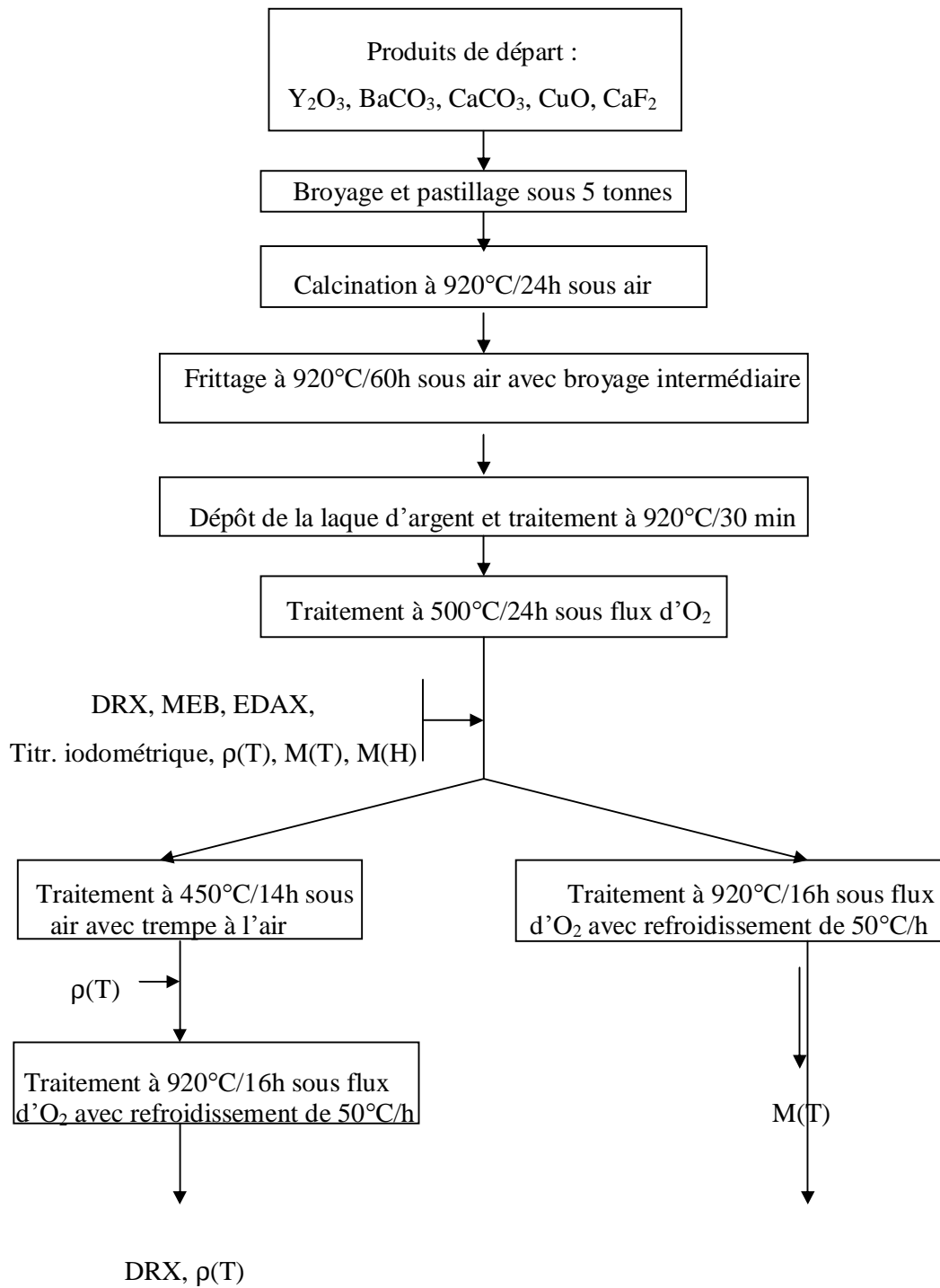
## II. 1. Elaboration des échantillons

### II. 1. 1. Composés $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$

Les échantillons étudiés tout le long de ce travail ont été élaborés par la réaction à l'état solide. La facilité de mise en œuvre ainsi que le peu de moyen en matériels nécessaires justifie le choix de cette méthode par rapport aux autres méthodes connues.

La méthode utilisée pour la préparation des composés  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$  ( $x = 0.2$  et  $0.4$ ) s'inspire de celle décrite dans la référence [127] qui donne des céramiques de haute pureté. Pour pouvoir comparer les propriétés physiques des échantillons préparés, ces derniers ont tous subi le même cycle de traitement thermique. Les produits de départ sont  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CuO$  et  $CaF_2$  comme source de fluor. Le carbonate  $CaCO_3$  a été utilisé dans le but de maintenir constante la concentration du calcium (0.3) dans les échantillons. Un composé de référence non dopé de  $YBa_2Cu_3O_y$  a été élaboré dans les mêmes conditions que les précédents. Après une pesée de ces matériaux avec une précision de  $10^{-4}$  g à l'aide d'une balance électronique de type Metler AT20, l'ensemble est broyé manuellement dans un mortier en agate. La poudre ainsi obtenue est comprimée sous une pression de 5 tonnes à la température ambiante pour réaliser des pastilles de 10 mm de diamètres et 1~2 mm d'épaisseurs. Ensuite, les pastilles sont portées à une calcination sous air à une température de 920°C pendant 24 heures. Après un bon broyage, de nouvelles pastilles sont réalisées dans les mêmes conditions. Elles sont ensuite frittées à 920°C sous air pendant un temps total de 60 heures avec un broyage intermédiaire. Des morceaux de forme parallélépipédique destinés aux mesures électriques sont découpés et des pistes de laque d'argent, sont déposées. La diffusion de cette laque au niveau des contacts est assurée par un traitement thermique à 920°C pendant une demi heure [128]. Finalement, les échantillons sont traités sous flux d'oxygène dans un four tubulaire pendant 24 heures à 500°C, température optimale pour une bonne oxygénation des composés  $YBa_2Cu_3O_y$  [127]. Pour étudier l'effet des traitements thermiques sur les propriétés électriques et magnétiques des échantillons élaborés, des morceaux de pastilles ont été sélectionnées et elles ont subi des traitements

thermiques supplémentaires. Les différents étapes d'élaboration et de traitement sont résumées dans la figure 13. Les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées



*Figure 13. Etapes d'élaboration et de caractérisation  
des composés  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$ .*

à chaque étape de la préparation sont aussi représentées. Une description détaillée de ces techniques sera présentée plus loin.

### **II. 1. 2. Composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$**

Pour élaborer les composés  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$  ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ), les produits utilisés sont  $Bi_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CuO$  et  $CaF_2$ . Ces produits sont bien mélangés et portés à une calcination sous air à la température de  $800^\circ C$  pendant 30 heures. Après un broyage, des pastilles sont réalisées à la température ambiante sous une pression de 200 bars. Ces pastilles sont frittées sous air en trois étapes pendant 150 heures avec deux broyages intermédiaires. Les températures et les durées de ces frittages successifs sont  $830^\circ C/45h$ ,  $845^\circ C/40h$  et  $855^\circ C/65h$  respectivement. Après le dernier frittage, les échantillons sont refroidis lentement à la vitesse de  $150^\circ C/h$  jusqu'à la température ambiante. Après des mesures de diffraction de rayons X, de résistivité en fonction de la température et d'aimantation, des morceaux sont découpés et soumis à un traitement supplémentaire sous flux d'argon en vue d'étudier l'effet sur les propriétés magnétiques. Les différentes étapes d'élaboration, de traitements thermiques et de caractérisation sont données sur la figure 14.

## **II. 2. Techniques expérimentales de caractérisation**

### **II. 2. 1. Diffraction des rayons X**

Pour caractériser les échantillons élaborés et suivre l'évolution de leurs structure en fonction des traitements thermiques subis, on a mis en oeuvre la technique de diffraction des rayons X (DRX). Celle ci a été réalisée sur un diffractomètre de poudres de type Siemens D5000 à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Les mesures ont été enregistrées à l'aide de la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) avec une tension d'accélération de 35 kV et un courant de 25 mA. Un tel appareillage est essentiellement composé de trois parties :

- § La source des rayons X ;
- § L'échantillon ;
- § Le détecteur ;

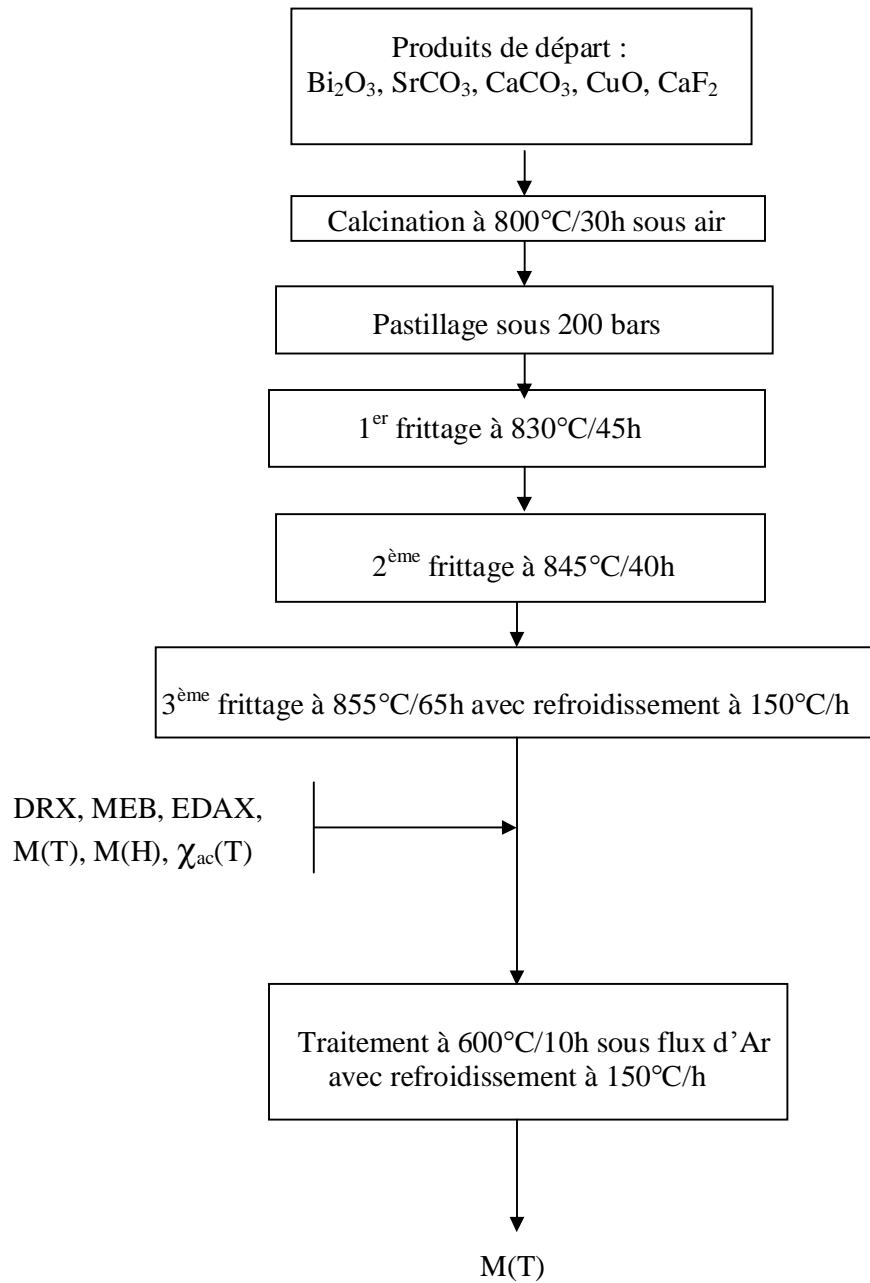


Figure 14. Etapes d'élaboration et de caractérisation des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$ .

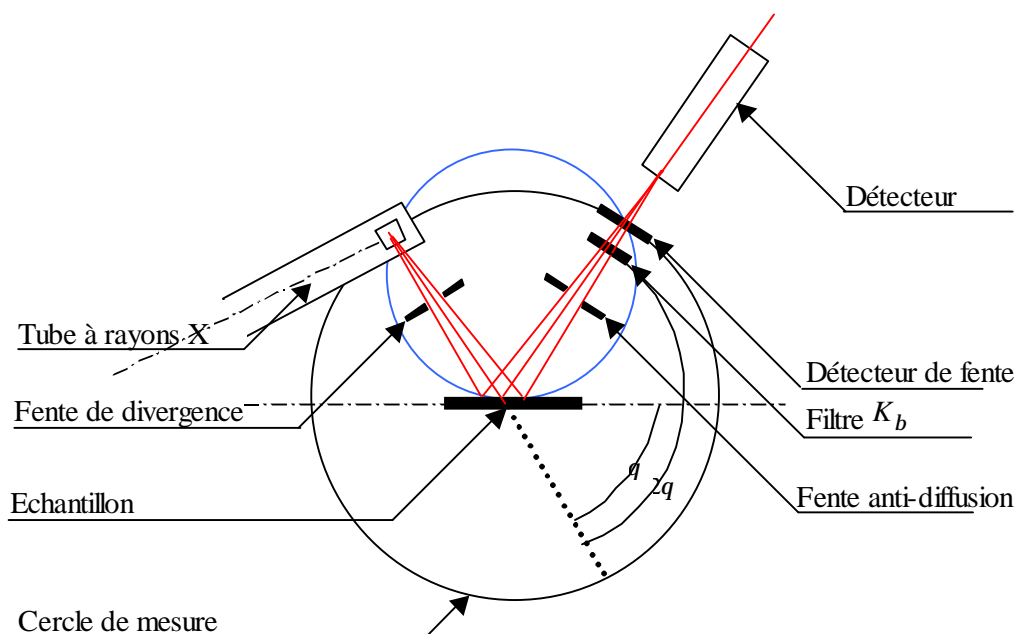


Figure 15. Schéma d'un diffractomètre de rayons X.

La source est constituée par un tube à rayons X, tandis que l'échantillon peut être disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée par un compteur (déflecteur) de photons en balayant le domaine angulaire  $2\theta$ . Une représentation schématique des différents composants du diffractomètre est donnée sur la figure 15. La commande de l'appareil et l'acquisition des données sont faites par ordinateur.

### II. 2. 2. Le logiciel Celref V3

Le logiciel utilisé pour l'affinement de nos spectres de diffraction est le Celref V3. C'est un programme d'affinement des paramètres de mailles cristallines pour les rayons X diffractés par les poudres ou les diagrammes neutroniques. Il a été

développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique à l'Université de Grenoble, France. Il est basé sur la méthode non linéaire des moindres carrés (Gauss) proposée dans la référence [129].

L'expression des angles de Bragg  $\theta$  mesurés est donnée par :

$$\theta = \Delta\theta + \arcsin(\lambda/2d)$$

où  $d$  est la distance inter-réticulaire pour les indices  $(h,k,l)$ ,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\Delta\theta$  est l'erreur (décalage) sur  $\theta$ . Cette erreur peut être constante (erreur du goniomètre) ou variable en fonction de  $\theta$  si l'échantillon se déplace.

Si  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  et  $\gamma^*$  sont les paramètres du réseau réciproque,  $d$  est donnée par :

$$1/d^2 = (ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2 + 2hka^*b^*\cos\alpha^* + 2klb^*c^*\cos\beta^* + 2lha^*c^*\cos\gamma^*$$

L'expression de  $\theta$  dépend de  $N$  variables correspondant au groupe  $(\Delta\theta, \lambda, a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*)$  lié au système cristallin et aux paramètres à affiner, (par exemple  $N$  varie de 1 à 3 pour un système cubique ou de 6 à 8 pour un triclinique). Cette expression est fitée sur les  $M$  valeurs observées ( $M > N$ ) par la méthode non linéaire des moindres carrés. A partir des paramètres réciproques obtenues, les paramètres directs sont déduits. Le paramètre standard moyen d'erreur  $R$  est donnée par :

$$R = \frac{\sum |Q_{obs} - Q_{calc}|}{M - N}$$

Les angles de Bragg mesurés peuvent être importés d'un logiciel analytique de rayons X (Winfit). Ils peuvent être également appliqués par le clavier ou déterminés avec un programme interne de recherche de pic (Internal Peak Search). Les paramètres primitifs de la cellule peuvent être importés des fichiers de base de données. L'indexation et la sélection des réflexions qui seront utilisées par le programme d'affinement peuvent être faites manuellement ou automatiquement sous un graphique d'aide. Le diagramme original issu des systèmes Bruker, Philips, Rietveld ou CPI peut être ajusté avec les réflexions mesurées ou calculées pour rendre la sélection aisée. Pour l'affinement de nos spectres, on s'est fixé une limite

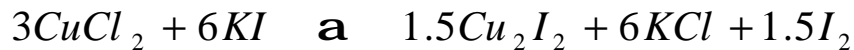
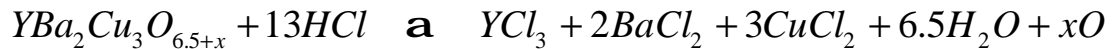
d'itération égale à  $10^{-3}$  d'erreur sur les paramètres cristallins. La longueur d'onde est prise constante et  $\Delta\theta$  nul.

### II. 2. 3. Titration iodométrique

Les propriétés physiques des composés d'YBaCuO sont plus sensibles aux valeurs de la stœchiométrie de l'oxygène que les composés à base de bismuth. Cette stœchiométrie peut être déterminée par plusieurs méthodes. Parmi ces dernières, on cite la titration iodométrique ; celle-ci est très simple et efficace à cause de sa rapidité et la disponibilité des réactifs chimiques nécessaires [133,131] :

- Solution HCl
- Solution KI
- Solution  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Solution amidon
- La poudre d'YBaCuO

Pour pouvoir déterminer la stœchiométrie de l'oxygène de l'échantillon, il est nécessaire de connaître les réactions qui ont lieu. En adoptant une formule  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ , les réactions sont les suivantes :



On obtient après,  $(1.5 + x)\text{I}_2$ , la solution est de couleur marron. L'équation de la titration est la suivante :



Lorsque cette réaction est complète, la couleur devient blanche. On aura alors :



$$3 + 2x = \frac{n_{Na}}{n_{123}}$$

Où  $n_{Na}$  et  $n_{123}$  sont les nombres de moles de  $Na_2S_2O_3$  et  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  respectivement :

$$n_{Na} = \frac{m_{Na} \cdot V}{M_{Na} \cdot V_{tot}} \quad \text{et} \quad n_{123} = \frac{m_{123}}{M_{123}}$$

avec :

$m_{123}$  : masse de l'YBaCuO utilisé.

$M_{123} = M_{6.5} + 16x$  : Poids moléculaire de  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ .

$M_{6.5}$  : masse moléculaire de  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ .

$m_{Na}$  : masse de  $Na_2S_2O_3$  utilisé.

$M_{Na}$  : masse moléculaire de  $Na_2S_2O_3$  (dépend du produit, s'il est de formule  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , la masse est égale à 248.17 g).

$V_{tot}$  : Volume total de  $Na_2S_2O_3$  (ml).

$V$  : Volume de la solution  $Na_2S_2O_3$  utilisé pour la titration totale (ml).

En substituant tous les paramètres par leurs expressions dans l'équation donnant  $x$ , on obtient alors :

$$x = \frac{\left[ \frac{m_{Na} \cdot V \cdot M_{6.5}}{M_{Na} \cdot V_{tot} \cdot m_{123}} - 3 \right]}{\left[ 2 - \frac{16m_{Na} \cdot V}{m_{123} \cdot M_{Na} \cdot V_{tot}} \right]}$$

Pour notre procédure on a utilisé :

- Solution HCl 5 % en poids ;
- Solution KI 5% en poids ;
- Solution  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , 4.5 g dans 250 ml de  $H_2O$  ;
- Solution amidon 1 % en poids ;
- 0.1g de la poudre d'YBaCuO. La précision sur la masse pesée est de 0.1mg.

Le mode opératoire est le suivant :

- On prend 0.1 g de la poudre YBaCuO bien moulue qu'on place dans un bêcher.
- On ajoute 10 ml de la solution KI puis 10 ml de la solution HCl. La solution obtenue doit être de couleur marron avec un précipité.
- On ajoute 5 ml de la solution amidon.
- On mélange lentement la solution obtenue à l'aide d'un agitateur magnétique en ajoutant goutte à goutte la solution  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  grâce à une pipette graduée jusqu'à ce que la couleur du mélange devienne blanche. Pour être sûr de la titration, on attend quelques minutes sans ajouter du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Si la couleur redevient marron, on ajoute encore, sinon la titration est bonne. Pour les échantillons dopés au calcium et au fluor, la masse de ces derniers est bien sûr prise en compte.

#### **II. 2. 4. MEB et EDAX**

Les propriétés physiques des échantillons supraconducteurs sous forme de céramiques sont très liées à leur microstructure granulaire. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est donc nécessaire. Les observations sur les échantillons  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_x$  ont été faites en mode électrons secondaires sur un MEB de type Philips XL30 à l'Université de Jijel. La tension d'accélération des électrons est de 30 kV avec le même grossissement. Pour les échantillons à base de bismuth, les analyses ont été réalisées sur un microscope de type Jeol 5800 à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes avec une tension d'accélération de 20 kV.

Pour confirmer l'incorporation des atomes dopants dans les grains de nos échantillons, une analyse en énergie dispersive des rayons X (EDAX : Energy Dispersive Analysis with X ray) était mise en œuvre. Cette technique consiste à bombarder les échantillons avec un faisceau d'électrons énergétique qui permet d'arracher les électrons des couches internes des atomes. Les trous générés par éjection de ces électrons seront comblés par d'autres des couches externes. Le réarrangement électronique des couches s'accompagne par émission de rayons X caractéristiques de chaque atome. L'enregistrement de ce spectre de raies permet de réaliser une identification de tous les atomes présents dans les échantillons. Il faut noter ici la difficulté liée aux analyses quantitatives en présence d'éléments légers

tels que l'oxygène et le fluor (faible probabilité d'émission des rayons X à cause du nombre réduit des électrons). Toutes nos analyses qualitatives ont été faites sur le même MEB de type Jeol 5800 ayant un détecteur qui permet de séparer les raies correspondants à ces deux éléments légers. La tension d'accélération choisie était de 25 kV.

## II. 2. 5. Résistivité électrique

Bien que la vraie nature de l'état supraconducteur se révèle plus clairement par ses propriétés magnétiques, la résistivité nulle est la caractéristique la plus évidente de la supraconductivité et la mesure de  $\rho(T)$  est nécessaire. Sa variation dans l'état normal donne aussi des informations intéressantes sur les caractéristiques physiques des échantillons comme il a été présenté dans le premier chapitre.

Quand une mesure de résistance électrique d'un échantillon en test est réalisée en y attachant deux fils, on mesure également la résistance du point de contact des fils avec l'échantillon. Typiquement la résistance du point de contact est beaucoup plus faible que celle de l'échantillon. Cependant, quand on mesure une très petite résistance, notamment sous des conditions de températures variables, la résistance de contact peut dominer et complètement cacher des changements de résistance de l'échantillon lui-même. C'est ce qui se passe pour les supraconducteurs.

La réalisation des contacts de qualité conditionne tout autant une caractérisation aisée du matériau que son utilisation ultérieure. Le choix du matériau diffusant est très important, du fait de la formation d'une couche d'oxyde à l'interface entre le métal et l'échantillon supraconducteur. Ce problème est surtout rencontré dans les composés d'YBaCuO. L'argent, qui présente une très faible énergie libre de formation d'oxyde, est le plus performant après l'or [132]. Son coût modéré en fait un bon candidat dans la plupart des utilisations. La préparation des contacts est comme suit (figure 16):

- découper l'échantillon sous forme de parallépipède ;
- déposer quatre pistes fines d'argent ; deux sur la surface supérieure (pistes de mesure de la tension) et deux sur les cotés (pistes d'injection du courant de mesure). Pour les composés  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$ , la diffusion de la laque d'argent au niveau des contacts a été assurée par le traitement thermique décrit sur la figure 13.

- déposer la laque d'argent sur les quatre pistes ;
- coller des fils d'or aux pistes de la laque puis les relier au dispositif de mesure par l'intermédiaire d'une canne.

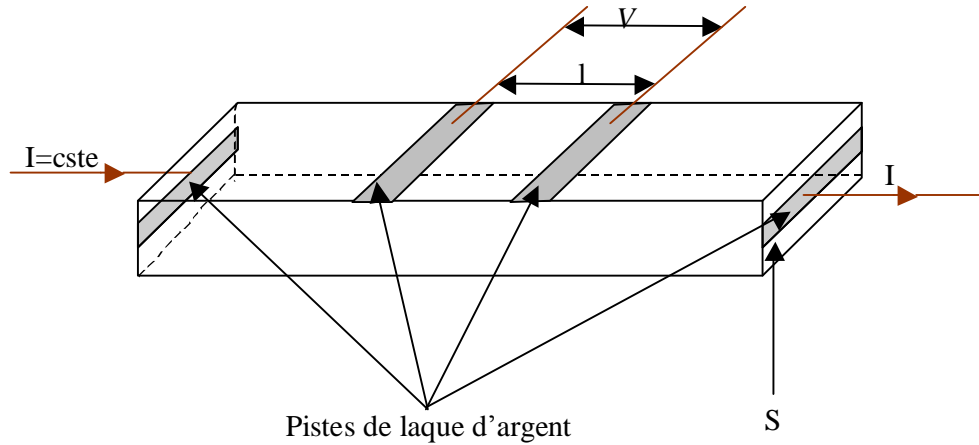


Figure 16 : Représentation schématique d'une mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

Si  $I$  ( $=1-5$  mA) est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section  $S$ , et si  $V$  est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de  $l$ , la résistivité électrique est calculée par la relation suivante :

$$r = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{l} = R_{ech} \cdot \frac{S}{l} \quad [\Omega cm]$$

où  $R_{ech} = \frac{V}{I}$  est la résistance de l'échantillon.

Les mesures  $\rho$  (T) ont été effectuées sur un cryostat de marque OXFORD à l'Institut des Matériaux de Nantes. Ce cryostat est représenté sur la figure 17. En plus d'un système de variation de la température, le cryostat est constitué de deux réservoirs d'hélium et d'azote liquides. La quantité d'hélium qui passe au système de variation de la température est optimisée au moyen d'une impédance variable. Ceci permettra de stabiliser la température aux valeurs désirées. Des connexions sur la partie

supérieure du cryostat permettent de commander cette vanne, de remplir le réservoir et de jauger le niveau d'hélium. Pour protéger le cryostat contre les hautes pressions dues à l'évaporation, une vanne de sécurité est prévue.

*Figure 17. Schéma d'un cryostat  
de type OXFORD.*

Un réservoir d'azote liquide vient entourer celui de l'hélium et la chambre à échantillon. Ce réservoir sert à protéger les parties froides du système contre les radiations thermiques externes et permet de minimiser le taux d'évaporation de l'hélium lors du chauffage de l'échantillon. Le dégagement d'azote évaporé se fait à travers une vanne anti-retour.

La variation de la température dans la chambre à échantillon est réalisée par circulation d'hélium à l'aide d'un pompage. Un échangeur de chaleur, relié à un système de chauffage et un thermomètre, est connecté à la partie inférieure de cette chambre. Il permet de contrôler la température de l'hélium qui passe grâce à un régulateur. La variation de la température peut être accélérée par injection dans la chambre à échantillon d'une quantité d'hélium gazeux qui servira d'échangeur thermique.

Le système de mesure permet de fixer jusqu'à huit échantillons sur la canne porte-échantillon et faire ainsi des mesures simultanées. Le courant de mesure est fixé avant l'opération et il peut varier d'un échantillon à un autre. L'acquisition des données se fait par le logiciel LabView qui permet de suivre en même temps la variation de  $\rho(T)$  pour tous les échantillon.

## **II. 2. 6. Magnétométrie SQUID**

Les mesures d'aimantation en DC (direct current) et en AC (alternatif current) effectuées sur nos échantillons ont été réalisées sur un magnétomètre commercial MPMS-5S de type SQUID (superconducting quantum interference device) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

### **- Mesures en DC**

Le principe global du magnétomètre à SQUID est de transformer en signal électrique la variation du flux induite par le déplacement de l'échantillon le long de l'axe d'une bobine. Le moment magnétique de l'échantillon, directement

proportionnel à l'amplitude crête à crête de la variation du flux, est ensuite déduit de la mesure. Le déplacement de l'échantillon est cyclique de telle façon à prendre une aimantation moyenne sur l'ensemble des mesures. Le système est configuré pour la mesure des cycles d'hystérésis, de la relaxation et de l'aimantation en fonction de la température. Les mesures peuvent être faites pour des champs magnétiques compris entre -50 kG et +50 kG, à des températures allant de 2 K à 800 K.

### - Mesures en AC

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

$$\chi' = \chi \cos \varphi \text{ et } \chi'' = \chi \sin \varphi$$

Dans la limite des basses fréquences, la partie réelle  $\chi'$  représente la pente de la courbe  $M(H)$ . La partie imaginaire  $\chi''$  donne des informations sur les processus de dissipation dans l'échantillon.

Le dispositif de mesure comporte différents éléments supraconducteurs placés dans l'enceinte formée par l'aimant : un écran et une boucle de détection connectée au SQUID (figure 18).

Le détecteur SQUID étant très sensible à toute fluctuation de champ magnétique, il est nécessaire de l'isoler des variations des champs extérieurs, qu'elles proviennent du champ produit par l'aimant supraconducteur ou du champ ambiant. Cette protection est assurée par un écran supraconducteur cylindrique, placé sur la

face interne de l'aimant, au centre duquel règne un champ magnétique extrêmement stable. A l'intérieur de cet écran, se trouve le circuit de détection : c'est un filament



*Figure 18. Schéma du dispositif de mesure du*

*SQUID (a) et de l'anneau de détection (b).*

supraconducteur formant un gradientmètre de second ordre (figure 18b). Cela consiste à façonner un filament supraconducteur en une succession de quatre boucles tournant alternativement dans un sens puis dans l'autre : la double boucle intermédiaire est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre cependant que les boucles situées aux extrémités sont parcourues en sens inverse. Ces boucles sont centrées par rapport à l'aimant et entourent la chambre où se trouve l'échantillon. Le moment de ce dernier y induit un courant. Le signal de sortie du SQUID est ajusté par itération sur la base de sa réponse idéale du second ordre qui est montrée sur la figure 19. L'usage est de considérer l'aimantation en emu.

*Figure 18. Tension de sortie du SQUID.*

Le dispositif à SQUID utilise une jonction Josephson. Un filament supraconducteur couple le courant induit dans les boucles de détection au détecteur SQUID, qui agit en convertisseur courant-tension. Afin de les placer dans l'état supraconducteur, les composants du magnétomètre sont immergés dans de l'hélium liquide (4.2 K). Pour faire des mesures en fonction de la température, un système de chauffage local est alors nécessaire. Dans la partie basse où se trouve l'échantillon

lors de la mesure, l'ajout d'un cerclage de cuivre permet d'uniformiser la température. L'échantillon, maintenu dans des pailles de polypropylène fixées à l'extrémité d'une canne, est introduit verticalement dans l'enceinte. Un tube de verre solidaire de la canne, dont le diamètre interne est d'environ 9 mm, vient entourer l'ensemble. Les manipulations sont pilotées par ordinateur.

Dans ce chapitre, on présentera les résultats de notre étude structurale, électrique et magnétique effectuée sur les échantillons Y(Ca)-123 et Bi-2212 dopés au fluor en incluant les différentes discussions correspondantes.

### **III. 1. Composés $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$**

#### **III. 1. 1. Etude structurale**

##### **III. 1. 1. 1. DRX**

Les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) des échantillons élaborés sont regroupés dans la figure 19. En plus des phases considérées, une petite quantité du composé de départ CuO persiste dans tous les composés. Ces raies sont visibles à  $2\theta = 35.25^\circ$  et  $48.70^\circ$  [133] et sont représentées par le symbole \*. Une autre phase inconnue est présente dans les échantillons dopés, les raies observées sont représentées par le symbole +.

Contrairement aux résultats obtenus sur les phases Tl-1223 [124] et Bi-2223 [126], on remarque l'absence totale des raies caractéristiques de fluorures (Ba,Ca)F<sub>2</sub> sur les diagrammes des échantillons dopés. Ceci est probablement dû aux faibles concentrations en fluor utilisé pour la substitution (0.2 et 0.4), qui ont permis une réaction complète entre les produits de départ.

L'indexation *hkl* des raies est réalisée à l'aide du logiciel CELREF V3. L'affinement des paramètres est faite dans le réseau orthorhombique de groupe d'espace Pmmm. Les encarts dans chaque figure correspondent à un agrandissement des raies principales *013* et *103* qui présentent des dédoublements. La diminution de l'écart observé entre ces deux raies est clairement visible. On peut donc dire que le dopage favorise la transition orthorhombique-téragonale dans les phases, résultat déjà observé dans les composés YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> dopés au calcium [79]. La disparition du dédoublement est due au rapprochement des paramètres de maille *a* et *b* qui sont égaux dans la structure téragonale. Les résultats d'affinement des paramètres cristallins sont donnés dans les tableaux 3, 4, et 5 pour YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>F<sub>0.2</sub> et Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>F<sub>0.4</sub> respectivement. Le nombre d'itérations est fixé par l'erreur sur ces paramètres et qui est égale à 10<sup>-3</sup>.

Les valeurs des paramètres cristallins sont résumés dans le tableau 6. La valeur du paramètre *c* de l'échantillon non dopé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> est de 11.72 Å. Cette valeur est supérieure à celle obtenue par Cava et al. [70] (1.67 Å) alors qu'une même

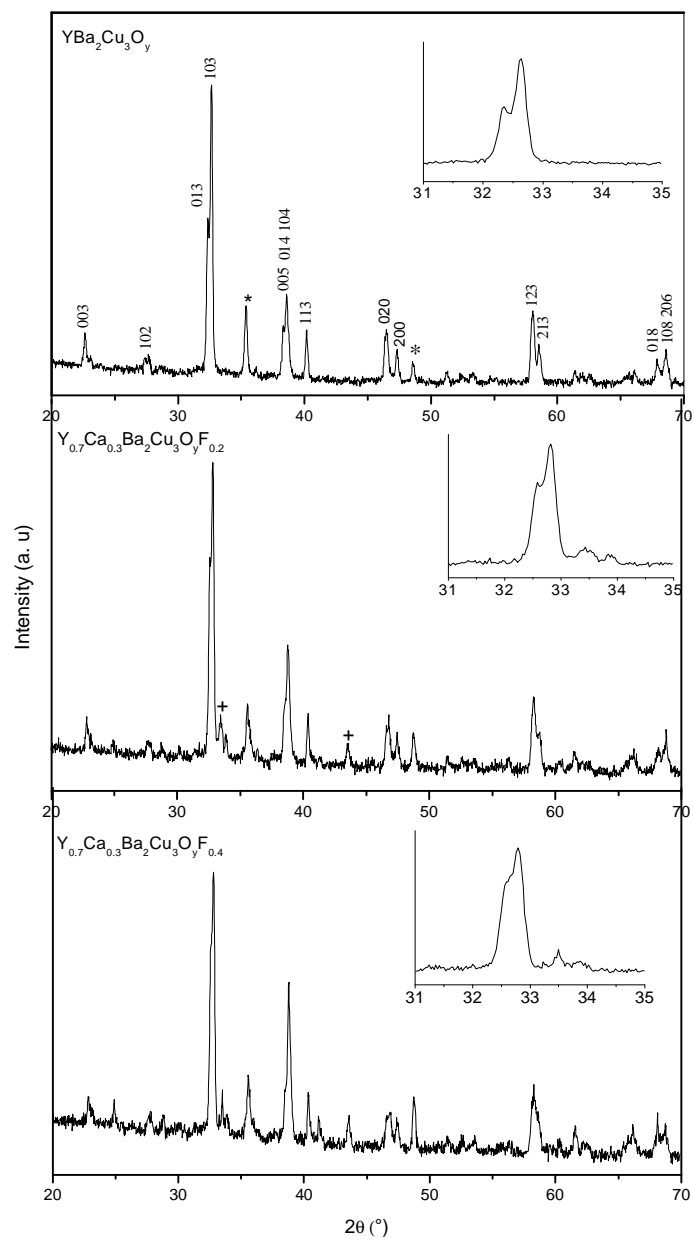


Figure 19. Diagrammes de DRX des composés  $YBa_2Cu_3O_y$  et  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$  ( $x=0.2$  et  $0.4$ ).

CELREF Version 3.

Final values : (Standard errors on 2nd line)

| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 0.000  | 1.54180 | 3.8303 | 3.8914 | 11.7238 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 174.747 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0021  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

| H | K | L | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
|---|---|---|----------|---------------|-----------|---------|
| 0 | 0 | 3 | 22.7480  | 22.7480       | 22.7543   | -0.0063 |
| 1 | 0 | 2 | 27.8190  | 27.8190       | 27.8227   | -0.0037 |
| 0 | 1 | 3 | 32.4530  | 32.4530       | 32.4688   | -0.0158 |
| 1 | 0 | 3 | 32.7380  | 32.7380       | 32.7373   | 0.0007  |
| 0 | 0 | 5 | 38.3820  | 38.3820       | 38.3891   | -0.0071 |
| 1 | 1 | 3 | 40.3260  | 40.3260       | 40.2998   | 0.0262  |
| 0 | 0 | 6 | 46.4430  | 46.4430       | 46.4736   | -0.0306 |
| 0 | 2 | 0 | 46.6750  | 46.6750       | 46.6821   | -0.0071 |
| 1 | 2 | 3 | 58.1850  | 58.1850       | 58.1832   | 0.0018  |
| 2 | 1 | 3 | 58.6840  | 58.6840       | 58.6926   | -0.0086 |
| 0 | 1 | 8 | 68.4310  | 68.4310       | 68.4034   | 0.0276  |
| 2 | 0 | 6 | 68.6160  | 68.6160       | 68.6149   | 0.0011  |

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0178

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0154

*Tableau 3. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $YBa_2Cu_3O_y$ .*

CELREF Version 3.

Final values : (Standard errors on 2nd line)

| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 0.000  | 1.54180 | 3.8272 | 3.8729 | 11.6956 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 173.355 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0023 | 0.0020 | 0.0039  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

| H | K | L | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
|---|---|---|----------|---------------|-----------|---------|
| 0 | 0 | 3 | 22.8020  | 22.8020       | 22.8097   | -0.0077 |
| 1 | 0 | 2 | 27.8340  | 27.8340       | 27.8593   | -0.0253 |
| 0 | 1 | 3 | 32.5810  | 32.5810       | 32.5892   | -0.0082 |
| 1 | 0 | 3 | 32.8060  | 32.8060       | 32.7910   | 0.0150  |
| 1 | 0 | 4 | 38.7580  | 38.7580       | 38.7552   | 0.0028  |
| 1 | 1 | 3 | 40.3370  | 40.3370       | 40.4115   | -0.0745 |
| 0 | 0 | 6 | 46.6060  | 46.6060       | 46.5919   | 0.0141  |
| 0 | 2 | 0 | 46.9530  | 46.9530       | 46.9194   | 0.0336  |
| 1 | 1 | 6 | 58.2260  | 58.2260       | 58.2104   | 0.0156  |
| 2 | 1 | 3 | 58.8290  | 58.8290       | 58.8037   | 0.0253  |
| 0 | 2 | 6 | 68.2450  | 68.2450       | 68.2710   | -0.0260 |
| 0 | 1 | 8 | 68.6230  | 68.6230       | 68.6139   | 0.0091  |

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0325

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0282

*Tableau 4. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ .*

CELREF Version 3.

-----  
 Final values : (Standard errors on 2nd line)  
 -----

|        |         |        |        |         |       |       |       |         |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
| 0.000  | 1.54180 | 3.8323 | 3.8681 | 11.6710 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 173.006 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0021 | 0.0016 | 0.0042  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

|   |   |   |          |               |           |         |
|---|---|---|----------|---------------|-----------|---------|
| H | K | L | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
| 1 | 0 | 2 | 27.8330  | 27.8330       | 27.8509   | -0.0179 |
| 1 | 0 | 3 | 32.7930  | 32.7930       | 32.8032   | -0.0102 |
| 1 | 0 | 4 | 38.7980  | 38.7980       | 38.7893   | 0.0087  |
| 1 | 1 | 3 | 40.4750  | 40.4750       | 40.4390   | 0.0360  |
| 0 | 0 | 6 | 46.6830  | 46.6830       | 46.6963   | -0.0133 |
| 0 | 2 | 0 | 46.9680  | 46.9680       | 46.9807   | -0.0127 |
| 1 | 1 | 6 | 58.3100  | 58.3100       | 58.2983   | 0.0117  |
| 2 | 0 | 6 | 68.7620  | 68.7620       | 68.7680   | -0.0060 |

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0215  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.0170

*Tableau 5. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ .*

| <i>Echantillon</i>                  | <i>a (Å)</i> | <i>b (Å)</i> | <i>c (Å)</i> |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $YBa_2Cu_3O_y$                      | 3.8303       | 3.8914       | 11.7238      |
| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ | 3.8272       | 3.8729       | 11.6956      |
| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ | 3.8323       | 3.8681       | 11.6710      |

*Tableau 6. Paramètres cristallins des échantillons.*

valeur a été reportée par Awana et al. [134]. Les mêmes auteurs ont obtenu une augmentation de c en fonction de la teneur x du calcium dans  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ . Ceci n'est pas le cas pour nos échantillon de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ . Le co-dopage au calcium et au fluor diminue cette valeur à 11.69 Å. L'ajout du fluor décroît c à 11.67 Å pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Ce dernier résultat est en accord avec celui obtenu par Hamdan et al. [124] sur la phase Tl-1223.

La variation relative du paramètre cristallin a par rapport à b définit le degré d'orthorhombicité (b-a)/b de la structure. Il est nul lorsque la structure est totalement tétragonale. Les valeurs calculées de ce degré sont données dans le tableau 7 [135]. L'échantillon non dopé de  $YBa_2Cu_3O_y$  présente un degré de 1.57 %. Le co-dopage au

calcium et au fluor le diminue à 1.17 % dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ . L'ajout du fluor le diminue d'avantage et le porte à 0.93 % dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Cette transition peut se voir aussi sur les diagrammes de rayons X à partir de la position des raies 020 et 200 des trois échantillons. La diminution de la distance entre ces deux raies en fonction du dopage confirme la réduction de ce degré d'orthorhombicité. Le même scénario peut se voir aussi sur les raies 123 et 213.

| <i>Echantillon</i>                  | <i>(b-a)/b %</i> | <i>y</i> |
|-------------------------------------|------------------|----------|
| $YBa_2Cu_3O_y$                      | 1.57 %           | 6.91     |
| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ | 1.17 %           | 6.64     |
| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ | 0.93 %           | 6.57     |

*Tableau 7. Degré d'orthorhombicité et stœchiométrie d'oxygène des échantillons.*

### III. 1. 1. 2. Titration iodométrique

La détermination de la stœchiométrie d'oxygène des échantillons est réalisée par titration iodométrique. Les valeurs de  $y = (7-\delta)$  sont données dans le tableau 7. Ces valeurs représentent la moyenne de trois mesures effectuées sur chaque échantillon. Similairement à l'orthorhombicité, la valeur de  $y$  diminue en fonction du dopage. Elle est de 6.91, 6.64 et 6.57 pour  $YBa_2Cu_3O_y$ ,  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  respectivement. La diminution de cette stœchiométrie en fonction du dopage au calcium dans le système  $YBa_2Cu_3O_y$  a été reportée par plusieurs auteurs [76-80]. Pour une même valeur de la concentration du calcium (0.3), A. Ulug et B. Ulug [78] ont obtenu par titration iodométrique une valeur de  $y$  de 6.58 tandis qu'une valeur de 6.76 a été reportée par Nazarova et al. [80] à partir des mesures de spectrophotométrie. Dans notre cas, la valeur de  $y$  est encore plus faible suite à l'ajout du fluor. Ceci peut s'expliquer par la substitution des atomes d'oxygène par ceux du fluor conduisant ainsi à la diminution de cette stœchiométrie  $y$  pour ces phases.

### III. 1. 1. 3. MEB et EDAX

La microstructure des échantillons est observée par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires. Les photographies des échantillons dopés sont données sur la figure 20. Il est bien clair que l'ajout du fluor ne modifie pas la granulométrie des échantillons. La taille moyenne des grains est de 5  $\mu\text{m}$  dans les deux échantillons qui présentent la même porosité.

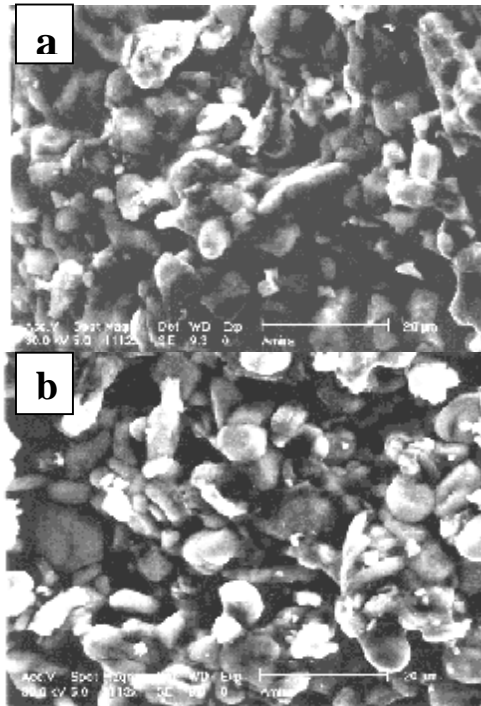


Figure 20. Photographies de MEB de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$ ,  $x=0.2$  (a) et  $x=0.4$  (b).

L'incorporation du calcium et du fluor dans les grains des échantillons a été confirmée par la technique d'analyse qualitative en énergie dispersive des rayons X (EDAX). La figure 21 montre un tel spectre enregistré sur un grain de l'échantillon  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . En plus des autres éléments, les raies  $K_\alpha$  du fluor et du calcium apparaissent à 0.67 et 3.68 keV respectivement. Les autres raies non marquées sont celles correspondants aux raies  $K_\beta$  et L.



Intensité (u. a)

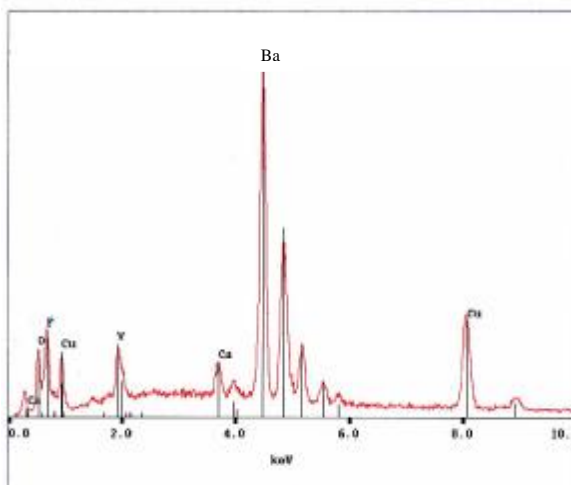


Figure 21. Spectre EDAX d'un grain de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ .

### III. 1. 2. Propriétés magnétiques

#### III. 1. 2. 1. Courbes d'aimantation $M(T)$

Après élaboration des échantillons, des mesures d'aimantation DC (direct current) en fonction de la température sont réalisées. La figure 22 montre de telles courbes enregistrées en modes FC (field cooled) et ZFC (zero field cooled) [135]. Dans le mode FC, les échantillons sont refroidis sous un champ magnétique  $H = 100$  G jusqu'à  $T = 5$  K où l'aimantation est mesurée en augmentant la température. Dans le mode ZFC, les échantillons sont refroidis sous champ nul.

La température critique de transition supraconductrice  $T_c$  est estimée aux points où il y a disparition du signal diamagnétique des échantillons. Elle est de 80 K dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  alors qu'elle est réduite par ajout du fluor à 76 K dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Ce résultat n'a pas été observé dans les échantillons de  $YBa_2Cu_3O_y$  où la  $T_c$  ne change pas avec le dopage au fluor [122]. La diminution de  $T_c$  dans notre cas peut être attribuée à la réduction de la stoechiométrie d'oxygène et à la diminution de l'orthorhombicité des échantillons [72]. Pour une même valeur de  $y = (7-\delta)$ , les valeurs de  $T_c$  de nos échantillons sont supérieures à celles obtenues dans les échantillons non dopés de  $YBa_2Cu_3O_y$  [73,74] alors qu'elles sont proches de

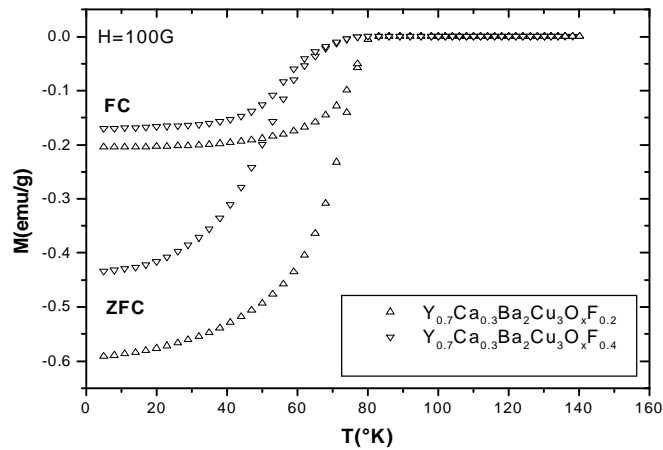


Figure 22. Aimantation des échantillons en fonction de la température en modes FC et ZFC.

celles mesurées dans  $Y_{0.89}Ca_{0.11}Ba_2Cu_3O_y$  [76] (tableau 8). L'augmentation de la  $T_c$  dans notre cas est sûrement due au dopage qui a induit un apport en porteurs de charges dans les plans  $CuO_2$  des échantillons.

|            |                                     |                     |                     |                                     |
|------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
|            | Echantillon                         |                     |                     |                                     |
| $y = 6.64$ | $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ | $YBa_2Cu_3O_y$ [73] | $YBa_2Cu_3O_y$ [74] | $Y_{0.89}Ca_{0.11}Ba_2Cu_3O_y$ [76] |
| $T_c$ (K)  | 80                                  | 58                  | 43                  | 78                                  |
|            | Echantillon                         |                     |                     |                                     |
| $y = 6.57$ | $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ | $YBa_2Cu_3O_y$ [73] | $YBa_2Cu_3O_y$ [74] | $Y_{0.89}Ca_{0.11}Ba_2Cu_3O_y$ [76] |
| $T_c$ (K)  | 76                                  | 55                  | 34                  | 70                                  |

Tableau 8. Valeurs de la  $T_c$  dans différents échantillons pour une stœchiométrie d'oxygène constante.

On peut remarquer aussi sur la même figure qu'à basses températures, le signal Meissner et par conséquent le volume supraconducteur effectif des échantillons diminue avec l'ajout du fluor. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur les composés orthorhombiques de  $YBa_2Cu_3O_y$  [122] et  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

[126]. La diminution de  $(7-\delta)$  et de l'orthorhombicité dans notre cas peut expliquer ce phénomène [72].

La transition vers l'état supraconducteur de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  est large et lente en comparaison avec celle de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ . La distribution de la stœchiométrie d'oxygène dans les grains de ce dernier échantillon doit être plus homogène [72]. En analysant soigneusement les courbes  $M(T)$  des deux échantillons, on peut tirer aussi des informations sur les liens faibles (weak-links) au niveau des joints de grains des échantillons. En effet, la courbe FC de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  sature à la température de 56 K alors qu'elle sature à 44 K pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . La différence d'aimantation entre  $M(FC)$  et  $M(ZFC)$  à 5 K est de 0.387 et 0.264 emu/g pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  respectivement. Ces résultats nous amènent à conclure que les grains de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  sont plus liés par rapport à ceux de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  [136]. La ligne d'irréversibilité  $T_{irr}$  passe aussi de 77 K à 65 K lorsque le fluor est ajouté aux échantillons. Cette ligne correspond au point de rencontre des lignes FC et ZFC lors du chauffage où l'aimantation devient réversible.

Un traitement supplémentaire des échantillons sous flux d'oxygène à 920°C pendant 24 heures affecte différemment les courbes ZFC de l'aimantation. Il est bien clair sur la figure 23 que ce traitement diminue le volume supraconducteur de

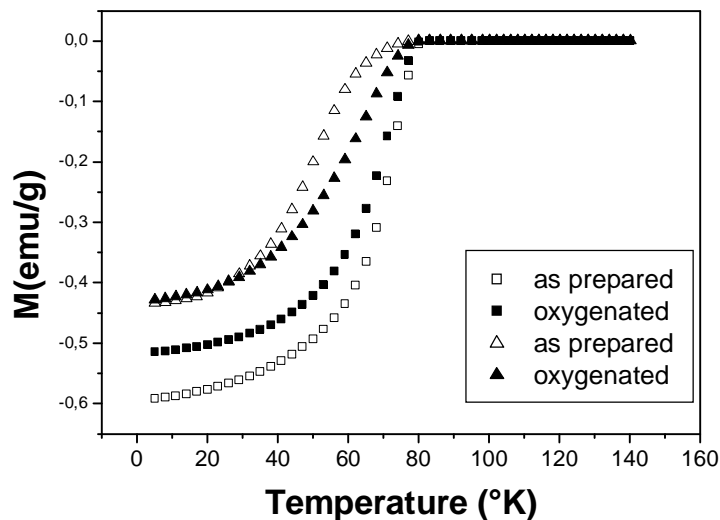


Figure 23. Effet du traitement thermique à 920°C sous  $O_2$  sur l'aimantation.

$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ . Le décalage vers la droite de la courbe  $M(T)$  lors de la transition de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  atteste d'une meilleure homogénéité de la distribution de l'oxygène dans les grains [135]. Les températures critiques de transition  $T_c$  restent pratiquement inchangées.

### III. 1. 2. 2. Cycles d'hystérésis et densités de courant critique

Les cycles d'hystérésis des céramiques après élaboration sont enregistré à la température de 5 K dans l'intervalle de champ magnétique [-10, 50] kG appliqué perpendiculairement aux surfaces des pastilles. Ces cycles sont donnés sur la figure 24. Il est bien clair que leur formes sont différentes de celles du modèle de l'état critique de Bean [11] qui considère des barreaux cylindriques (figure 5). Les échantillons présentent un pic à bas champ caractéristique des SHTC. L'origine de ce pic est attribué à une interaction de type long entre vortex sur une échelle de l'ordre de la longueur de pénétration  $\lambda$  [137]. Cette interaction est gouvernée par un courant dit d'interaction à longue portée et dépend de la taille des grains, de la température et du champ magnétique appliqué. La valeur du champ où ce pic apparaît est légèrement supérieure pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ . La différence entre

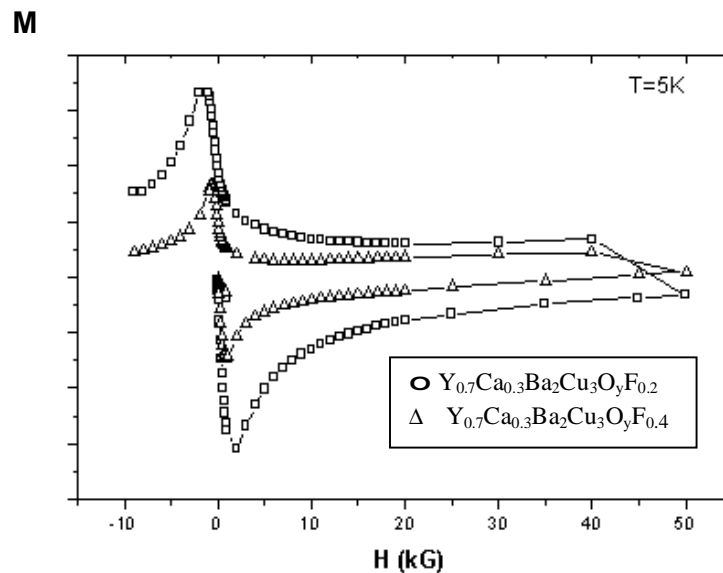


Figure 24. Cycles d'hystérésis des échantillons à 5K.

les branches supérieures et inférieures du cycle représente ce qu'on appelle l'aimantation irréversible  $M_{irr}$  et elle est proportionnelle à l'intensité de la force d'ancrage des vortex. La diminution de  $M_{irr}$  en fonction du dopage atteste donc d'un mauvais ancrage dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{y}F_{0.4}$ . Dans son article de revue et pour reproduire les cycles d'hystérésis expérimentaux, Senoussi [137] considère trois catégories de courants : des courants de surface  $J_L$  limités à la profondeur de pénétration de London  $\lambda$ , des courants intergranulaires  $J_{lw}$  intervenant à très bas champs au niveau des liens faibles (wl : weak links) entre grains et des courants intragranulaires à l'intérieur des grains. Dans le domaine de champ magnétique considéré, les vortex pénètrent complètement dans les échantillons. Les grains peuvent être alors considérés comme indépendants et les courants qui gouvernent les cycles sont principalement les courants intragranulaires [137]. La  $J_c$  peut être alors estimée en considérant le rayon des grains dans la formule de Bean [17]. Pour une valeur de  $5 \mu m$  de ce rayon, la variation de cette densité en fonction du champ magnétique est représentée sur la figure 25 [135]. Dans tout l'intervalle de champ considéré, une diminution de la  $J_c$  est obtenue par addition du fluor aux échantillons, résultat qui n'a pas été observé sur les composés de la phase TI-1223 [124]. Pour un champ appliqué de 10 kG (1 Tesla), le courant est réduit par un facteur de 3.5. Ce phénomène peut être attribué à la valeur obtenue de  $(7-\delta)$  et à l'inhomogénéité de la

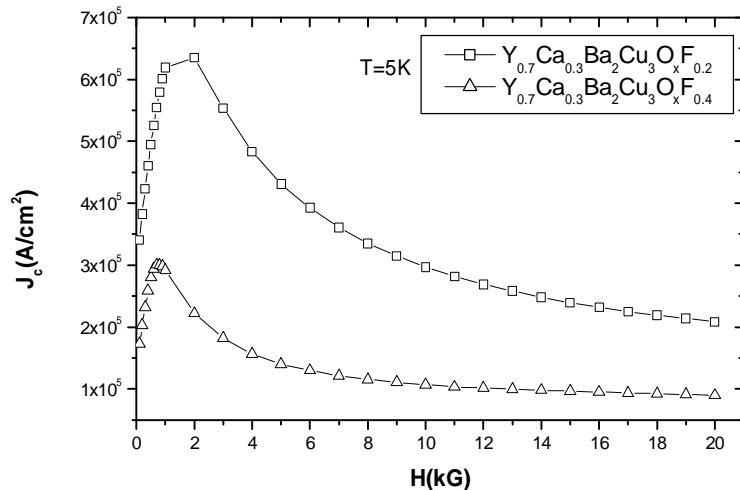


Figure 25. Densités de courant critique des échantillons.

distribution de l'oxygène déjà discutée. En effet, Vanaken et al. [138] ont montré que la diminution de  $J_c$  par réduction de  $y$  dans  $YBa_2Cu_3O_y$  est reliée à un changement dans le gap d'énergie supraconducteur  $\Delta$ , à une augmentation de la longueur de cohérence  $\xi$  et au désordre causé par les lacunes d'oxygène en passant d'une maille à une autre.

Une réduction de la dépendance de la  $J_c$  en fonction du champ est aussi observée au delà du pic dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Ce résultat est très important pour les applications technologiques.

### III. 1. 2. Propriétés électriques

Dans ce paragraphe on présentera l'effet du dopage au fluor et des traitements thermiques sur la résistivité électrique dans l'état normal [139]. La variation de celle-ci en fonction de la température juste après l'élaboration des échantillons est représentée sur la figure 26. La résistivité de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  est inférieure à celle de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  et diminue linéairement avec la température (caractère métallique). Cet échantillon doit être alors dopé optimum en porteurs de charges (stœchiométrie d'oxygène idéale). Au contraire, la résistivité de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  présente une 'cassure' attestant que celui-ci est dans la région sous-dopée [31,32,43]. La température  $T^*$  de changement de la pente  $dp/dT$  est estimée à 187 K. La réduction de la teneur en oxygène par ajout du fluor conduit à

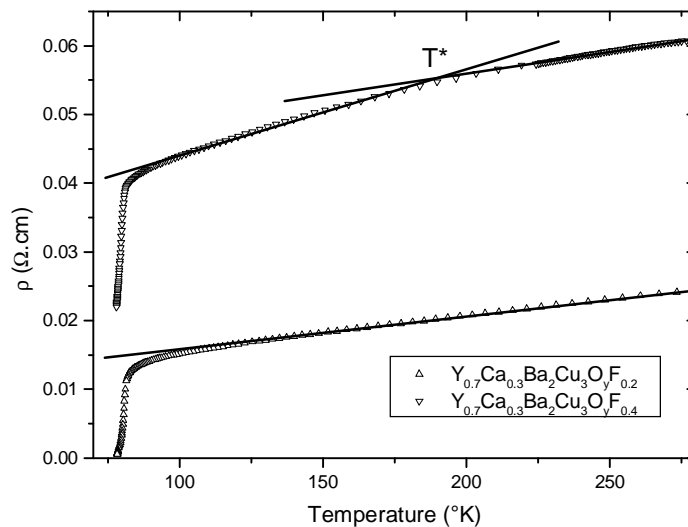


Figure 26. Résistivité des échantillons juste après l'élaboration.

l'ouverture du pseudogap dans l'état normal comme on peut le voir sur la figure 6. Le changement de la densité de porteurs de charges par addition du fluor a été aussi reporté par Hamdan et al. [124] dans les échantillons de Tl-1223 mais le domaine des régions sous-dopées n'a pas été atteint. Ces mesures de résistivité ont été enregistrées jusqu'à la température de l'azote liquide (77 K). La chute de résistivité  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  est abrupte et sa valeur nulle est atteinte avant cette température. Ceci n'est pas le cas pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . La résistivité nulle ne pourra être atteinte que pour les plus basses températures. Ce résultat confirme celui obtenu par les mesures magnétiques où on a vu que pour cet échantillon, la distribution de l'oxygène est inhomogène.

Après un traitement sous air à la température de 450°C suivi d'une trempe à l'air, les allures des résistivités ont complètement changées comme on peut le voir sur la figure 27. En diminuant la température, les résistivités des deux échantillons présentent un caractère semiconducteur ou semimétallique ( $dp/dT < 0$ ), passent un maximum (représenté par \*) et transitent vers un état métallique ( $dp/dT > 0$ ) avant la chute vers l'état supraconducteur. A notre connaissance, ce comportement de la résistivité dans l'état normal n'a jamais été observé dans les SHTC ni prédit par les modèles théoriques qui décrivent la variation de  $\rho$  (T). C'est plutôt une transition de l'état métallique vers celui semiconducteur qui est attendu pour les échantillons

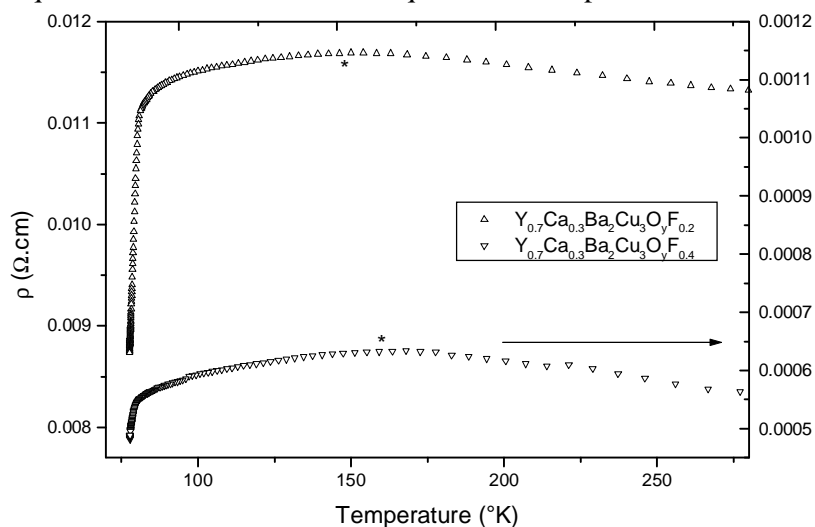


Figure 27. Résistivité des échantillons après un traitement à 450°C suivi d'une trempe à l'air.

surdopés [66]. Les échantillons de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-z}Zn_zO_y$  trempés de la même façon n'ont pas montré le même comportement [31]. Nous avons également à noter que la résistivité de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  est inférieure à celle de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ , ce qui n'était pas le cas juste après l'élaboration. Ce comportement de la résistivité peut être attribué aux défauts que peut causer la trempe comme les macles, les lacunes ou la formation de phases parasites non détestables. Le maximum observé dans la variation de la résistivité ne peut pas être alors attribué à l'ouverture du pseudogap supraconducteur.

Après un troisième traitement à  $920^\circ\text{C}$  (température de formation de la phase) sous flux d'oxygène suivi d'un refroidissement lent de  $50^\circ\text{C/h}$ , les allures des courbes de résistivité deviennent semblables à celles de la figure 26 (juste après l'élaboration). Il est bien clair sur la figure 28 que  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  est dopé optimum en porteurs de charges ( $d\rho/dT = \text{constante}$ ). Pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ , la température caractéristique  $T^*$  de l'ouverture du pseudogap est décalée vers la droite (de 187 K à 222 K). D'après le diagramme de phase de la figure 6, cet échantillon doit être alors plus sous-dopé en porteurs de charges qu'après l'élaboration.

On a vu dans les paragraphes précédents que l'ouverture du pseudogap dans l'état normal par ajout du fluor était accompagnée par une réduction de

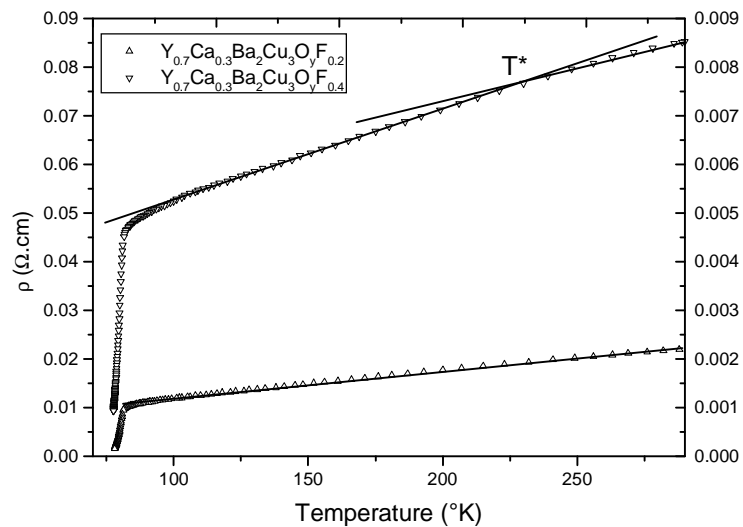


Figure 28. Résistivité des échantillons après un traitement à  $920^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent.



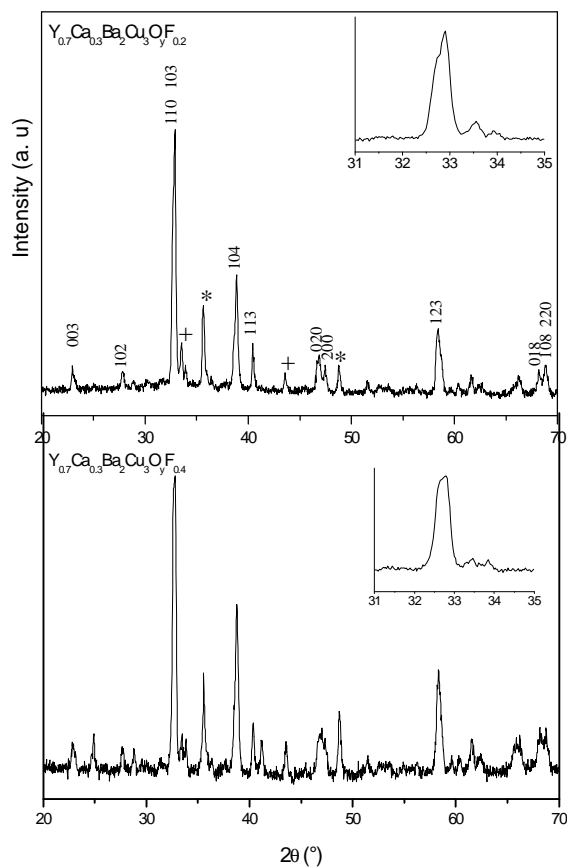


Figure 29. Diagrammes de DRX des échantillons après un traitement à 920°C suivi d'un refroidissement lent.

l'orthorhombicité de la structure de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  par rapport à celle de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ . Il nous est donc apparu nécessaire de voir ce que devient cette orthorhombicité quand on a observé un décalage de la température caractéristique  $T^*$  pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Pour se faire, on a procédé à une analyse par DRX des échantillons après le troisième traitement thermique. Les diagrammes enregistrés sont représentés sur la figure 29 où on remarque, en plus des phases supraconductrices, la persistance de la phase inconnue (+) et de l'oxyde de cuivre CuO (\*). Il est bien clair sur la figure insérée qu'il y a une disparition complète du dédoublement de la raie principale pour le composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Les résultats d'affinement des paramètres cristallins des échantillons par le logiciel

CELREF Version 3.

Final values : (Standard errors on 2nd line)

| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 0.000  | 1.54180 | 3.8292 | 3.8748 | 11.6657 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 173.090 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0032 | 0.0027 | 0.0071  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

| H | K | L | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
|---|---|---|----------|---------------|-----------|---------|
| 0 | 0 | 3 | 22.7930  | 22.7930       | 22.8690   | -0.0760 |
| 1 | 1 | 0 | 32.9090  | 32.9090       | 32.8835   | 0.0255  |
| 1 | 0 | 4 | 38.8690  | 38.8690       | 38.8128   | 0.0562  |
| 1 | 1 | 3 | 40.4470  | 40.4470       | 40.4323   | 0.0147  |
| 0 | 2 | 0 | 46.8850  | 46.8850       | 46.8938   | -0.0088 |
| 2 | 0 | 0 | 47.4590  | 47.4590       | 47.4873   | -0.0283 |
| 1 | 2 | 3 | 58.4150  | 58.4150       | 58.4201   | -0.0051 |
| 0 | 1 | 8 | 68.7870  | 68.7870       | 68.7845   | 0.0025  |

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0463

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0366

*Tableau 9. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  après un traitement sous  $O_2$  à  $920^\circ C$  suivi d'un refroidissement lent.*

CELREF Version 3.

Final values : (Standard errors on 2nd line)

| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 0.000  | 1.54180 | 3.8531 | 3.8625 | 11.6464 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 173.330 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0054  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

| H | K | L | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
|---|---|---|----------|---------------|-----------|---------|
| 0 | 0 | 3 | 22.9310  | 22.9310       | 22.9075   | 0.0235  |
| 1 | 0 | 2 | 27.7490  | 27.7490       | 27.7618   | -0.0128 |
| 1 | 0 | 3 | 32.7930  | 32.7930       | 32.7459   | 0.0471  |
| 0 | 1 | 4 | 38.7220  | 38.7220       | 38.7279   | -0.0059 |
| 1 | 1 | 3 | 40.3410  | 40.3410       | 40.4114   | -0.0704 |
| 0 | 2 | 0 | 47.0780  | 47.0780       | 47.0527   | 0.0253  |
| 2 | 0 | 0 | 47.1850  | 47.1850       | 47.1741   | 0.0109  |
| 1 | 1 | 6 | 58.3270  | 58.3270       | 58.3443   | -0.0173 |
| 1 | 0 | 8 | 68.9630  | 68.9630       | 68.9536   | 0.0094  |

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0389

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0318

*Tableau 10. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  après un traitement sous  $O_2$  à  $920^\circ C$  suivi d'un refroidissement lent.*

CELREF V3 sont donnés dans les tableaux 9 et 10 pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  respectivement. Le degré d'orthorhombicité  $(b-a)/b$  reste constant (1.17 %) pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  malgré qu'il y a un changement dans les valeurs des paramètres cristallins  $a$  et  $b$ . La différence est enregistrée pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  où ce degré est passé de 0.93 % à 0.24 %. La structure de ce dernier échantillon est alors pseudo-tétragonale. De plus, les paramètres de maille  $c$  ont été réduits pour les deux échantillons. Leurs valeurs sont passées de 11.69 à 11.66 Å pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et de 11.67 à 11.64 Å pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ .

### III. 2. Composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$

#### III. 2. 1. Etude structurale

##### III. 2. 1. 1. DRX

Les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) des échantillons  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$  avec  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$  sont représentés sur la figure 30 [140]. En plus de la phase supraconductrice Bi-2212, on enregistre la présence de petites quantités de phases secondaires dans tous les échantillons. Ces phases sont Bi-2201 [141] et  $Bi_6Ca_4O_{13}$  [142] et elle sont représentées respectivement par les symboles  $\blacksquare$  et  $\bullet$ . Des raies additionnelles dues à la modulation de la structure Bi-2212 sont aussi identifiées sur la base des résultats de Onoda et al. [106] et elles sont représentées par le symbole \*. Cette modulation est beaucoup plus importante dans l'échantillon  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.4}$ . L'ajout du fluor en grande quantités favorise alors la modulation de structure des composés. Comme dans le cas des échantillons YBaCuO, aucune phase de fluorures telles que  $CaF_2$  ou  $SrF_2$  n'a été détectée sur les diagrammes.

Les affinements des paramètres de maille sont réalisés par le logiciel CELREF V3 dans la structure orthorhombique de groupe d'espace Amaa. Les indices de Miller  $hkl$  des raies correspondant à la phase supraconductrice sont représentés sur les diagrammes. Les résultats de ces affinements sont donnés sur les tableaux 11, 12 et 13 pour  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$  respectivement. Les valeurs calculées des paramètres cristallins sont en accord avec les résultats d'autres auteurs [98,106]. Le paramètre  $c$  a pour valeur 30.70 Å dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ . Cette valeur est réduite à 30.58 Å par ajout du fluor dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.2}$  et puis elle augmente pour donner

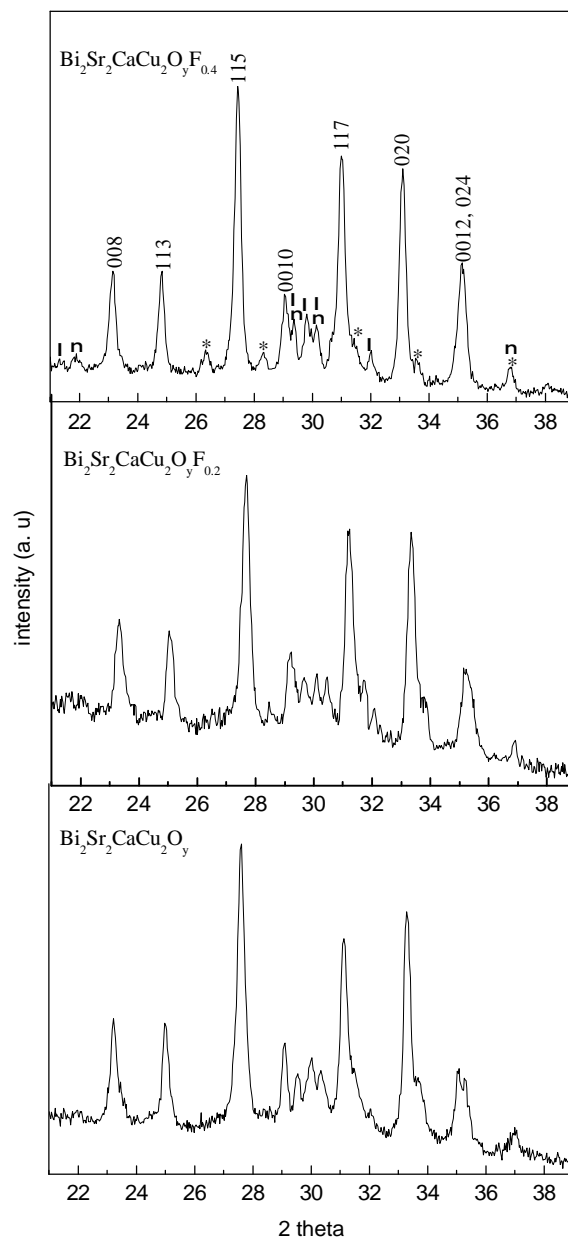


Figure 30. Diagrammes de DRX des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ).

30.74 Å pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.4}$ . Une augmentation de ce paramètre a été reportée par Bellingeri et al. [126] dans la phase Bi-2223 et ceci pour les fortes teneurs de

CELREF Version 3.

-----  
Final values : (Standard errors on 2nd line)  
-----

| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 0.000  | 1.54180 | 5.3729 | 5.3820 | 30.7047 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 887.874 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0015 | 0.0007 | 0.0024  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

| H | K | L  | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
|---|---|----|----------|---------------|-----------|---------|
| 0 | 0 | 8  | 23.1700  | 23.1700       | 23.1740   | -0.0040 |
| 1 | 1 | 3  | 24.9780  | 24.9780       | 24.9812   | -0.0032 |
| 1 | 1 | 5  | 27.5890  | 27.5890       | 27.5912   | -0.0022 |
| 0 | 0 | 10 | 29.0820  | 29.0820       | 29.0816   | 0.0004  |
| 1 | 1 | 7  | 31.1340  | 31.1340       | 31.1277   | 0.0063  |
| 0 | 2 | 0  | 33.2940  | 33.2940       | 33.2940   | 0.0000  |
| 0 | 0 | 12 | 35.0700  | 35.0700       | 35.0694   | 0.0006  |

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0042  
Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0032

*Tableau 11. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .*

CELREF Version 3.

-----  
Final values : (Standard errors on 2nd line)  
-----

| Zero   | Lambda  | a      | b      | c       | alpha | beta  | gamma | volume  |
|--------|---------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 0.000  | 1.54180 | 5.3638 | 5.3712 | 30.5826 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 881.084 |
| 0.0000 | 0.00000 | 0.0081 | 0.0036 | 0.0132  | 0.000 | 0.000 | 0.000 |         |

| H | K | L  | 2Th(obs) | 2Th_obs-shift | 2Th(Calc) | diff.   |
|---|---|----|----------|---------------|-----------|---------|
| 0 | 0 | 8  | 23.2690  | 23.2690       | 23.2678   | 0.0012  |
| 1 | 1 | 3  | 25.0370  | 25.0370       | 25.0347   | 0.0023  |
| 1 | 1 | 5  | 27.6870  | 27.6870       | 27.6599   | 0.0271  |
| 0 | 0 | 10 | 29.1900  | 29.1900       | 29.2002   | -0.0102 |
| 1 | 1 | 7  | 31.1830  | 31.1830       | 31.2160   | -0.0330 |
| 0 | 2 | 0  | 33.3630  | 33.3630       | 33.3630   | -0.0000 |
| 0 | 0 | 12 | 35.2280  | 35.2280       | 35.2139   | 0.0141  |

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0231  
Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0175

*Tableau 12. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.2}$ .*

CELREF Version 3.

```

-----
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero   Lambda    a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180   5.4162  5.4154  30.7417  90.00  90.00  90.00  901.677
0.0000 0.00000   0.0015  0.0016  0.0080  0.000  0.000  0.000

      H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
      0      0      8      23.1520    23.1520    23.1456    0.0064
      1      1      3      24.8300    24.8300    24.8195    0.0105
      1      1      5      27.4220    27.4220    27.4378   -0.0158
      0      0     10      29.0420    29.0420    29.0458   -0.0038
      1      1      7      30.9860    30.9860    30.9822    0.0038
      2      0      0      33.0780    33.0780    33.0777    0.0003
      0      2      4      35.1390    35.1390    35.1387    0.0003

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0103
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0078

```

*Tableau 13. Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.4}$ .*

fluor. Un calcul du degré d'orthorhombicité montre que celui-ci diminue en fonction du dopage comme dans le cas de YBaCuO. Il est de l'ordre de 0.16, 0.13 et 0.014 % pour  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$  respectivement. Le composé ayant  $x = 0.4$  présente une structure pseudo-tétraгонаle et le paramètre  $a$  est légèrement supérieur à  $b$ . Le degré d'orthorhombicité de cet échantillon a été alors calculé en considérant la variation relative de  $b$  par rapport à  $a$ . Un calcul de ce degré à partir des résultats d'affinement donnés dans la référence [126] pour la phase Bi-2223 donne 0.31 et 0.036% pour l'échantillon non dopé et fortement dopé respectivement. Ceci nous amène à conclure que les fortes concentrations de fluor diminuent de façon appréciable l'orthorhombicité des échantillons.

### III. 2. 1. 2. MEB et EDAX

La microstructure des différents échantillons est observée par microscope électronique à balayage. La figure 31 montre des photographies prises en électrons secondaires en utilisant le même grossissement ( $\times 2700$ ). Il est bien clair que les microstructures des composés avec  $x = 0$  et  $0.2$  sont similaires avec une taille moyenne des grain de  $5 \mu\text{m}$ . La différence est évidente pour le composé ayant  $x =$

0.4 où on voit la formation de plaquettes de différentes tailles et distribuées aléatoirement avec une meilleure connexion des grains. Ces plaquettes sont caractéristiques des phases à base de bismuth et elles se sont sûrement formées lors d'une fusion partielle du composé à 855°C [143]. Après l'élaboration et contrairement aux deux autres échantillons, ce composé était collé au creuset d'alumine. Les forts dopage au fluor diminuent donc la température de fusion de la phase Bi-2212. L'insertion du fluor dans les grains des échantillons dopés a été confirmée par analyse qualitative EDAX. Un spectre pris sur un grain de

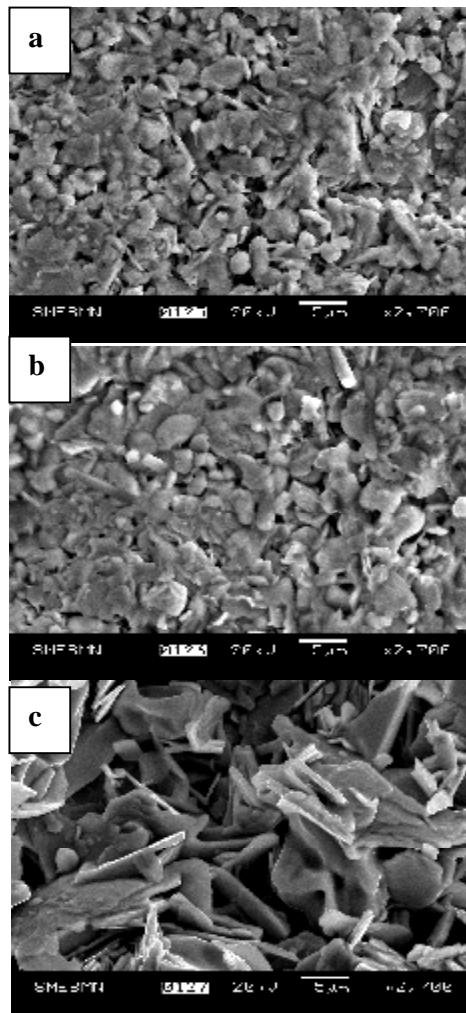


Figure 31. Photographies de MEB des composés  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$ ,  $x=0$  (a),  $0.2$  (b) et  $x=0.4$  (c).

*Figure 32. Spectre EDAX d'un grain de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.2}$ .*

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.2}$  est représenté sur la figure 32 où on voit le pic caractéristique du fluor. Une mesure de la densité des échantillons a donné 5.24, 5.06 et 5.05  $\text{g/cm}^3$  pour  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$  respectivement.

### **III. 2. 2. Propriétés magnétiques**

#### **III. 2. 2. 1. Courbes d'aimantation $M(T)$ et $M(H)$**

Les courbes donnant la variation de l'aimantation DC en fonction de la température des différents échantillons sont données sur la figure 33 [140]. Elles ont été enregistrées en mode ZFC sous un champ de 100 G perpendiculaire aux surfaces des pastilles. La température critique de transition supraconductrice  $T_c$  est estimée aux points de perte du signal diamagnétique (voir l'insertion). Elle est constante pour tous les échantillons et elle est de l'ordre de 70 K. Cette valeur est légèrement inférieure à celles reportées dans la littérature (80 K). La différence est due au refroidissement lent utilisé après le dernier frittage qui a favorisé la fixation de l'oxygène dans les échantillons [103,107,108]. Le non changement de la  $T_c$  en fonction du dopage au fluor nous pousse à conclure que la substitution ne s'effectue pas dans les plans  $\text{CuO}_2$  des composés. Le fluor pourra substituer sur les sites



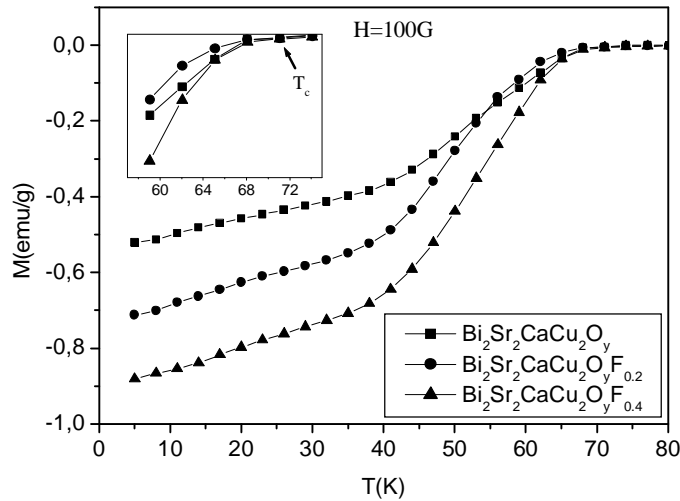


Figure 33. Courbes d'aimantation en fonction de la température des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$ .

d'oxygène dans les plans BiO comme il a été montré par Bellingeri et al. [125] dans Bi-2223 à partir des mesures de diffraction de neutrons. Contrairement aux échantillons YBaCuO, le signal Meissner et donc le volume supraconducteur effectif des échantillons augmente en fonction du dopage aux basses températures. Ce résultat n'a pas été observé dans la phase Bi-2223 dopée à basses températures [126].

L'augmentation de ce volume peut se voir aussi sur la figure 34 à partir de la variation de l'aimantation à 5 K en fonction du champ magnétique. L'augmentation de la pente de la courbe  $M(H)$  confirme ce résultat. Les lignes continues correspondent à l'extrapolation linéaire des courbes de premières aimantations pour chaque échantillon. Le champ critique  $H_c^g$  en lequel la pente de  $M(H)$  dévie de la linéarité est relié à la pénétration des lignes de flux à l'intérieur des grains. Il a été mesuré pour la première fois dans les cuprates par Senoussi et al. [144] et il a été de l'ordre de 300 G à 4 K dans les céramiques de  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . Les flèches montrent la position de ce champ qui est de l'ordre de 390 G pour  $x = 0$  et 0.2, et 410 G pour  $x = 0.4$ . Dans l'intervalle où le champ est inférieur à  $H_c^g$ , les aimantations mesurées présentent 23.8, 26.4 et 29.4 % du diamagnétisme parfait pour  $x = 0, 0.2$  et 0.4 respectivement.

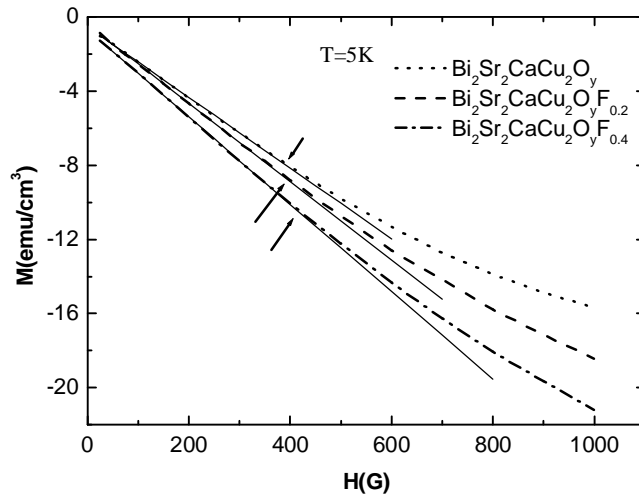


Figure 34. Courbes de première aimantation des échantillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  à 5 K.

Si nous revenons à la figure 33, il est bien clair que  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.4}$  présente la meilleure transition parmi les échantillons. Il doit avoir alors des grains plus homogènes et mieux connectés. Pour confirmer ceci, des mesures de susceptibilité AC (alternatif current) ont été réalisées et elles sont représentées sur la figure 35. Elles ont été enregistrées sous un champ magnétique  $H_{ac}$  de 1 G et une

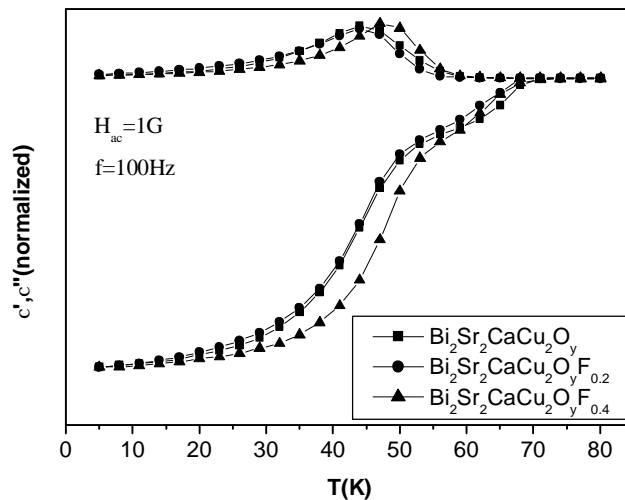


Figure 35. Susceptibilités AC des échantillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  mesurées sous  $H_{ac}=1$  G et  $f=100$  Hz.

fréquence de 100 Hz. Puisque la correction de champ démagnétisant doit donner  $\chi' = -1$  pour les plus basses températures, les susceptibilités sont normalisées par rapport à  $|\chi'|$  à 5 K pour chaque échantillon. La partie réelle de la susceptibilité  $\chi'$  sature à basses températures et présente deux transitions distinctes. En diminuant la température, ces transitions correspondent respectivement à l'écrantage des lignes de flux magnétique à partir des grains et des joints de grains. La partie imaginaire  $\chi''$  ne présente qu'un seul pic qui est relié à la densité de courant critique intergranulaire des échantillons. L'absence du pic intragranulaire près de  $T_c$  s'explique par la faible valeur du champ magnétique (1 G) utilisé qui ne peut pas pénétrer à l'intérieur des grains [145,146]. Le pic intergranulaire est observé à la température  $T_p = 44$  K pour les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.2}$ . Il est décalé d'environ 4 K vers les hautes températures pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.4}$ . Puisque les échantillons ont relativement la même densité et la même température critique de transition  $T_c$ , ce décalage peut s'expliquer par une amélioration de la connexion des grains ou par une réduction de la densité des 'weak links' à travers cet échantillon [146,147]. Ce résultat confirme bien ceux déjà présentés pour la microscopie électronique à balayage (figure 31) pour cet échantillon où on a enregistré un changement dans sa microstructure.

On a mentionné plus haut que les échantillons présentent une  $T_c$  relativement faibles par rapport à celles obtenues habituellement pour cette phase et on a relié la cause au refroidissement lent utilisé après le dernier frittage qui a favorisé la fixation de l'oxygène. Pour justifier cette interprétation, les échantillons ont été portés à un traitement supplémentaire à 600°C pendant 10 heures sous flux d'argon suivi d'un refroidissement de 150°C/h. Les nouvelles courbes d'aimantations sont représentées par les symboles vides sur la figure 36. Le traitement thermique fait passer la température critique de transition  $T_c$  de 70 K à 83 K, résultat qui ne peut s'expliquer que par une diminution de la stœchiométrie de l'oxygène dans les échantillons [103,107,108]. A très basses températures, cette augmentation de la  $T_c$  est accompagnée d'une légère diminution du volume supraconducteur pour l'échantillon ayant  $x = 0$  et 0.2 alors qu'elle est plus importante pour celui avec  $x = 0.4$ . Le même résultat a été obtenu par d'autres auteurs [100,104] sur la phase pure Bi-2212.

Contrairement à ce qu'on a observé juste après l'élaboration, les échantillons dopés présentent le même volume supraconducteur après ce traitement mais toujours supérieur à celui du composé non dopé.

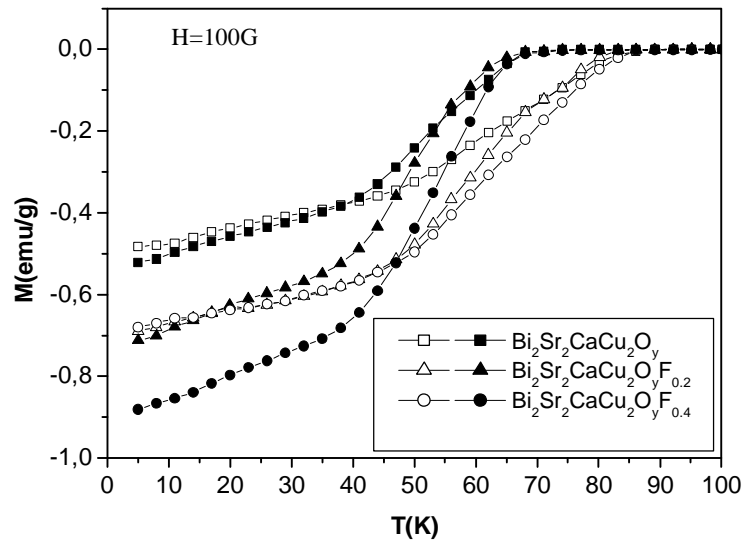


Figure 36. Courbes d'aimantation des échantillons avant (symboles pleins) et après un traitement sous flux d'argon (symboles vides).

### III. 2. 2. 2. Cycles d'hystérésis et densités de courant critique

Les figures 37 et 38 montrent les cycles d'hystérésis observés à 5 K et 50 K échantillons sous des champs magnétiques atteignant 30 et 1 kG respectivement [140]. Pour la température 5 K et si on néglige le pic à bas champ, le cycle d'hystérésis est semblable à celui du modèle de Bean [11]. Ceci n'est pas le cas pour les hautes températures (50 K) où il tend à se refermer près de la  $T_c$ . A cette température, le pic à bas champ devient aussi plus large. L'aimantation irréversible  $M_{irr}$  augmente pour les échantillons dopés au fluor pour les deux températures, résultat qui peut s'expliquer par l'introduction de nouveaux centres d'ancrage des vortex à l'intérieur des grains. A 50 K et aux hautes valeurs du champ, le cycle de l'échantillon non dopé est pratiquement fermé ce qui n'est plus le cas pour les dopés. Ceci peut se voir à partir des courbes de variation de la densité de courant critique  $J_c$  qui est proportionnelle à  $M_{irr}$ . Pour une valeur du rayon des grains de 5  $\mu\text{m}$ , la

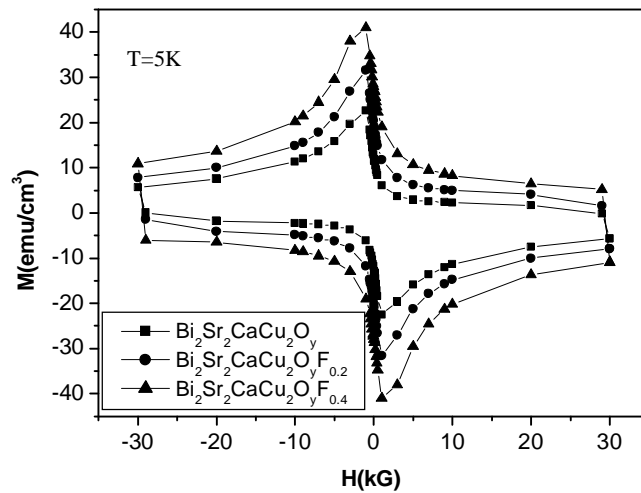


Figure 37. Cycles d'hystérésis des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  à 5 K.

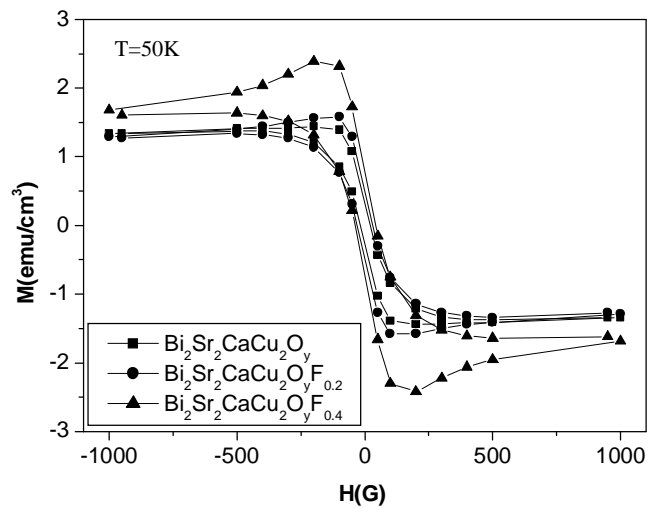


Figure 37. Cycles d'hystérésis des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  à 50 K.

variation de  $J_c$  en fonction du champ magnétique appliquée est donnée sur les figures 38 et 39 pour  $T = 5\text{ K}$  et  $50\text{ K}$  respectivement. A  $5\text{ K}$ , elle a été calculée pour les valeurs de champ supérieures à celle où le pic est observé. Dans les deux cas et contrairement aux échantillons  $\text{YBaCuO}$ , la densité de courant critique augmente en fonction du dopage au fluor. Ce résultat est similaire à celui obtenu sur la phase  $\text{Tl-1223}$  [124]. La dégradation de  $J_c$  en fonction du champ magnétique est plus brutale à  $50\text{ K}$  qu'à  $5\text{ K}$  et plus particulièrement pour les composés avec  $x = 0$  et  $0.2$ . Ceci est relié à la forme des cycles d'hystérésis à cette température pour ces deux composés. Les valeurs calculées pour un champ appliqué de  $1\text{ kG}$  sont résumés dans le tableau 14. A  $T = 50\text{ K}$ ,  $J_c$  disparaît dans l'échantillon non dopé alors qu'elle persiste dans ceux dopés. La disparition de  $J_c$  dans ce composé non dopé doit être accompagnée par une réduction de la ligne d'irréversibilité  $H_{\text{irr}}$  à partir de laquelle l'aimantation devient réversible. Les points éloignés pris lors de la mesure ne nous ont pas permis de situer cette ligne avec précision.

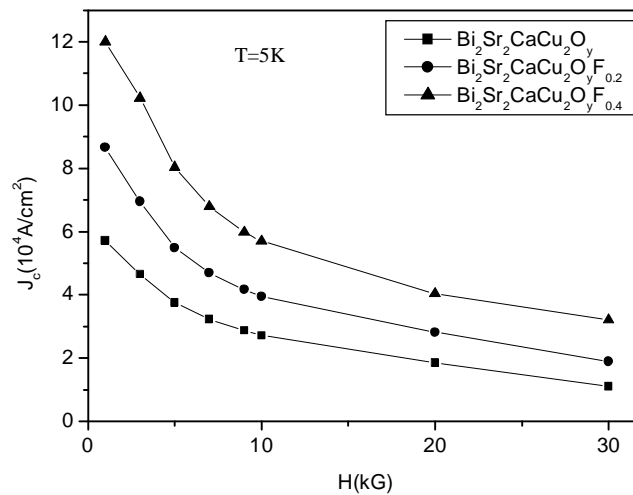


Figure 38. Densités de courant critique des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  à  $5\text{ K}$ .

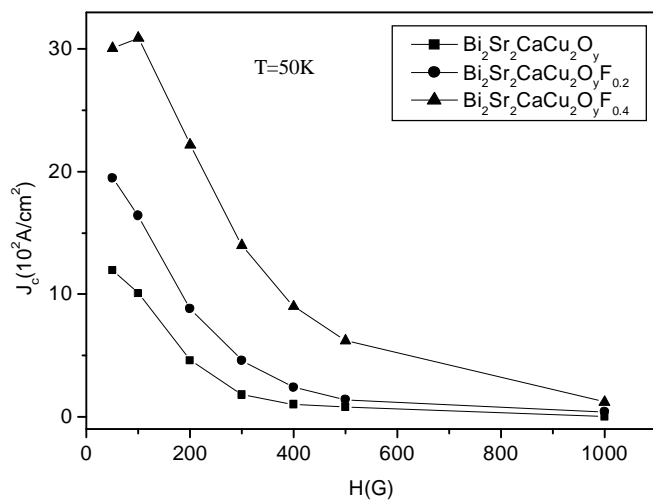


Figure 39. Densités de courant critique des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  à 50 K.

| $J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$ à $H=1 \text{ kG}$                |                   |                  |
|---|-------------------|------------------|
| Echantillon   | 5 K               | 50 K             |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$               | $5.71 \cdot 10^4$ | 0                |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.2}$ | $8.66 \cdot 10^4$ | 40               |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_{0.4}$ | $1.2 \cdot 10^5$  | $1.2 \cdot 10^2$ |

Tableau 14. Densités de courant critique des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_x$  à  $H = 1 \text{ kG}$ .

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé deux matériaux supraconducteurs à haute température critique  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$  (Y-123) et  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  (Bi-2212) sous forme de céramiques. Pour les deux familles, nous avons présenté l'effet de la substitution de l'oxygène par le fluor sur leurs propriétés structurales, électriques et magnétiques.

Les phases étudiées sont élaborées par la réaction à l'état solide à partir d'oxydes et de carbonates qui sont  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $BaCO_3$  et  $CaCO_3$  pour les composés Y-123 et  $Bi_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $SrCO_3$  et  $CaCO_3$  pour Bi-2212. Pour la substitution, la source de fluor utilisée dans les deux cas est le fluorure de calcium  $CaF_2$ .

### Composés $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_x$ :

Le co-dopage du système Y-123 par le calcium et par le fluor diminue la stœchiométrie  $y = (7-\delta)$  de l'oxygène et le degré d'orthorhombicité dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$ , résultat déjà obtenu par d'autres chercheurs dans  $YBa_2Cu_3O_y$  dopée au calcium. L'ajout du fluor accroît cette diminution dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . L'incorporation des atomes dopants dans les grains des composés est confirmée par analyse qualitative de dispersion d'énergie des rayons X (EDAX). Un rétrécissement du paramètre de maille  $c$  quand le taux de dopage augmente est aussi observé.

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que l'ajout du fluor n'affecte pas la granulométrie des échantillons qui présentent la même porosité. La taille moyenne des grains est de  $5 \mu m$ .

Les températures critiques de transition supraconductrices  $T_c$  déduites des mesures de variation de l'aimantation en fonction de la température sont de 80 K et 76 K pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  respectivement. Pour une même stœchiométrie d'oxygène, ces valeurs sont nettement supérieures à celles mesurées dans les échantillons non dopés de  $YBa_2Cu_3O_y$  alors qu'elles sont proches de celles obtenues sur les composés  $Y_{0.89}Ca_{0.11}Ba_2Cu_3O_y$ .

L'ajout du fluor diminue le volume supraconducteur effectif mesuré par effet Meissner et provoque une inhomogénéité de la stœchiométrie d'oxygène à travers les échantillons. Une analyse des courbes d'aimantation FC et ZFC montre que les liens



faibles (weak-links) au niveau des joints de grains du composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  sont plus liés que ceux de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ .

Un traitement supplémentaire des échantillons à 920°C pendant 24 heures sous flux d'oxygène diminue le volume supraconducteur de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et rend plus homogène la distribution de la stœchiométrie de l'oxygène à travers les grains de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ .

Un enregistrement des cycles d'hystérésis à 5 k montre que l'ajout du fluor diminue l'aimantation irréversible, ceci est la conséquence d'un mauvais ancrage des vortex dans les échantillons. La densité de courant critique  $J_c$  déduite par application du modèle de l'état critique de Bean, suit la même variation. Par exemple, à  $H = 10$  kG, l'addition du fluor diminue  $J_c$  d'un facteur de 3.5 et réduit sa dépendance en fonction du champ magnétique appliqué au delà du pic caractéristique de ces composés.

La variation linéaire de la résistivité  $\rho$  en fonction de la température dans l'état normal pour  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  atteste que cet échantillon est dopé optimum en porteurs de charges (caractère métallique). L'ajout du fluor provoque une diminution de la densité de porteurs de charges dans les plans  $CuO_2$  de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  visible par un changement dans la pente  $d\rho/dT$ . Ceci conduit à l'ouverture du pseudo-gap dans l'état normal, caractéristique des composés sous-dopés. La température caractéristique  $T^*$  de ce pseudo-gap est estimée à 187 K pour cet échantillon.

Un traitement thermique des échantillons sous air à 450°C suivi d'une trempe à l'air modifie l'allure des courbes de résistivité. Dans l'état normal, les courbes  $\rho(T)$  présentent deux comportements. En diminuant la température, on a un état semiconducteur ( $d\rho/dT < 0$ ) et puis un autre métallique ( $d\rho/dT > 0$ ) avant de passer vers l'état supraconducteur. Ce résultat original n'a jamais été observé dans les supraconducteurs à hautes température critique. Le maximum observé dans la variation de  $\rho(T)$  ne semble pas être relié à l'ouverture du pseudo-gap supraconducteur.

Un traitement thermique supplémentaire à 920°C sous flux d'oxygène suivi d'un refroidissement lent provoque un recuit des échantillons et les courbes de résistivité deviennent sensiblement identiques à celles observées initialement. Le

composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  est de nouveau dopé optimum en porteurs de charges alors que  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ , qui devient pseudo-tétragonal, est plus sous-dopé. La température  $T^*$  caractéristique de l'ouverture du pseudogap se trouve alors décalée à 222 K. Une diminution des valeurs des paramètres cristallins  $c$  des deux échantillons est aussi observée.

### **Composés $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_x$ :**

Comme dans le cas de Y-123, le dopage au fluor de la phase Bi-2212 diminue le degré d'orthorhombicité des échantillons. Ce résultat a été observé sur la phase Bi-2223 dopée au fluor à basses températures. Les échantillons  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$   $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.2}$  présentent la même microstructure avec une taille moyenne des grains de 5  $\mu m$ . Lorsqu'on accroît la quantité de fluor, des plaquettes bien connectées et distribuées aléatoirement se forment dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.4}$ . Ces plaquettes peuvent être la conséquence d'une réduction de la température de fusion de la phase Bi-2212. L'incorporation du fluor dans les grains des échantillons dopés est aussi confirmée par analyse qualitative EDAX.

Les mesures d'aimantation ZFC en fonction de la température montrent que la température critique de transition supraconductrice  $T_c$  ne change pas en fonction de la teneur  $x$  du fluor et elle est de l'ordre de 70 K. Le dopage ne semble pas affecter les plans  $CuO_2$  des phases. Il peut substituer à l'oxygène dans les plans  $BiO$  comme il a été observé par les mesures de diffraction des neutrons sur la phase dopée Bi-2223.

Contrairement aux échantillons  $YBaCuO$ , le volume supraconducteur effectif des échantillons augmente en fonction de la teneur  $x$  du fluor. Ce résultat est confirmé par les mesures des courbes de première aimantation à 5 K. les échantillons présentent 23.8, 26.4 et 29.4 % du diamagnétisme parfait pour  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$  respectivement.

Les mesures de la susceptibilité AC en fonction de la température montrent que le pic intergranulaire de la partie imaginaire apparaît à la même température de 44 K pour les composés ayant  $x = 0$  et  $0.2$ . Ce pic est décalé d'environ 4 K vers les hautes températures pour  $x = 0.4$ . Ce dernier échantillon présente alors une meilleure

connectivité des grains ou une densité de 'weak-links' plus réduite. Ce résultat confirme ceux obtenus par la microscopie électronique à balayage.

Un traitement supplémentaire des échantillons sous flux d'argon à 600°C pendant 10 heures fait passer la  $T_c$  des échantillons de 70 K à 83 K. Cette augmentation est la conséquence d'une réduction de la stœchiométrie de l'oxygène dans les échantillons. A très basses températures, une légère diminution du volume supraconducteur est enregistrée dans les composés ayant  $x = 0$  et 0.2. Celle ci est plus importante pour celui avec  $x = 0.4$ . Cependant les phases dopées présentent toujours le plus grand volume supraconducteur que celles non dopées.

Les cycles d'hystérésis enregistrés à 5 K et 50 k indiquent une augmentation de l'aimantation irréversible des échantillons en fonction du dopage au fluor. Ceci est le résultat de l'introduction de nouveaux centres d'ancrages à l'intérieur des grains. La densité de courant critique  $J_c$  obtenue à partir de ces cycles suit la même évolution. A  $T = 50$  K et pour une valeur de champ magnétique appliqué de 1 kG,  $J_c$  disparaît pour l'échantillon non dopé alors qu'elle persiste dans ceux dopés.

En perspective et pour la phase YBaCuO, il sera très intéressant d'élaborer des composés à différents taux de fluor et les porter à différents traitements thermiques en vue de maintenir constantes la stœchiométrie d'oxygène et l'orthorhombicité des échantillons. Ainsi, on pourra étudier et voir l'effet du dopage au fluor sur les propriétés supraconductrices indépendamment de ces deux paramètres. Le même travail pourra aussi être effectué sur un composé iso-structural à l'YBaCuO comme LaBaCaCuO qui présente une structure tétragonale.

Pour la phase à base de bismuth, il sera intéressant de confirmer les résultats obtenus en considérant la phase Bi-2201 (sans calcium). La difficulté d'obtention de la phase Bi-2223 avec une bonne pureté par la réaction à l'état solide fait de celle ci un mauvais candidat pour un tel travail.

## Références

- [1] C. Kittel, " Physique de l'état solide ", Ed. Dunod, 5<sup>ème</sup> Edition, p. 356 (1983).
- [2] M. Brousseau, " physique du solide ", Ed. Masson, Paris, p. 320 (1992).
- [3] O. L. Ginsburg, L. D. Landau, Zn. Eksperim. Teor. Fiz. 20, p. 1064 (1950).
- [4] P. G. de Gennes, " superconductivity of metals and alloys ", Ed. W. A. Benjamin, Inc, p. 48 (1966).
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schriffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [6] J. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- [7] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 405.
- [8] Z. J. Huang et al. Physica C 217 (1993) 1.
- [9] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukotomi, T. Asano, Jap. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- [10] Z. Z. Heng, W. Kiehl, J. Bennett, A. El Ali, D. Marsh, G. D Mooney, F. Arammash, J. Smith, D. Viar, A. M. Hermann, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1738.
- [11] C. P. Bean, Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 31.
- [12] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Ushida, Y. Tokura, Phys. Rev. B 40 (1989) 2254.
- [13] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower, Physica C 176 (1991) 95.
- [14] A. Aharony, R. J. Birgeneau, A. Coniglio, M. A. Kastner, H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1330.
- [15] H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1700.
- [16] H. Ding, T. Yokota, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, J. Giapinzakis, Nature 382 (1996) 51.
- [17] A. G. Loeser, Z. X.. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik, Science 273 (1996) 325.
- [18] J.R. Harris, P. J. white, Z. X.. Shen, H. Ikeda, R. Yoshizaki, H. Eisaki, S. Ushida, W. D. Si, J. W. Xiong, Z. X. Zhao, D. S. Dessau, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 143.

- [19] H. Ding, M. R. Norman, T. Yokota, T. Takeuchi, M. Randeria, J. C. Campuzano, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 2629.
- [20] J. W. Loram, K. A. Mirza, K. A. Cooper, J. L. Tallon, Physica C 282-287 (1997) 1507.
- [21] C. Renner, B. Revaz, Y. Y. Genoud, K. Kadowaki, O. Fisher, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 149.
- [22] N. Miyakawa, P. Guptasarma, J. F. Zasadzinski, D. G. Hinks, K. E. Gray, Phys. Rev. Lett. 78(1997) 157.
- [23] V. M. Krasnov, A. E. Kovalev, A. Yurgens, D. Winkler, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2657.
- [24] T. Ekino, S. Hashimoto, T. Takasaki, H. Fujii, Phys. Rev. B 64 (2001) 92510.
- [25] A. V. Puchkov, D. N. Basov, T. Timusk, J. Phys.: Cond. Matter 8 (1996) 10049.
- [26] A. V. Puchkov, P. Fournier, D. N. Basov, T. Timusk, A. Kapitulnik, N. N. Kolesnikov, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3212.
- [27] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1645.
- [28] F. Slakey, M. V. Klein, J. P. Rice, D. Ginsburg, Phys. Rev. B 42 (1990) 2643.
- [29] R. Nemetschek, M. Opel, C. Hoffman, P. F. Müller, R. Hackl, H. Berger, L. Forro, A. Erb, E. Walker, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4837.
- [30] K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, S. Ushida, Phys. Rev. B 50 (1994) 6534.
- [31] S. H. Naqib, J. R. Cooper, J. L. Tallon, C. Panagopoulos, Physica C 387 (2003) 365.
- [32] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, J. R. Cooper, I. R. Fisher, J. D. Johnson, M. P. Staines, C. Bernhard, Physica Status Solidi (b) 215 (1999) 531.
- [33] V. N. Zverev, D. V. Shovkun, Physica C 391 (2003) 315.
- [34] L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, G. Blatter, C. H. Mielke, M. Li, M. P. Maley, P. H. Kes, Physica C 387 (2003) 169.
- [35] A. Poddar, B. Bandyopadhyay, B. Chattopadhyay, Physica C 390 (2003) 120.
- [36] M. R. Mohammadzadeh, M. Akhavan, Physica B 336 (2003) 410.
- [37] B. Bandyopadhyay, A. Poddar, J. All. Comp. 326 (2001) 137.

- [38] C. C. Lam, S. H. Li, K. K. Yau, H. S. Lam, Y. S. Chen, E. C. L. Fu, L. J. Shen, *Physica C* 341-348 (2000) 225.
- [39] L. J. Chen, C. C. Lam, V. Anand, S. H. Li, X. Jin, *Physica C* 341-348 (2000) 929.
- [40] S. Kumar, A. K., T. Itoh, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Physica C* 349 (2001) 83.
- [41] X. S. Wu, W. S. Tan, Y. M. Xu, E. M. Zhang, J. Du, A. Hu, S. S. Jiang, J. Gao, *Physica C* 398 (2003) 131.
- [42] Z. Konstantinovic, Z. Z. Li, H. Raffy, *Physica B* 259-261 (1999) 567.
- [43] B. Wuyts, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 6115.
- [44] Y. Abe, K. Segawa, Y. Ando, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 15055.
- [45] T. Ito, K. Takenaka, S. Ushida, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3995.
- [46] S. D. Obertelli, J. R. Cooper, J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 14928.
- [47] A. Yamamoto, K. Minami, W. Z. Hu, A. Miyakita, M. Izumi, S. Tajima, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104505.
- [48] V. Emery, S. A. Kivelson, *Nature* 374 (1995) 434.
- [49] I. Ussishkin, S. L. Sondhi, D. A. Huse, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 287001.
- [50] A. V. Chubukov, D. Pines, B. P. Stojkovic, *J. Phys.: Cond. Matter*, 8 (1996) 10017.
- [51] J. Corson, R. Mallozzi, J. Orenstein, J. N. Eckstein, I. Bosovic, *Nature* 398 (1999) 221.
- [52] Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, S. Ushida, *Nature* 406 (2000) 486.
- [53] Y. Dagan, A. Kohen, G. Deutsher, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7012.
- [54] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2794.
- [55] M. Gurvitch, A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1337.
- [56] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 846.
- [57] M. K. Yu, J. P. Franck, *Physica C* 232 (1994) 269.
- [58] K. Levin, J. H. Kim, J. P. Lu, Q. Si, *Physica C* 175 (1991) 449.
- [59] P. C. Pattnaik, C. L. Kane, D. M. Newns, C. C. Tsuei, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 5714.
- [60] A. Ben Ali, S. Charfi-Kaddour, R. Louati, R. Bennaceur, M. Héritier, *Physica C* 282-287 (1997) 1801.

- [61] C. M. Varma, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14554.
- [62] E. Abrahams, *J. Phys. I France* 6 (1996) 2191.
- [63] P. W. Anderson, *Science* 235 (1987) 1196.
- [64] G. Baskaran, Z. Zou, P. W. Anderson, *Solid State Commun.* 63 (1987) 973.
- [65] S. A. Kivelson, D. S. Rokhsar, J. P. Sethna, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 8865
- [66] A. D. Arulsamy, P. C. Ong, M. T. Ong, *Physica B* 325 (2003) 164.
- [67] A. Ouzmard, J. A. Rentschier, J. C. H. Spence, M. O'keeffe, R. J. Graham, D. W. Johnson. Jr, W. W. Rhodes, *Nature* 327 (1987) 308.
- [68] T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava, S. M. Zahurak, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7137.
- [69] W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Mose, A. K. Soper, P. Day, J. D. Jorgensen, D. J. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Nature* 327 (1987) 310.
- [70] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, *Nature* 329 (1987) 423.
- [71] M. Aubin, R. Gagnon, *Sol. Stat. Commu.* 68 (1988) 271.
- [72] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. R. Kwok, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 1863.
- [73] R. J. Cava, A. W. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, Jr. W. F. Peck, Jr. L. W. Rupp, *Physica C* 165 (1990) 419.
- [74] C. Namnung, J. T. S. Irvine, A. R. West, *Physica C* 168 (1990) 345.
- [75] R. P. Gupta, M. Gupta, *Physica C* 171 (1990) 465.
- [76] S. I. Schlachter, W. H. Fietz, K. Grube, Th. Wolf, B. Obst, P. Schweiss, M. Kläser, *Physica C* 328 (1999) 1.
- [77] S. Kumar A. K., T. Itoh, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Physica C* 349 (2001) 83.
- [78] A. Ulug, B. Ulug, *Mat. Chem. Phys.* 76 (2002) 299.
- [79] X. S. Wu, W. S. Tan, Y. M. Xu, E. M. Zhang, J. Du, A. Hu, S. S. Jiang, J. Gao, *Physica C* 398 (2003) 131.
- [80] E. K. Nazarova, A. J. Zaleski, A. L. Zahariev, A. K. Stoyanova-Ivanova, K. N. Zalamova, *Physica C* 403 (2004) 283.
- [81] C. W. Chang, J. G. Lin, C. Y. Chang, R. S. Liu, C. Y. Huang, *Chin. J. Phys.* 36 (1998) 360.

- [82] C. L. Chang, C. L. Dong, S. Y. Liu, *J. Electron spectroscopy*, 114-116 (2001) 689.
- [83] W. H. Tang, J. Gao, *Physica C* 315 (1999) 59.
- [84] T. Harada, K. Yoshida, *Physica C* 387 (2003) 411.
- [85] Z. Tomkowicz, P. Lunkenheimer, G. Knebel, M. Balanda, A. W. Pacyna, A. J. Zaleski, *Physica C* 331 (2000) 45.
- [86] T. Harada, K. Yoshida, *Physica C* 391 (2003) 1.
- [87] X. S. Wu, J. Gao, *Physica C* 315 (1999) 215.
- [88] N. S. Kini, A. M. Umarji, *Physica C* 349 (2001) 257.
- [89] K. Rogacki, B. Dabrowski, O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, *Physica C* 284-288 (2000) 889.
- [90] S. K. Nikogosyan, A. A. Sahakyan, H. N. Yeritsyan, V. A. Grigoryan, E. G. Zargaryan, A. G. Sarkissyan, *Physica C* 284-288 (2000) 65.
- [91] T. Kluge, G. Jakob, M. Speckmann, H. Adrian, *Physica C* 282-287 (1997) 669.
- [92] S. Cao, P. Li, G. Gao, J. Zhang, *Physica C* 388-289 (2003) 383.
- [93] H. Harashina, K. Kodama, M. Kanada, M. Sato, K. Kakurai, M. Nishi, *Physica C* 284-288 (2000) 667.
- [94] R. Singh, R. Lal, U. C. Upreti, D. K. Suri, A. V. Narlikar, V. P.S. Awana, J. Albino Aguiar, M. Shahabuddin, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 1216.
- [95] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa, K. Kato, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L365.
- [96] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. S. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science* 239 (1988) 1015.
- [97] Y. Bando, T. Kijima, Y. Kitami, J. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L358.
- [98] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono, T. B. Williams, M. Hirabayashi, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L587.
- [99] D. G. Xenikos, P. Strobel, *Physica C* 248 (1995) 343.
- [100] F. Jean, G. Collin, M. Andrieux, N. Blanchard, J. F. Marucco, *Physica C* 339 (2000) 269.
- [101] D. M. Pooke, G. V. M. Williams, *Physica C* 354 (2001) 396.



- [102] M. Babei pour, D. K. Ross, P. A. Gorgiev, B. Khoshnevisan, A. Yazdani, *Physica C* 391 (2003) 289.
- [103] E. Natividad, L. A. Angurel, J. M. Andrés, M. C. Mayoral, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 308.
- [104] G. K. Padam, S. N. Ekbote, D. K. Suri, B. Gogia, K. B. Ravat, B. K. Das, *Physica C* 277 (1997) 43.
- [105] Y. Gao, "Modulated structures of bisbuth-based superconductors", *Materials Science Forum*, Trans. Tech. Publications, Suisse, Vol. 100 & 101 p. 273 (1992).
- [106] M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muramachi, S. Takekawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L833.
- [107] G. K. Padam, S. N. Ekbote, D. K. Suri, B. Gogia, K. B. Ravat, , B. K. Das, *Physica C* 277 (1997) 43.
- [108] F. Jean, G. Collin, M. Andrieux, N. Blanchard, A. Forget, S. Rousseau, J. F. Marucco, *Physica C* 384 (2003) 345.
- [109] A. L. Crossley, Y. H. Li, A. D. Caplin, J. L. MacManus-Driscoll, *Physica C* 314 (1999) 12.
- [110] R. S. Liu, S. C. Chang, R. Gundakaram, J. M. Chen, L. Y. Jang, L. Woodall, M. Geraads, *Physica C* 364-365 (2001) 567.
- [111] Y. Li, S. Kaviraj, A. Berenov, G. K. Perkins, J. Driscoll, A. D. Caplin, G. H. Cao, Q. Z. Ma, B. Wang, L; Wei, Z. X. Zhao, *Physica C* 355 (2001) 51.
- [112] A. Matsumoto, H. Kumakura, K. Togano, *Physica C* 319 (1999) 34.
- [113] N. Musolino, S. Bals, G. Van Tendeloo, N. Clayton, E. Walker, R. Flükiger, *Physica C* 399 (2003) 1.
- [114] T. W. Li, R. J. Drost, P. H. Kes, C. Traeholt, H. W. Zandbergen, N. T. Hien, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, *Physica C* 274 (1997) 197.
- [115] G. Ilonca, T. R. Yang, A. V. Pop, G. Stiufiuc, R. Stiufiuc, C. Lung, *Physica C* 388-389 (2003) 425.
- [116] W. Wei, J. Schwartz, K. C. Goretta, U. Balachandran, A. Bhargava, *Physica C* 298 (1998) 279.
- [117] K. Yorimasa, M. Uehara, T. Kuramoto, H. Inoue, Y. Kimishima, *Physica C* 392-396 (2003) 306.
- [118] H. Jin, J. Kötzler, *Physica C* 325 (1999) 153.

- [119] D. Prabhakaran, C. Subramanian, *Physica C* 291 (1997) 73.
- [120] T. I. Hsu, Y. Y. Hsu, Y. H. Toh, J. U. Lin, H. C. Ku, *Physica C* 282-287 (1997) 1329.
- [121] G. Villard, D. Pelloquin, A. Maignan, A. Wahl, *Physica C* 278 (1997) 11.
- [122] R. V. Shpanchenko, M. G. Rozova, A. M. Abakumov, E. I. Ardashnikova, M. L. Kovba, S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, *Physica C* 280 (1997) 272.
- [123] A. M. Abakumov, M. G. Rozova, R. V. Shpanchenko, M. L. Kovba, S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, E. M. Kopnin, J. Karpinski, *Physica C* 301 (1998) 155.
- [124] N. M. Hamdan, Kh. A. Ziq, A. S. Al-Harhi, *Physica C* 314 (1999) 125.
- [125] N. M. Hamdan, P. V. P. S. S. Sastry, J. Schwartz, *Physica C* 341-348 (2000) 513.
- [126] E. Bellingeri, G. Grasso, R. E. Gladyshevskii, M. Dhallé, R. Flükiger, *Physica C* 329 (2000) 267.
- [127] A. Amira, F. Kazoula, R. Harièche, A. Bouabellou, M. F. Mosbah, A. Boulouf, *Rev. Sci. Tech.* 9 (1998) 9.
- [128] A. Amira, Thèse de Magister en Physique du Solide, Université de Constantine, 1996.
- [129] U. D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Cryst.* A43 (1987) 125.
- [130] D. G. Harris, T. A. Hewston, *J. Sol. Stat. Chem.* 69 (1987) 182.
- [131] G. Leising, "Experimental Workshop on High Temperature Superconductors", 30 Mars-14 Avril 1987, Trieste, Italie.
- [132] K. Oka, T. Iri, *Jap. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L2689.
- [133] N. J. Calos, J. S. Forrester, G. B. Schaffer, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 273.
- [134] V. P. S. Awana, S. K. Malik, W. B. Yelon, *Physica C* 262 (1996) 272.
- [135] A. Amira, M. -F. Mosbah, A. Leblanc, P. Molinié, B. Corraze, *J. Mag. Mag. Mat.* 272-276 (2004) e179.
- [136] P. Muné, E. Govea-Alcaide, R. F. Jardim, *Physica C* 384 (2003) 491.
- [137] S. Senoussi, *Journal de Physique III* 2 (1992) 1041.

- [138] J. Vanaken, S. Libbrecht, M. Maenhoudt, C. Van Haesendonck, E. Osquiguil, Y. Bruynsereade, *Physica C* 197 (1992) 9.
- [139] A. Amira, M. –F. Mosbah, A. Leblanc, P. Molinié, B. Corraze, *Phys. Stat. Sol. C* 1 (2004) 1944.
- [140] A. Amira, M. –F. Mosbah, P. Molinié, A. Leblanc, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 53.
- [141] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 225.
- [142] C. Rawn, R. Roth, H. McMurdie, *Powder Diffraction*, 7 (1992) 109.
- [143] A. Matsumoto, H. Kumakura, K. Togano, *Physica C* 319 (1999) 34.
- [144] S. Senoussi, M. Oussena, M. Ribault, G. Collin, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4003.
- [145] R. Singh, R. Lal, U. C. Upreti, D. K. Suri, A. V. Narlikar, V. P. S. Awana, J. Albino Aguiar, M. Shahabuddin, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 1216.
- [146] A. I. Malik, S. Çelebi, S. A. Halim, *Physica C* 377 (2002) 421.
- [147] S. Çelebi, *Physica C* 316 (1999) 251.

## Etude des propriétés structurales, électriques et magnétiques de céramiques supraconductrices YBaCuO et BiSrCaCuO.

### Résumé :

Le travail de cette thèse a pour but l'élaboration et la caractérisation structurale, électrique et magnétique de céramiques supraconductrices à base d'yttrium et de bismuth. L'étude de l'effet de la substitution de l'oxygène par le fluor dans les composés  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$  (Y-123) et  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  (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  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $BaCO_3$  et  $CaCO_3$  pour les composés Y-123 et  $Bi_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $SrCO_3$  et  $CaCO_3$  pour Bi-2212. Pour la substitution, la source de fluor utilisée dans les deux cas est le fluorure de calcium  $CaF_2$ .

La stœchiométrie  $y = (7-\delta)$  de l'oxygène et l'orthorhombicité de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  sont réduites par rapport à celles de l'échantillon non dopé  $YBa_2Cu_3O_y$ . L'ajout du fluor les diminue d'avantage dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . Un rétrécissement du paramètre de maille  $c$  quand le taux de dopage augmente est aussi observé. Pour une même stœchiométrie d'oxygène, les valeurs obtenues de la température critique de transition supraconductrice  $T_c$  sont nettement supérieures à celles mesurées dans les échantillons non dopés de  $YBa_2Cu_3O_y$ . L'ajout du fluor diminue le volume supraconducteur effectif et provoque une inhomogénéité de la distribution de la stœchiométrie d'oxygène à travers les échantillons.

L'incorporation des atomes dopants dans les grains des composés est confirmée par analyse qualitative de dispersion d'énergie des rayons X (EDAX). L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que l'ajout du fluor n'affecte pas la granulométrie des échantillons qui présentent la même porosité. La taille moyenne des grains est de  $5 \mu m$ .

Un traitement supplémentaire à  $920^\circ C$  sous flux d'oxygène diminue le volume supraconducteur de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  et rend plus homogène la distribution de la stœchiométrie de l'oxygène à travers les grains de  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . L'ajout du fluor diminue aussi l'aimantation irréversible des échantillons. La densité de courant critique  $J_c$  déduite des cycles d'hysteresis suit la même variation.

La courbe de résistivité  $\rho(T)$  montre que le composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  est dopé optimum en porteurs de charges. L'ajout du fluor provoque une diminution de la densité de porteurs de charges dans  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  conduisant à l'ouverture du pseudo-gap dans l'état normal pour cet échantillon. La température caractéristique  $T^*$  de ce pseudo-gap est estimée à 187 K.

Un traitement sous air à 450°C suivi d'une trempe à l'air provoque la co-existence d'un état semiconducteur et d'un autre métallique dans les courbes  $\rho(T)$  pour les deux échantillons. Le maximum observé dans la variation de  $\rho(T)$  ne semble pas être relié à l'ouverture du pseudo-gap supraconducteur.

Après un traitement supplémentaire à 920°C sous flux d'oxygène, les courbes de résistivité 'regagnent' leurs allures initiales. Le composé  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  est de nouveau dopé optimum alors que  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ , qui devient pseudo-tétragonal, est plus sous-dopé. La température  $T^*$  caractéristique de l'ouverture du pseudogap se trouve alors décalée à 222 K.

Comme dans le cas de YBaCuO, le dopage au fluor de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  diminue l'orthorhombicité des échantillons. Les composés  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$   $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.2}$  présentent la même microstructure. La différence est observée pour  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.4}$  où des plaquettes distribuées aléatoirement se forment donnant une meilleure connexion des grains. Ces plaquettes peuvent être la conséquence d'une réduction de la température de fusion de la phase Bi-2212. L'incorporation du fluor dans les grains des échantillons dopés est aussi confirmée par analyse qualitative EDAX.

La température critique  $T_c$  obtenue à partir des mesures ZFC de l'aimantation ne change pas avec le dopage au fluor et elle est de l'ordre de 70 K. Ceci suppose que les plans  $CuO_2$  ne sont pas affectés par la substitution. Contrairement aux échantillons YBaCuO, le volume supraconducteur effectif augmente en fonction de la teneur du fluor. Ce résultat est confirmé par les mesures des courbes de première aimantation à 5 K. les échantillons présentent 23.8, 26.4 et 29.4 % du diamagnétisme parfait pour  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$  respectivement.

Les mesures de la susceptibilité AC en fonction de la température montrent que le pic intergranulaire de la partie imaginaire apparaît à la même température de

44 K pour les composés ayant  $x = 0$  et  $0.2$ . Ce pic est décalé d'environ 4 K vers les hautes températures pour  $x = 0.4$ . Ce dernier échantillon présente alors une meilleure connectivité des grains ou une densité de 'weak-links' plus réduite. Ce résultat confirme ceux obtenus par la microscopie électronique à balayage.

Un traitement supplémentaire des échantillons sous flux d'argon augmente la  $T_c$  de 13 K et réduit le volume supraconducteur effectif. Ce résultat est en accord avec ceux déjà obtenus sur les phases pures de Bi-2212. Cependant les phases dopées présentent toujours un volume supraconducteur plus grand que celles non dopées.

Une augmentation de l'aimantation irréversible en fonction du dopage au fluor est obtenue à 5 K et 50 K. Ceci est le résultat de l'introduction de nouveaux centres d'ancrage des vortex à l'intérieur des grains. La densité de courant critique  $J_c$  déduite des cycles d'hysteresis par application du modèle de Bean augmente en fonction de la teneur du fluor. A 50 K et 1 kG,  $J_c$  disparaît pour l'échantillon non dopé alors qu'elle persiste dans ceux dopés.

Mots clés : Supraconductivité, propriétés électriques et magnétiques, substitution.

## **Study of the structural, electrical and magnetic properties of superconducting ceramics YBaCuO and BiSrCaCuO**

### **Abstract**

The aim of this work thesis is the preparation and characterization of yttrium and bismuth-based superconducting ceramics. The study is focused on the effect of fluorine substitution for oxygen on structural, electrical and magnetic properties of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$  (Y-123) and  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  (Bi-2212). These phases are elaborated by solid state reaction by use of oxides and carbonates as starting materials. These compounds are  $Y_2O_3$ , CuO,  $BaCO_3$  and  $CaCO_3$  for Y-123 samples and  $Bi_2O_3$ , CuO,  $SrCO_3$  and  $CaCO_3$  for Bi-2212 ones. For substitution,  $CaF_2$  is used as fluorine source in both cases.

The oxygen stoichiometry and the orthorhombicity of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  are reduced than those of  $YBa_2Cu_3O_y$  free samples. Adding more fluorine decreases them more and more in  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ . A reduction of the value of the cell parameter  $c$  is also obtained when fluorine content is increased. For the same value of oxygen content, the obtained critical transition temperature  $T_c$  is greater than that of the undoped samples of  $YBa_2Cu_3O_y$ . The addition of fluorine decreases the effective superconducting volume and makes the distribution of oxygen inhomogeneous within the grains of the samples.

The incorporation of the doping atoms into the grains is confirmed by qualitative energy dispersive analysis with X ray (EDAX). The study by scanning electron microscopy (SEM) shows that fluorine addition do not affect the granulometry of the samples which have the same porosity. The average grain size is about 5  $\mu m$ .

An additional heat treatment at 920°C under flowing oxygen reduces the superconducting volume fraction of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  and makes the grains of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  more homogeneous than after preparation. Adding fluorine decreases too the irreversible magnetization of the samples. The deduced critical current density  $J_c$  from hysteresis loops follows the same variation.

The resistivity curve  $\rho(T)$  shows that  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  is optimally doped with charge carriers. Further addition of fluorine decreases the charge carriers

density of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$  leading to opening of the normal state pseudo-gap for this sample. The characteristic temperature  $T^*$  of this pseudo-gap is about 187 K.

A heat treatment in air at 450°C followed by an air quench causes a co-existence of semiconducting and metallic like characters in the resistivity variation with temperature for both samples. The observed maximum in the  $\rho(T)$  curve may not be related to the opening of the superconducting normal state pseudo-gap.

After an additional heat treatment at 920°C under flowing oxygen, the resistivity curves become like after preparation.  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.2}$  is optimally doped with charge carriers while  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_yF_{0.4}$ , that becomes pseudo-tetragonal, is more underdoped. The characteristic temperature  $T^*$  of the opening of the pseudo-gap is then observed at 222 K.

Like in the case of the YBaCuO samples, fluorine doping of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  phase reduces the orthorhombicity of the samples.  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  and  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.2}$  have similar microstructures. The difference is obtained for  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.4}$  where plate-like grains are formed with a random distribution and a best connectivity. These grains could have been formed through partial melting. Large fluorine doping may then decrease the melting point of the Bi-2212 phase. The incorporation of fluorine in the grains is also confirmed by EDAX.

The deduced critical transition temperature  $T_c$  from ZFC magnetization does not change with fluorine content. This suggests that the substitution do not affect the  $CuO_2$  planes of the samples. Unlike the YBaCuO samples, the superconducting volume fraction of the samples increases with fluorine content. This result is confirmed by the virgin magnetization measurements at 5 K. The samples exhibit 23.8, 26.4 and 29.4% of perfect diamagnetism for fluorine content of 0, 0.2 and 0.4, respectively.

The variation of the AC susceptibility with temperature shows that the intergranular peak of the imaginary part is observed at the same temperature 44 K for  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  and  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.2}$  samples. In  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_yF_{0.4}$  which has the highest fluorine content, this peak is shifted by 4 K to high temperatures. This samples has then the best connectivity of the grains or a reduced density of the weak-



links at the grainboundaries. This result is in line with the SEM observations obtained for this sample.

An additional heat treatment in flowing argon increases the critical transition temperature  $T_c$  by about 13 K. this increase is accompanied by a reduction of the superconducting volume fraction of the samples. This result lies with those of previous studies on pure Bi-2212 phase. However, the doped samples exhibit the higher volume than the undoped ones.

An enhancement of the irreversible magnetization is obtained by fluorine addition at 5 K and 50 K. This the result of introduction of new pinning centers into the grains of the samples. The deduced critical current density  $J_c$  from hysteresis loops by application of Bean critical state model increases with fluorine content. At 50 K and 1 kG,  $J_c$  vanishes in the undoped sample while it persist in the doped ones.

*Keywords : Superconductivity, electrical and magnetic properties, substitution.*