

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE
EN PHYSIQUE**

OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX

INTITULE

**ETUDE DE L'EFFET DE L'ADDITION ET DE LA SUBSTITUTION DANS
LES SUPRACONDUCTEURS A BASE DE BISMUTH PREPARES PAR LA
METHODE SOL-GEL**

PAR : MENASSEL Sihem

Soutenu le : 29 / 01 / 2017

Président:	Z. OUILI	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur:	M^{ed}. F. MOSBAH	Prof. Ecole Nationale Polytechnique de Constantine
Examineurs:	O. KHALFALLAH	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1
	S. KHENE	Prof. Université Badji Mokhtar Annaba
	M. BOUDISSA	Prof. Université Ferhat Abbas Setif.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Mr le professeur M. F MOSBAH, de l'université Constantine 3 d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de mes travaux de thèse. J'ai beaucoup apprécié travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Pr Z. OUILI université des frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Merci également Monsieur le Professeur O. KHALFALLAH (Université des frères Mentouri Constantine 1), S. KHENE (Université Annaba) et M. BOUDISSA (Université Setif) qui ont accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur. Je lui adresse mes sentiments les plus respectueux.

j'ai eu de la chance de travailler au sein du laboratoire du département de Physique de l'Université de Abant Izzet Baysal à Bolu en Turquie, ce qui c'est avéré une expérience très enrichissante. Je remercie tout particulièrement le professeur A. Varilci et sa co-équipière Meme S. Polat pour leur aide précieuse, sa rigueur et sa capacité d'analyse des problèmes et ses très nombreuses connaissances m'ont permis de progresser et ont répondu à plusieurs de mes préoccupations.

A tout les amis et les collègues du laboratoire ainsi que tout le cadre professoral et administratif de département de physique - Université frères Mentouri Constantine 1

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Sihem Menassel

Dédicace

Je dédie ce travail à tous ceux que j'aime et que j'estime en particulier

A mes parents

Mon très chère père, de tous les pères vous été le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par ta patience, tes sollicitudes et tes encouragements. J'espère que vous trouverez tous vos peines et vos efforts, et je souhaite que j'aie pu réaliser vos rêves.

Ma très chère mère vous étiez toujours la source de tendresse, de patience et de sacrifice. Vos prières m'ont été d'un grand soutien. Je ne pourrais exprimer ma profonde reconnaissance

Avec tout mon amour

A mon marie

Aucune dédicace ne pourrait exprimer ta patience, tes conseilles et tes encouragement. Je te remercie de ne m'avoir jamais déçu.

A toute ma famille

Mes frères et mes sœurs, pour leur compréhension et leur aide inestimable.

A ma petite famille

Mes anges les plus adorables Sara, Mohamed et Tasnim Assil

A ma très chère belle famille

A ma belle mère mon beau père mes belles soeurs et mes beaux frères.

Pour votre soutien moral que m'avez apporté durant cette période

à toutes mes amies qui m'ont toujours soutenue et à tous ceux que ma réussite leur tient à cœur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre I : Introduction à la supraconductivité	3
Bref historique sur les supraconducteurs	3
I. 1 Intérêt des supraconducteurs	4
I. 2 Propriétés basiques d'un supraconducteur	6
I.2.1 Résistance nulle	6
I.2.2 Effet Meissner	6
I. 3 Grandeurs critiques des supraconducteurs	9
I.3.1 Température critique	9
I.3.2 Champ magnétique critique	9
a. Supraconducteurs de type I	10
b. Supraconducteurs de type II	10
c. Vortex	10
I.3.3 Densité de courant critique J_c :	15
I.4 Théorie de la supraconductivité	16
I.4.1 Théorie de London et les deux modèles de fluide	16
I.4.2 Approche thermodynamique, théorie de Ginzburg-Landau	18
I.4.3 Théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer	25
Références bibliographiques du chapitre II	27
Chapitre II : Propriétés supraconductrices des cuprates	29
II.1. Les cuprates supraconducteurs	29
II. 1.1 Définitions et généralités	31
II. 1.2 Diagramme de phase des cuprates	34

a. Isolants de Mott	34
b. Phase "normale"	35
c. Métal étrange	35
d. Phase pseudogap	35
e. Phase sur-dopée	36
f. Phase supraconductrice	36
II. 1.3 Caractéristiques supraconductrices intrinsèques	37
a. Anisotropie de la supraconductivité	37
b. Courant critique	37
II. 2 Structure cristallographique et électronique des cuprates à base de Bismuth	38
II. 3 Effet du dopage sur les cuprates à base de bismuth	43
II.4 Effet des conditions de préparation sur la formation des phases BSCCO	43
II.5 Effet du dopage et de la substitution sur la phase Bi-2212	45
II. 5. 1 Effet du dopage par l'yttrium sur la phase Bi-2212	45
II. 5. 2 Effet du dopage par Cérium sur les BSCCO	47
Références bibliographiques du chapitre II	48
Chapitre III : Elaboration et Techniques Expérimentales	
Introduction	52
III.1 Choix de la méthode de synthèse	52
III.1.1 Méthodes d'élaboration	52
III.1.2 La voie Sol-Gel	53
a. Synthèse	53
b. Stœchiométrie de départ	53
III. 2 Appareillage de caractérisation	59
III. 2. 1 Diffraction des rayons X	59

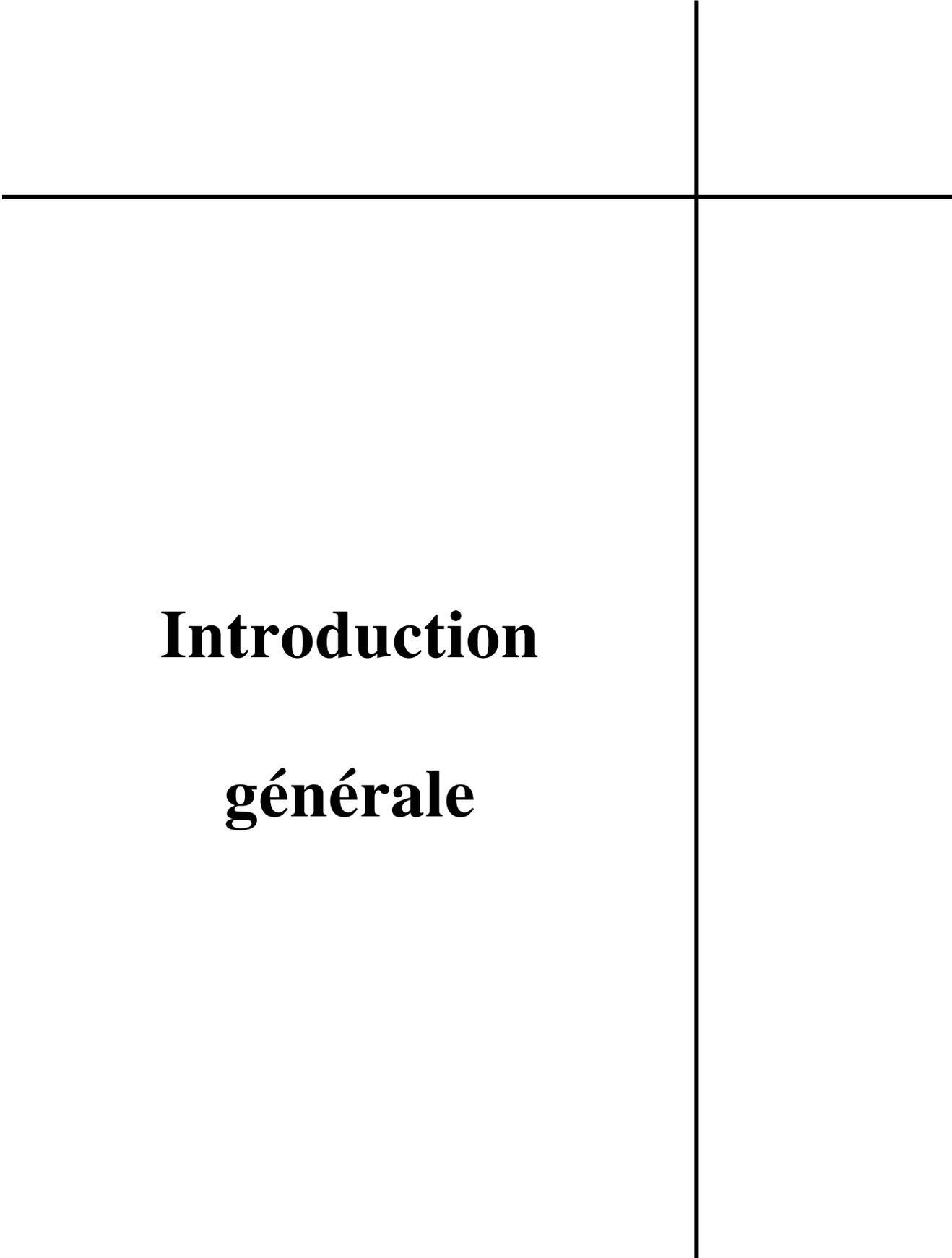
a. Analyse	59
b. Principe de fonctionnement	59
III. 2. 2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	62
a. Principe de fonctionnement	62
b. Image en électrons secondaires	63
c. Image en électrons rétrodiffusés	63
III.2. 3 Analyse qualitative EDX	63
III.2. 4 Résistivité électrique	64
Système cryogénique	66
Références bibliographiques du chapitre III	67
Chapitre IV : Résultats et Discussions	
Introduction	68
IV.1. Composé Bi2212 dopé à l'Yttrium	68
IV. 1. 1. Etude des propriétés structurales	68
IV. 1. 1. 1. Diffraction des rayons X	68
IV. 1. 1. 2. Etude de la microstructure par MEB et EDX	71
IV. 1. 2. Etude des propriétés de transport	76
IV.2. Composé Bi2212 dopé au Cérium	84
IV. 2. 1. Etude des propriétés structurales	84
IV. 2. 1. 1. Diffraction des rayons X	84
IV. 2. 1. 2. Etude de la microstructure MEB et EDX	87
IV. 2. 2. Etude des propriétés électriques	92
Références bibliographiques du chapitre VI	93
Conclusion générale	95

Table des abréviations

R	Resistance électrique
T	température
T _c	température critique
ρ_s	la résistivité d'un supraconducteur
ρ_n	La résistivité à l'état normal
H	Champ magnétique
H _c	champ magnétique critique
H _{c1}	Champ critique inférieur
H _{c2}	Champ critique supérieur
H _{irr} (T)	le champ d'irréversibilité
\hbar	la constante de Planck
B	l'induction magnétique
M	l'aimantation magnétique
χ	la susceptibilité magnétique
E	le champ électrique
J	la densité de courant
J _c	La densité de courant critique
\vec{J}_s	la densité de supraconducteur
\vec{J}_n	la densité de courant normal
ξ	La longueur de cohérence
λ	La profondeur de pénétration
Φ_0	Quantum de flux (2.10 x 10 ⁻¹⁵ Wb)
F _L	la force de Lorentz
F _P	La force moyenne d'ancrage
U ₀	l'énergie d'activation
K _B	la constante de Boltzmann (8.62.10 ⁻⁵ eV.K ⁻¹)
n _s	Les électrons supraconducteurs
n _n	Les électrons normaux
σ	la conductivité électronique
e	la charge de l'électron
τ	le temps de relaxation
\vec{v}_s	la vitesse moyenne des électrons supraconducteurs
\vec{v}_n	la vitesse moyenne des électrons normaux
F _s (r)	L'énergie libre de l'état supraconducteur
F _n (r)	L'énergie libre de l'état normal
κ	le rapport de Ginzburg-Landau
d _{hkl}	Distance inter-réticulaire
U _d	La répulsion coulombienne

Tables des acronymes

Maglev	lévitation magnétique
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
BCS	Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer
<i>LTS</i>	<i>Les supraconducteurs à basse température</i>
HTC	Haute température critique
TAFF	Thermally Activated Flux Flow
TAFC	Thermally Activated Flux Creep
BSCCO	Supraconducteur à base de bismuth, de strontium, de calcium et d'oxydes de cuivre
YBCO	Supraconducteur à base d'yttrium, de baryum et d'oxydes de cuivre
GL	Théorie de Ginzburg-Landau
EDTA	ethylene diamine tetra acetic acid
DRX	diffraction des rayons X
MEB	microscopie électronique à balayage
EDX	spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X
Sol gel	Solution gelification
DC	courant continue (Direct Current)
AC	courant alternatif (Alternating Current)



Introduction

générale

INTRODUCTION GENERALE

La découverte des supraconducteurs à haute température critique (HTC) par J.G. Bednorz et K.A. Müller en 1986 [1] a permis le transfert des technologies basées sur les supraconducteurs à basse température critique (BTC) sur les supraconducteurs HTC et d'étendre les applications des matériaux supraconducteurs. Le premier supraconducteur à base de bismuth avec une température critique T_c de 20 K a été découvert par Mitchell et al en 1987. Durant cette année, l'oxyde de calcium est introduit dans ce système par Maeda et al. Tous les SHTC se caractérisent par un empilement de plans CuO_2 séparés par des réservoirs de charge qui assurent le transfert des électrons depuis les orbitales planaires de l'oxygène vers les plans réservoirs. Cette propriété extrêmement importante permet de faire varier la concentration en lacunes électroniques dans les plans CuO_2 . La supraconductivité des cuprates est fonction du dopage (soit en substituant des atomes par d'autres contenant un électron de moins, soit en introduisant des atomes d'oxygène) et au fil des années, un diagramme de phase certes complexe mais "universel" en fonction de la température et du dopage a émergé pour les différentes familles des cuprates.

L'objectif principal de cette étude est donc d'élaborer des céramiques substituées en éléments Yttrium et Cérium par la méthode Sol-Gel afin d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et de transport. On a choisi la phase à base de bismuth Bi-2212, elle a une anisotropie de morphologie et des propriétés supraconductrices très importantes.

Dans le chapitre I, on représente un ensemble historique sur le développement du phénomène de la supraconductivité, ainsi que les différentes propriétés qui caractérisent ces dopants, sans oublier les théories supraconductrices qui ont donné naissance à ce phénomène.

Le chapitre II décrit en détail le diagramme de phase des supraconducteurs (HTS) à la suite de la description de la structure cristalline de la phase, et on termine par la présentation des effets des dopants sur les propriétés supraconductrices.

Le chapitre III détaille l'élaboration des échantillons et leur caractérisation microstructurale, notamment la description de la méthode employée pour la synthèse de la poudre Bi-2212 par la voie Sol-Gel. L'efficacité de cette méthode est comparée avec les autres méthodes. Elle est mise en évidence par l'étude de la cinétique de formation de la phase, en termes d'énergie d'activation. Sans oublier la présentation des appareils utilisés pour réaliser ces mesures.

Le chapitre IV rassemble les résultats concernant les deux dopants dans la phase et l'étude de l'influence de l'effet de la substitution et de l'addition sur les propriétés structurales et supraconductrices des matériaux, et on termine par une conclusion générale.

References

[01] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system*, z. Phys. B. Cond. Matter 64, 189 (1986).

Chapitre I

Introduction à la supraconductivité

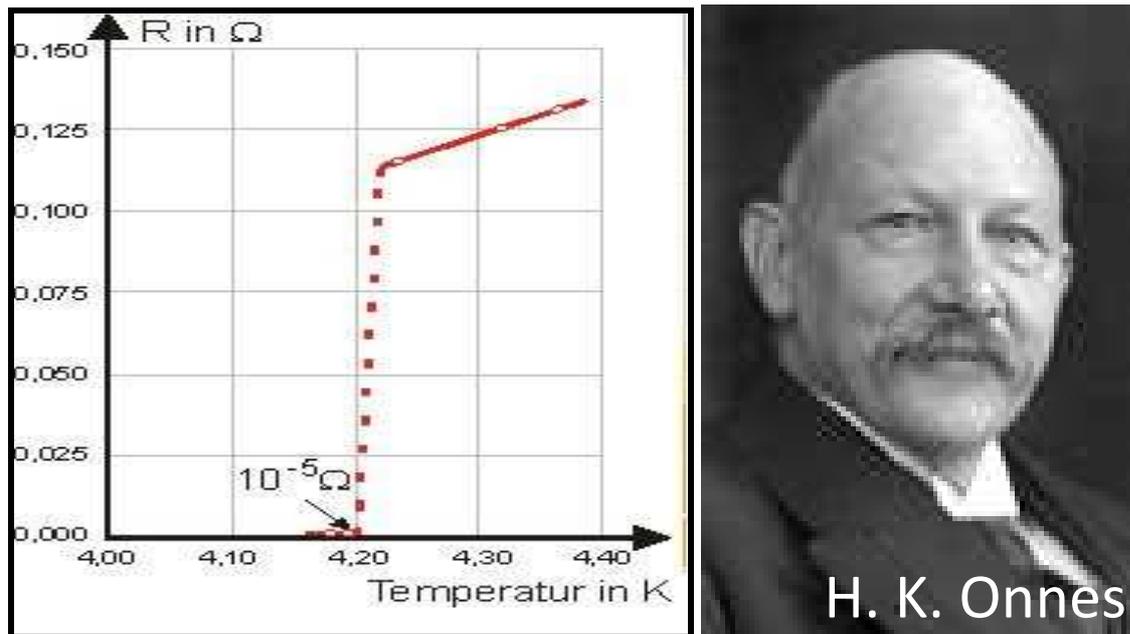


Figure I.1 Découverte de la supraconductivité dans le mercure à la température de l'hélium liquide. La résistance électrique $R(T)$, représentée, décroît brutalement à $T = 4.2 \text{ K}$ [1].

Bref historique sur les supraconducteurs

La supraconductivité a été mise en évidence en 1911 par un étudiant en physique, Gilles Holst, sous la direction du physicien néerlandais Kamerlingh Onnes. Il montra que la résistivité électrique du mercure devient non mesurable en dessous d'une certaine température appelée température critique T_c [2].

En 1914, Onnes a aussi observé que l'on peut faire disparaître les propriétés de supraconductivité par application d'un champ magnétique.

En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld observent qu'hormis les qualités exceptionnelles de conduction des métaux supraconducteurs, ils possèdent la propriété d'empêcher toute pénétration d'un champ magnétique extérieur grâce à la circulation de super-courants dans le supraconducteur. Cet effet de non-pénétration du champ magnétique est nommé effet Meissner [3].

C'est avec les frères London [4], en 1934, qu'apparaissent les premières lois de comportement des électrons dans les supraconducteurs. Les équations donnent une description phénoménologique de l'expulsion du champ magnétique. Cette théorie est toutefois incomplète puisqu'elle ne règle pas la problématique liée à l'annulation de la résistivité. L'approche intuitive de Landau [1] va mener à une description phénoménologique de la

supraconductivité en 1950. Celle-ci est fondée sur l'étude des transitions de phases du second ordre qui sont caractérisées par un paramètre d'ordre nul en phase désordonnée et non nul et croissant lorsque la température diminue en phase ordonnée. Les valeurs des températures critiques de plusieurs éléments, alliages et composés dont la propriété de supraconductivité a été découverte à partir de 1911 sont reportées dans la figure I. 2.

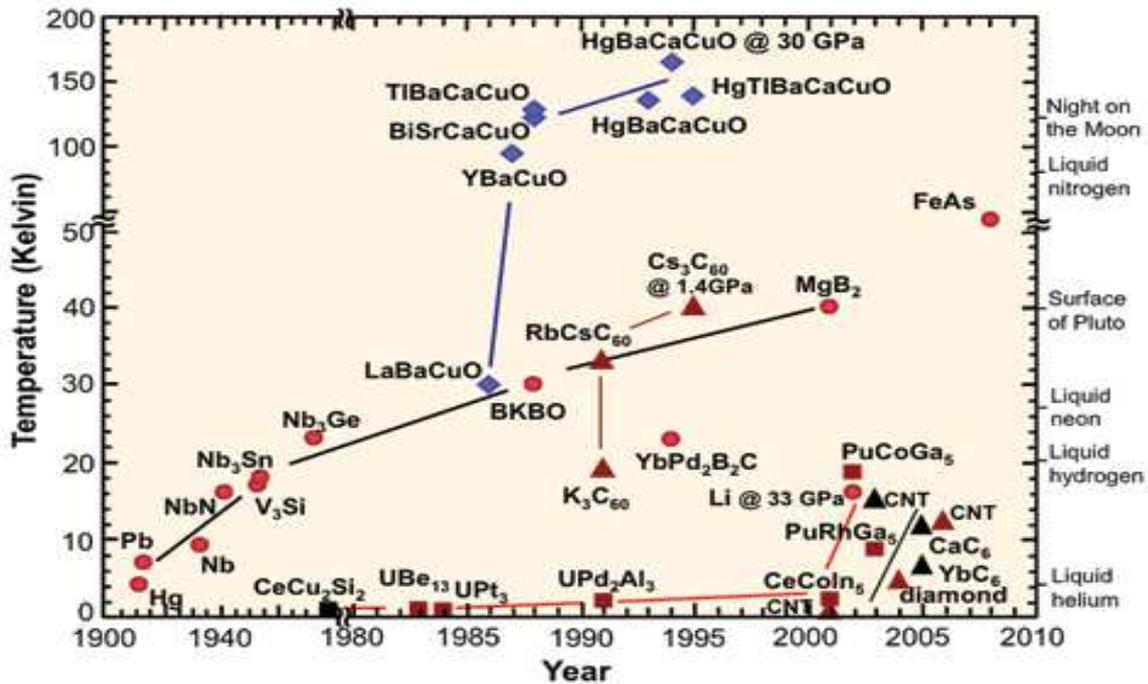


Figure I. 2 Evolution historique des températures critiques des supraconducteurs [5].

I.1 Intérêt des supraconducteurs

La supraconductivité est utilisée dans de nombreux domaines, entre autres de recherche scientifique, en fusion nucléaire, en imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire, dans le stockage de l'énergie électrique (anneaux de stockage), dans les transports (trains à lévitation magnétique mais aussi propulsion magnétohydrodynamique).

L'idée du transport de l'électricité sans perte d'énergie a été inspirée par la découverte de la supraconductivité. En plus d'une résistance nulle, les supraconducteurs sont capables de transporter des courants très élevés à travers une plus petite section transversale des câbles. Leurs densités de courant dépassent d'un à deux ordres de grandeur celles des conducteurs métalliques tels que le cuivre ou l'aluminium. De nos jours, l'une des applications de

puissance les plus prometteuses des supraconducteurs est leur utilisation dans les réseaux de distribution d'énergie électrique dans les villes où la grande densité d'habitations interdit l'emploi de lignes aériennes et impose l'utilisation de câbles souterrains où un gain important d'espace est obtenu lorsque le cuivre est remplacé par des supraconducteurs. Les autres applications possibles à grande échelle des supraconducteurs comprennent les transformateurs, les limiteurs de courant lors de surcharges du réseau, les moteurs, les générateurs, ainsi que les dispositifs de stockage d'énergie magnétique (ou roue libre magnétique).

L'utilisation d'aimants supraconducteurs pour le déplacement et l'accélération sans contact avec les rails (lévitation) de trains à grande vitesse est un exemple impressionnant. Ce procédé permet de minimiser les frottements et d'atteindre des vitesses très élevées. Ainsi, le Maglev, un projet japonais devant entrer en service en 2027, a atteint une vitesse record de plus de 600Km/h en 2015. Des projets similaires ont été, ou doivent être, développés et utilisés aux Etats-Unis, en Allemagne, en Chine, en Corée du Sud et au Brésil. Quelques lignes de trains à sustentation magnétique, utilisant des supraconducteurs, sont en cours d'exploitation commerciale en Chine, au Japon et en Corée du Sud pour relier principalement des aéroports sur des distances allant jusqu'à 30 km avec des vitesses maximales de 430 km/h.

Une parmi les utilisations des supraconducteurs consiste, depuis de nombreuses années, à produire des champs magnétiques stables et d'amplitude élevée. Ces champs sont utilisés dans les équipements médicaux de haute qualité tels que l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) et dans les accélérateurs de particules superpuissants, où ils peuvent dépasser 15 T. Les supraconducteurs offrent également une grande diversité d'applications dans les composants électroniques (à petite échelle). L'effet tunnel Josephson est utilisé largement dans les composants à interférence quantique supraconductrice (SQUID) et dans différents types de circuits et systèmes numériques.

Un supraconducteur diffuse parfaitement (sans pertes) les ondes électromagnétiques. Cette propriété est utilisée dans les cavités résonantes à micro-ondes et les analyseurs spectraux. Certains supraconducteurs sont capables de passer de l'état supraconducteur à un état non supraconducteur en 10^{-12} secondes, environ 1000 fois plus rapidement que le silicium, ce qui suggère que des ordinateurs fabriqués à partir d'éléments supraconducteurs peuvent être 1000 fois plus rapides que ceux avec des puces de silicium. Bien que les avantages absolus puissent

être difficiles à obtenir, une amélioration substantielle de la vitesse de traitement dans les unités centrales des ordinateurs est attendue dans l'avenir.

I.2 Propriétés d'un supraconducteur

I.2.1 Résistance nulle

Un supraconducteur est un matériau qui, lorsqu'il est refroidi en dessous d'une température dite critique (Figure I.1) présente deux propriétés caractéristiques : résistance nulle et diamagnétisme parfait. L'existence simultanée de ces caractéristiques permet de définir l'état de supraconductivité.

En maintenant un courant persistant dans une boucle de matériau supraconducteur, il a été établi que la limite la plus haute de la résistivité d'un supraconducteur, ρ_s , peut s'exprimer en fonction de sa résistivité dans son état normal ρ_n tel que [6] :

$$\rho_s < 10^{-12} \rho_n \quad (I.1)$$

Il est maintenant considéré que cette résistivité est strictement nulle pour un courant continu, cependant, pour un courant alternatif il a été montré que cette résistance devient très faible mais ne s'annule pas.

I.2. 2 Effet Meissner

Lorsqu' un échantillon supraconducteur est placé dans un champ magnétique extérieur (en dessous d'un champ critique H_c) et est refroidi au-dessous de la température critique T_c , le flux magnétique est expulsé de l'échantillon, le matériau a un comportement diamagnétique parfait et l'induction magnétique est nulle à l'intérieur (figure I. 3)

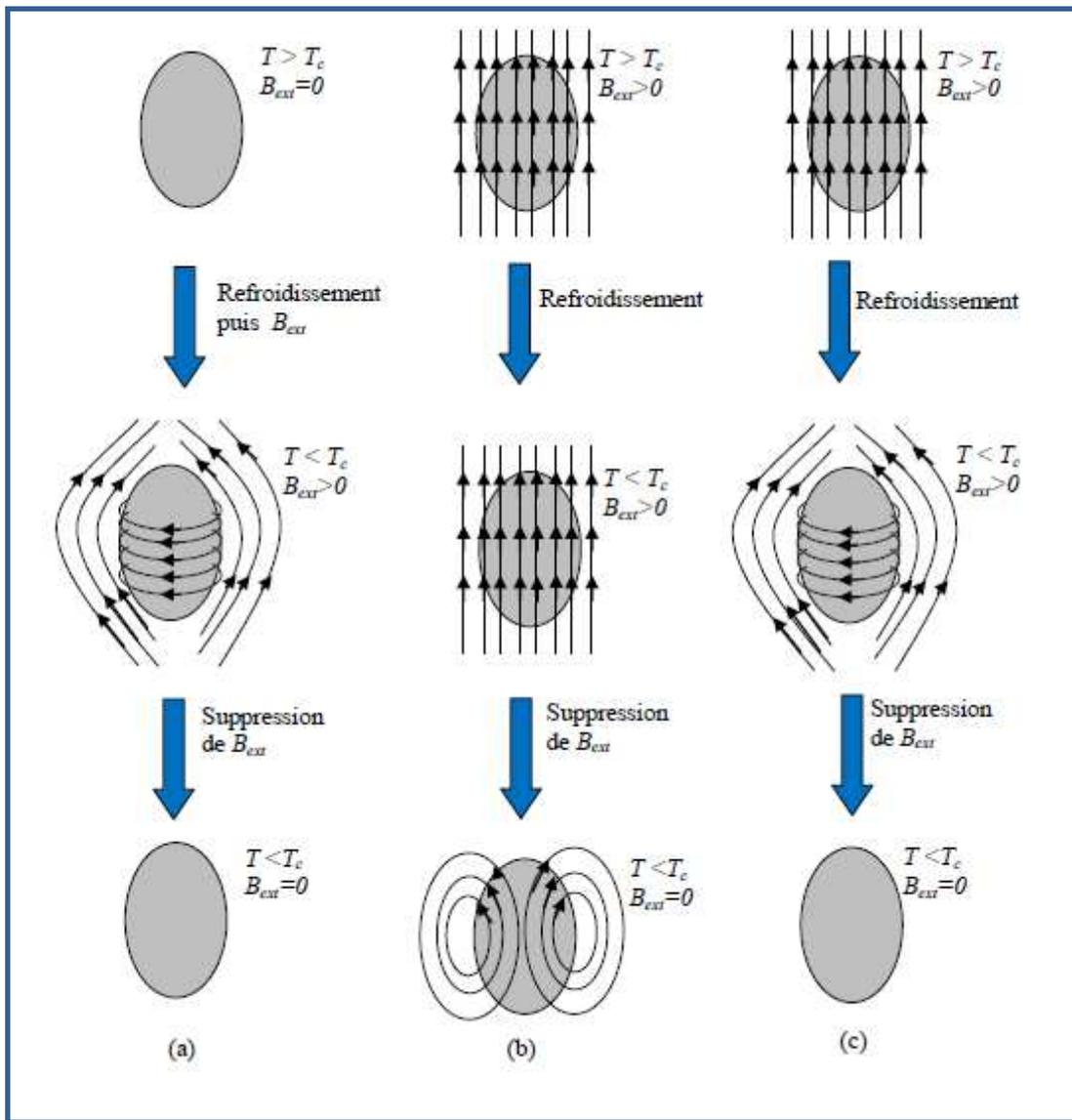


Figure I. 3 Différence entre un conducteur parfait et un supraconducteur. (a) Refroidissement en mode ZFC (« Zero Field Cooled ») ou en champ nul : le conducteur parfait et le supraconducteur se comportent de la même manière avec annulation du champ d'induction dans leur volume par des courants de Foucault pour le premier, des vortex de surface pour le second ; (b) Refroidissement en mode FC (« Field Cooled ») ou avec champ appliqué non nul : le conducteur parfait n'expulse pas le champ qui pénètre tout le volume ; (c) Refroidissement en mode FC: le supraconducteur expulse le champ de son volume lorsque $T < T_c$ par établissement de vortex de surface correspondant à M.

Le diamagnétisme peut être expliqué par l'induction de l'aimantation dans une direction opposée au champ magnétique externe:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (I. 2)$$

Où, \vec{B} représente l'induction magnétique (ou champ efficace à l'intérieur de l'échantillon), \vec{H}

est le champ magnétique externe (champ magnétisant) et \vec{M} est l'aimantation induite dans le matériau. Dans les supraconducteurs de type I, le flux est repoussé hors de l'échantillon et \vec{B} devient nulle en-dessous de T_c . Dans ce cas, la susceptibilité magnétique $\chi = \mathbf{M} / \mathbf{H}$ de l'échantillon est -1 (-1/4 π en unités CGS). La susceptibilité négative est une indication de diamagnétisme, et la valeur -1 correspond au diamagnétisme parfait.

Au-dessus de T_c , une transition de l'état supraconducteur à l'état normal se produit quand le flux magnétique pénètre dans l'échantillon. Cependant, le diamagnétisme parfait ne peut pas être ramené à la conductivité parfaite ($\rho = 0$). La loi d'Ohm peut être écrite comme:

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (\text{I.3})$$

Où \vec{E} est le champ électrique appliqué, ρ est la résistivité électrique et \vec{J} est la densité de courant. La loi de Faraday des états inductifs implique que la force électromotrice induite est proportionnelle au taux de variation du flux magnétique B à travers la boucle est donnée par l'équation [7] :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{I.4})$$

Si $\rho = 0$, d'après la loi d'Ohm, le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon doit être nul

($\vec{E} = 0$). Ainsi, $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ et, B est une constante à l'intérieur de l'échantillon.

Ce qui prouve l'existence de deux états différents possibles pour un conducteur parfait. Ainsi, son état final en dessous de la température critique T_c en présence du champ extérieur H ($< H_c$) dépend de l'histoire du processus de refroidissement. Cependant, un supraconducteur est parfaitement diamagnétique pour $T < T_c$ et $H < H_c$, et la transition à l'état supraconducteur est parfaitement réversible (figure I. 4).

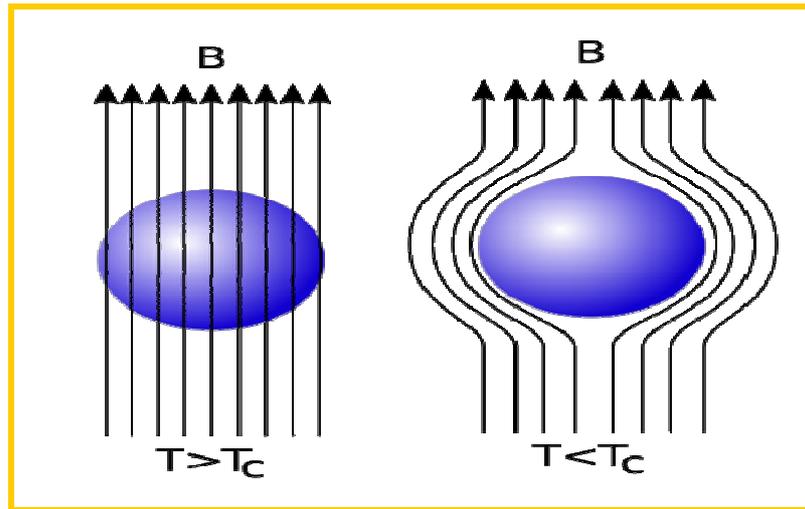


Figure I. 4 Illustration de l'effet Meissner. A $T > T_c$ et $H \neq 0$, les lignes d'induction magnétique pénètrent l'échantillon. A $T < T_c$ et $H \neq 0$, les lignes d'induction magnétique sont exclues de l'échantillon.

I. 3 Grandeurs critiques des supraconducteurs

1.3. 1 Température critique

Lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidi, sa résistivité électrique devient nulle à une température dite température critique notée T_c . Au dessus de cette température le matériau présente un comportement métallique. Dans cet état, il existe une phase de transition de l'état métallique à l'état supraconducteur.

La transition n'est pas due au changement de la structure cristalline ou des propriétés du réseau cristallin. Donc la transition supraconductrice peut être définie comme une transition de phase dans laquelle la conduction électronique se fait dans un état ordonné [8].

1.3. 2 Champ magnétique critique

Les supraconducteurs sont fortement diamagnétiques, les lignes du champ magnétique sont expulsées par le supraconducteur. Ce phénomène est dit "effet Meissner" après la découverte citée plus haut. Au dessus d'une certaine valeur du champ magnétique, le matériau supraconducteur n'est plus capable de repousser le champ magnétique et perd sa propriété supraconductrice. Ce champ, fonction de la température, est nommé champ magnétique critique $H_c(T)$. Les supraconducteurs sont classés en deux types suivant leur réponse au champ magnétique :

a. Les supraconducteurs de type I

Les supraconducteurs dont le diamagnétisme est parfait en dessous d'un certain champ magnétique appelé champ critique (H_c) sont de type I. Certains métaux tels que le titane et l'aluminium, deviennent supraconducteurs, leur résistance électrique disparaît complètement, quand ils sont refroidis en-dessous de leur température critique. Ces métaux ont été, après le mercure, les premiers supraconducteurs à être découverts et ont été plus tard nommés supraconducteurs de type I.

b. Les Supraconducteurs de type II

Une contribution importante de la théorie de la supraconductivité a été faite par Abrikosov en 1957 [9]. Il a publié un document décrivant de nouveaux phénomènes liés à la théorie de Ginzburg-Landau, tout à fait différents du comportement des premiers supraconducteurs de type-I. Il a souligné l'existence de certains nouveaux matériaux, qui présentent une augmentation continue de la pénétration du flux à partir d'un premier champ critique H_{c1} à un deuxième champ critique H_{c2} , au lieu de montrer une disparition discontinue de la supraconductivité au champ thermodynamique H_c . Plus tard, il a été découvert que le comportement de ces matériaux n'est pas simplement dû à des impuretés dans leur composition chimique; ils possèdent de nouvelles propriétés et ont été appelés par la suite les *supraconducteurs de type II*.

Tandis que la classe des supraconducteurs de type I est composée par des éléments chimiques métalliques, les supraconducteurs de type II peuvent être des alliages métalliques ou même les métaux purs, tels que le niobium (Nb) et le vanadium (V), ainsi que des composés d'oxydes. Tous les métaux et les alliages métalliques dont la T_c est inférieure à 30K sont appelés *des supraconducteurs à basse température (LTS pour « Low Temperature Superconductor »)*. Cependant les oxydes supraconducteurs qui ont leur T_c au dessus de 30K sont dénommés *les supraconducteurs à haute température (HTS pour « High Temperature Superconductor »)*.

I. 3. 2.1 Vortex**a. Définition d'un vortex.**

Dans cette section on va décrire avec un peu plus en détail les vortex et le réseau qu'ils peuvent former au sein des supraconducteurs de type II : le réseau d'Abrikosov.

Un vortex consiste en une inclusion de phase normale dans la phase supraconductrice. Il est constitué d'un cœur cylindrique de rayon ξ dont l'axe est parallèle au champ appliqué H . En réalité, ce cœur est une zone où sont localisées des excitations de basse énergie (car l'énergie de condensation y est très faible), mais il peut être approximé par un cylindre de métal normal. Un système de courants superfluides circule autour du cœur (figure. I.5) jusqu'à une distance λ_L de l'axe du vortex. Chaque vortex transporte un flux magnétique, qui traverse le matériau à l'endroit du vortex, égal à un quantum de flux $\Phi_0 \approx 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb.

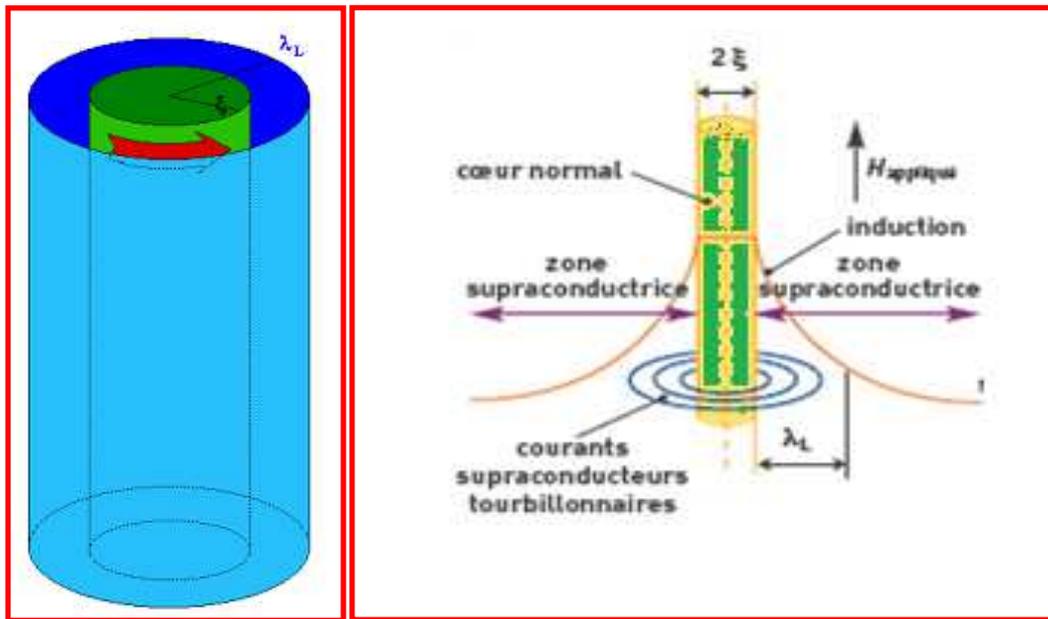


Figure I. 5 Représentation structurale d'un vortex

Les vortex à l'intérieur d'un supraconducteur ont une énergie d'interaction positive et donc ont tendance à se repousser (analogie entre deux aimants parallèles et orientés dans le même sens). Le réseau de lignes de flux le plus stable est en général triangulaire, ce réseau est nommé réseau d'Abrikosov. Cette disposition du réseau de vortex est valable en l'absence de défauts dans un matériau avec une structure cristalline parfaite (i.e. pur, homogène et isotrope).

Dans le cas des supraconducteurs lamellaires, lorsque le champ magnétique est aligné suivant l'axe cristallographique c , les super courants doivent circuler perpendiculairement à cet axe. Cependant, en raison de la forte anisotropie du matériau, les super courants sont principalement développés dans les plans CuO_2 . Ils sont presque inexistantes dans les zones

isolantes séparant ces couches et ne peuvent donc plus délimiter un vortex comme un tube continu de flux magnétique. Dans ce cas, le vortex est constitué par un empilement de dipôles magnétiques ou "galettes" ('pancake' en anglais) figure I. 6. Chaque pancake est défini par l'intersection du tube continu avec une couche supraconductrice. Les pancakes formant un vortex sont tous en interaction attractive par l'effet Josephson et par l'interaction dipolaire magnétique.

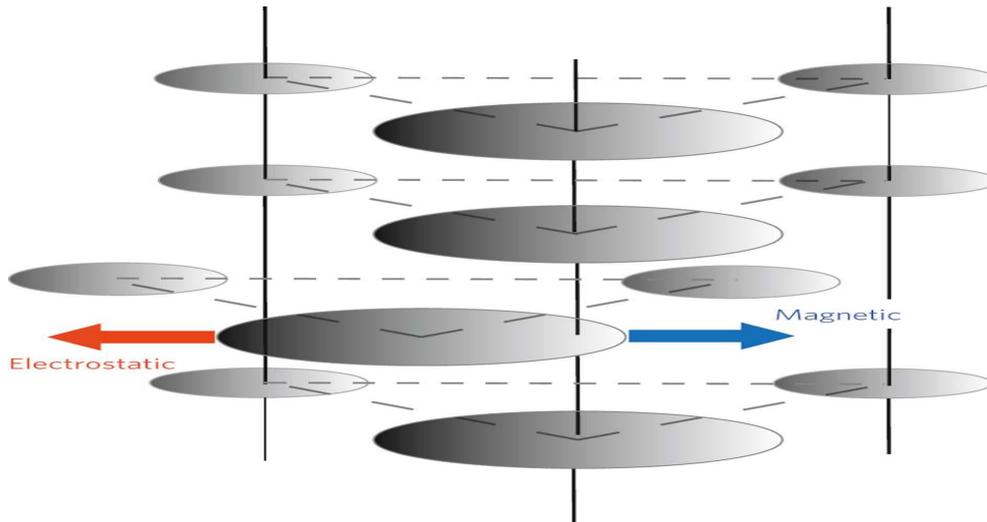


Figure 1. 6 Vortex de pancake

b. Force de Lorentz et ancrage des vortex.

La présence de vortex dans l'état mixte a des conséquences essentielles sur les propriétés physiques du matériau. Par exemple, la réponse électrodynamique du supraconducteur est presque entièrement déterminée par leur comportement. En effet, lorsque le matériau est traversé par un courant de densité J , les vortex sont soumis à une force, la force de Lorentz, perpendiculaire au courant de transport et au champ magnétique qui agit sur les lignes des vortex. La force par unité de longueur sur un vortex est définie par le produit vectoriel suivant:

$$F_L = J \times \Phi_0 \quad (\text{I. 5})$$

Cette force peut mettre en mouvement les vortex produisant ainsi un champ électrique. Le déplacement des électrons « normaux » présents dans les cœurs de vortex et le supraconducteur n'est donc plus en mesure de conduire un courant électrique sans perte (sa principale propriété est perdue). Toutefois, tous les échantillons contiennent des défauts

topologiques (interstices, lacunes, dislocations), chimiques ou «géométriques » (rayures, cassures) qui constituent d'excellents centres de piégeage des vortex. Ces derniers restent alors **ancrés** sur ces défauts. On appelle force moyenne d'ancrage la force de réaction exercée par les défauts sur un vortex. Elle est notée F_P (indice p pour « pinning »). Comme il s'agit d'une force de réaction, F_P est un vecteur égal mais opposé à F_L , dont l'amplitude varie de 0 à F_{Pmax} , la force moyenne maximale d'ancrage. Tant que $F_L < F_{Pmax}$, les vortex ne peuvent pas se mettre en mouvement. Nous sommes alors dans un régime d'ancrage des lignes de flux, ou «flux pinning». Par contre, lorsque $F_L > F_{Pmax}$, les défauts ne peuvent plus à eux seuls maintenir les vortex en place, et ceux-ci se mettent alors en mouvement. On appelle ce régime fluage, ou «flux flow». Le point d'équilibre $F_L = F_{Pmax}$ est appelé état critique, ou «critical state». La densité de courant requise pour générer l'état critique est appelée densité de courant critique, notée J_c . C'est la définition qui s'applique pour un matériau de type II.

c. Ecoulement flux flow, flux creep et thermally activated flux-flow (TAFF)

Les résultats expérimentaux de $E(J,T)$ sont présentés dans la figure I. 7, c'est une image classique d'un comportement de supraconducteur HTC. Sur ces courbes, on peut distinguer trois régimes qui dépendent de la valeur de J_c : le *thermally activated flux-flow (TAFF)* [10], le *flux creep* [11] et le *flux flow* [12]. Ces régimes se différencient par un comportement magnétique du supraconducteur différent qui est fonction de la force de Lorentz et donc du courant appliqué :

- ✚ Le régime *flux-flow* : s'établit lorsque les courants sont supérieurs au courant critique où la force de Lorentz est très supérieure aux forces d'ancrages des vortex. Cependant il en résulte un déplacement libre des vortex dans la même direction dans un mouvement collectif.
- ✚ Le régime *flux-creep* : ce régime a lieu autour du courant critique, il a une densité de vortex très forte. Les vortex interagissent entre eux. Quand l'un des deux se décroche (force de Lorentz plus la probabilité de saut), par interaction d'autres vortex vont se déplacer. Donc on va observer des déplacements de vortex par « paquets ».
- ✚ Le régime TAFF (*thermally activated flux-flow*) : il se génère pour les faibles courants, où les vortex sautent, en moyenne, tous dans la même direction d'un point d'ancrage à un autre de manière désordonnée. Ce régime dépend de la température (à basse température, le réseau de vortex est « gelé » il n'y a plus aucune dissipation).

Les pertes en régime TAFF sont négligeables devant les pertes en régime de *flux-creep*. Le régime *flux-flow* est le plus dissipatif.

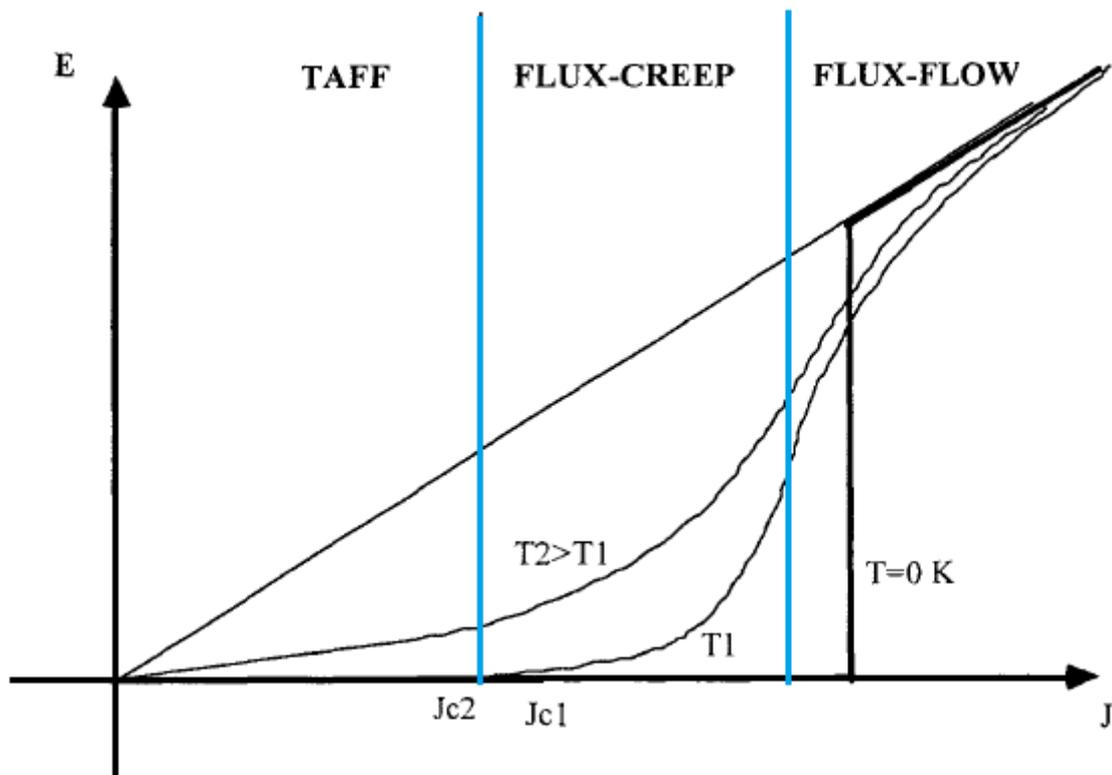


Figure I. 7 Illustration schématique des caractéristiques courant-tension pour les différents régimes.

Notre étude est basée sur le modèle d'Anderson-[13-14], qui a été introduit en 1960. Ce modèle décrit l'effet des interactions vortex-défauts et les interactions entre vortex voisins, dont l'intensité de courant est proche du courant critique. L'énergie thermique à des températures finies peut provoquer pour les lignes de flux des sauts hors de leur potentiel du puits d'ancrage suite à la loi d'activation d'Arrhenius.

La résistivité en fonction de l'énergie d'activation peut être donnée sous la forme [15] :

$$\rho(T) = \rho_n \exp(-U_0/K_B T) \quad (\text{I. 6})$$

Où U_0 représente l'énergie d'activation, ρ_n est lié au nombre de vortex activés simultanément, et $K_B = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann. $e^{-U_0/K_B T}$ est la probabilité qu'un vortex saute en dehors de son puits de potentiel.

I. 3. 3 Densité de courant critique : J_c

Lorsqu'un courant élevé est appliqué à un matériau supraconducteur, le comportement supraconducteur disparaît. La densité de courant pour laquelle le matériau n'est plus supraconducteur est appelée densité de courant critique. La définition de cette grandeur critique dépend du type de supraconducteur. Pour les supraconducteurs de type I, celle-ci correspond à la densité de courant maximum que peut supporter le matériau avant sa transition vers l'état normal (ou densité de courant produisant un champ critique). Pour les supraconducteurs de type II, la définition de cette grandeur est moins claire et peut être considérée comme celle qui amorce le désancrage et le déplacement des vortex sous l'effet de la force de Lorentz. Ce qui provoque des échauffements qui conduisent à la transition du matériau de l'état supraconducteur à l'état normal. La valeur de J_c dépend du champ magnétique appliqué et de la température, elle est déterminée expérimentalement en introduisant un critère arbitraire sur le champ électrique.

Les variations des valeurs critiques (les unes par rapport aux autres), du champ magnétique, de la température et de la densité de courant, déterminent un diagramme de phase de fonctionnement du supraconducteur schématisé théoriquement dans la figure I.8. Le matériau est supraconducteur seulement lorsque ses paramètres correspondent à un point à l'intérieur du volume délimité par le diagramme de phase.

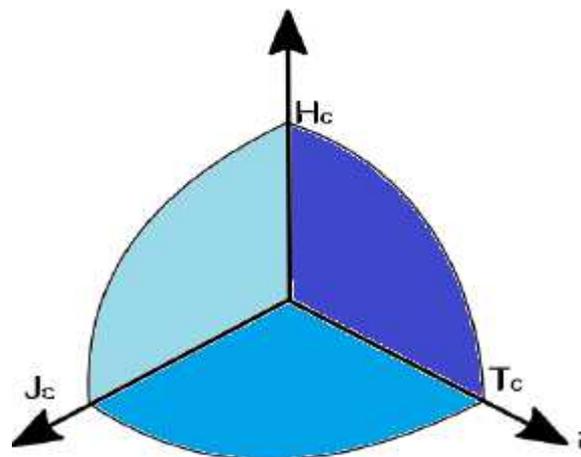


Figure I. 8 Représentation théorique du diagramme de phase d'un supraconducteur déterminé par les trois paramètres critiques : T_c , J_c , et H_c .

I. 4 Théorie de la supraconductivité

I. 4. 1 Théorie de London et modèle à deux fluides

La première théorie phénoménologique du comportement électromagnétique des supraconducteurs a été formulée par les frères F. et H. London en 1935 [16]. Cette théorie est basée sur la modification de l'ensemble des équations de Maxwell en termes de "modèle à deux fluides" [17]. Dans ce modèle, on propose l'hypothèse que la population totale des électrons n dans un conducteur parfait où la résistivité est nulle est donnée par la somme du nombre des électrons supraconducteurs n_s et celui des électrons normaux n_n , :

$$n = n_s + n_n = \text{constante}$$

pour une température en dessous de T_c , le modèle à deux fluides se traduit par un rapport fixe entre les densités des deux types de porteurs de charge. Cependant, le courant de transport a un effet déterminant sur le processus dynamique des porteurs de charge. Lorsqu'un courant passe à travers un échantillon supraconducteur, une compétition dynamique entre les deux types de porteurs de charge se produit en fonction de l'intensité du courant appliqué. A de très faibles courants, il est supposé que seulement les super électrons contribuent à la conduction et les électrons normaux n'ont pas d'effet sur le phénomène de conduction. En conséquence, aucune dissipation n'est observée, donc, $\rho = 0$. D'autre part, la conductivité électronique est donnée par :

$$\sigma = \frac{n_n e^2 \tau}{m} \quad (\text{I.7})$$

Où : n_n est la densité volumique des électrons normaux ;

e la charge de l'électron ;

τ le temps de relaxation ;

m la masse effective de l'électron.

Si un courant électrique est transporté par des électrons normaux dans un échantillon supraconducteur, il provoque naturellement une dissipation (une chute de tension se développe dans le sens du courant).

L'équation du mouvement d'un électron dans un champ électrique \vec{E} peut s'écrire comme:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (\text{I.8})$$

En multipliant l'équation (I.8) par $-n_s e$, on obtient :

$$\frac{d(-n_s e \vec{v}_s)}{dt} = \frac{n_s e^2 \vec{E}}{m} \quad (\text{I.9})$$

Les équations de London décrivent avec succès l'effet Meissner. La première équation de London relie le courant supraconducteur au champ électrique appliqué comme suit [17]:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{n_s e^2 \vec{E}}{m} \quad (\text{I.10})$$

Où :

$$\vec{J}_n = \sigma_n \vec{E}$$

$$\vec{J}_s = -n_s e \vec{v}_s \quad \text{et} \quad \vec{J}_n = -n_n e \vec{v}_n \quad (\text{I.11})$$

\vec{J}_s est la densité de courant supraconducteur et \vec{J}_n est la densité de courant normal, \vec{v}_s et \vec{v}_n sont les vitesses moyennes des électrons supraconducteurs et normaux respectivement à l'intérieur du matériau. La densité de courant total est :

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_s \quad (\text{I.12})$$

En considérant les équations de Maxwell [18], (Maxwell-Faraday liant \vec{E} à \vec{B} et Maxwell-Ampère liant \vec{J}_s à \vec{B}), on obtient l'équation de London :

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Où : } \lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}}.$$

L'équation de London, purement classique, traite les propriétés électrodynamiques du supraconducteur à l'échelle macroscopique. Sa solution, dans le cas unidimensionnel, est en décroissance exponentielle du flux magnétique à l'intérieur d'un volume semi-infini. Elle donne une interprétation de l'effet Meissner [17]. L'expression suivante, solution de l'équation de London, est aussi valable dans le cas d'un cylindre supraconducteur de longueur infinie, de rayon $R \gg \lambda_L$ avec \vec{B} parallèle à l'axe du cylindre, r donne la position dans le cas d'une symétrie cylindrique :

$$B(r) = B(0) \exp(-r/\lambda_L) \quad (\text{I.14})$$

Une autre conséquence de l'équation de London est l'apparition d'un courant supraconducteur de surface : en utilisant les mêmes équations de Maxwell, une solution de l'équation I.10 est obtenue en fonction de \vec{J}_s , qui remplace \vec{B} . Le courant d'écrantage de surface donne une explication physique phénoménologique de l'effet Meissner : c'est la réaction du supraconducteur à l'application du champ magnétique qui ainsi crée en son milieu un champ magnétique exactement opposé (diamagnétisme). Les valeurs expérimentales typiques de λ_L sont de l'ordre de 500 Å pour les supraconducteurs de type I et peuvent atteindre 1500 Å pour ceux de type II [17].

I. 4. 2 Approche thermodynamique, théorie de Ginzburg-Landau

Malgré son succès en expliquant l'effet Meissner, la théorie des frères London n'a pas expliqué certains phénomènes importants, dont l'énergie de surface à l'interface entre les régions normales et supraconductrices, le champ magnétique critique et le courant critique dans les couches minces. La théorie de V. Ginzburg et L. Landau (théorie GL), introduite en 1950, est une alternative à la théorie de London en appliquant la théorie des transitions de phases de Landau à la supraconductivité [19]. Elle est considérée comme la première théorie quantique phénoménologique de la supraconductivité [20]. Elle permet de décrire le

comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique élevé. Bien qu'elle fasse intervenir la mécanique quantique, elle est établie sur des postulats phénoménologiques et traite le problème d'un point de vue macroscopique tout comme la théorie de London. Toutefois cette théorie est phénoménologique, c'est-à-dire que malgré sa description cohérente des phénomènes associés à la transition de phases, elle n'a pas de justification microscopique du moins lors de son fondement, c'est une chose qui fut faite à posteriori par la théorie BCS. Selon Landau [20], les transitions de phase du deuxième ordre se produisent lorsque l'état d'un matériau change en continu, tandis que sa symétrie change d'une manière discontinue. On introduit un paramètre d'ordre complexe décrivant la fonction d'onde macroscopique des électrons supraconducteurs $\psi(\mathbf{r})$, qui est différente de zéro à $T < T_c$ égale à zéro à $T > T_c$, et $|\psi|^2$ est la densité des super-électrons n_s .

La théorie GL est en accord avec les résultats expérimentaux pris au voisinage de la température de transition T_c , et l'énergie libre est une fonction de ψ (qui est très petit au voisinage de T_c) [21]. La densité d'énergie libre de l'état supraconducteur s'écrit :

$$F_s(\mathbf{r}) = F_n(\mathbf{r}) + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right) \psi \right|^2 - \int_0^H \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad (I.15)$$

$F_s(\mathbf{r})$ représente l'énergie libre de l'état supraconducteur et $F_n(\mathbf{r})$ celle l'état normal.

Le terme $\int_0^H \vec{M} \cdot d\vec{H}$ est la contribution de l'énergie magnétique au système, alors que

$\frac{1}{4m} \left| \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right) \psi \right|^2$ provient des effets du champ magnétique sur l'impulsion, où \vec{A} est le

potentiel vecteur, \hbar la constante de Planck normalisée, α et β les constantes phénoménologiques qui sont reliées à la transition et à la stabilité.

Cette expression valable seulement autour de la transition, c'est-à-dire pour $T \approx T_c$ fait intervenir un paramètre complexe d'ordre supraconducteur, ψ , qui caractérise la population d'électrons n_s et est nul dans l'état normal. Afin de trouver la valeur minimale de l'énergie libre, une méthode variationnelle est appliquée, avec $\psi^*(\mathbf{r})$ le complexe conjugué de $\psi(\mathbf{r})$, pour donner les deux équations de Ginzburg-Landau :

$$\left[\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{4m} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right)^2 \psi \right] = 0 \quad (\text{I.16})$$

$$\vec{j}_s(r) = -\frac{iq\hbar}{2m} (\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*) - \frac{q^2}{mc} \psi^*\psi\vec{A} \quad (\text{I.17})$$

Où q représente l'amplitude du vecteur d'onde.

Ces deux équations prévoient l'existence d'un super courant, l'effet Meissner dans le cas où le paramètre d'ordre est uniforme et la quantification du flux.

La densité du super courant $\vec{j}_s(r)$ et le potentiel vecteur \vec{A} dans un supraconducteur obéissent à [22] :

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}_s(r) \quad \text{et} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (\text{I.18})$$

a. Longueurs caractéristiques

La théorie de Ginzburg-Landau introduit deux longueurs caractéristiques qui sont :

- La longueur de cohérence ξ qui caractérise l'échelle de variation de la densité d'électrons supraconducteurs n_s dans une zone intermédiaire entre partie supraconductrice et partie normale (voir figure I.9) ou plus précisément la variation du paramètre d'ordre $\psi(r)$;
- La longueur λ qui décrit la distance caractéristique sur laquelle le champ magnétique $B(r)$ pénètre dans le supraconducteur.

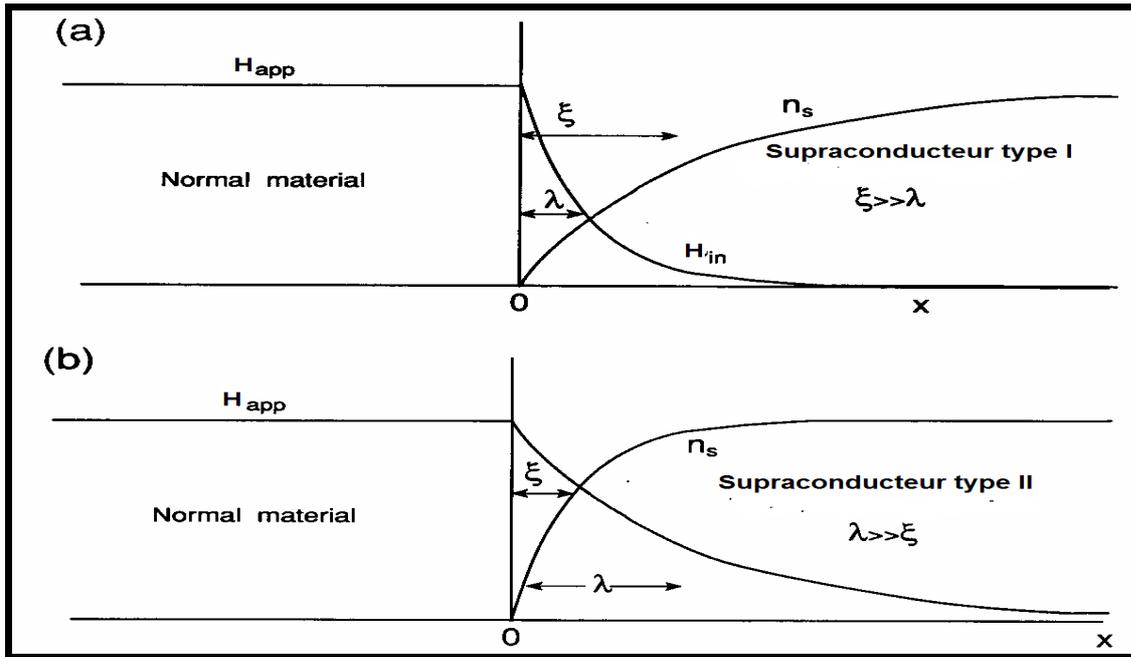


Figure I.9 Profondeur de pénétration du champ magnétique et densité des superélectrons à la surface d'un supraconducteur. [26].

Dans un supraconducteur de type I l'ordre de grandeur de ces deux quantités à $T = 0K$ est $\xi \approx 10^{-6}m$ et $\lambda \approx 10^{-8}m$, alors que pour un supraconducteur de type II $\xi \approx 10^{-9}m$ et $\lambda \approx 10^{-8}m$. La dépendance en température de ξ et λ s'écrit [19]:

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* a(T_C - T)}} \quad (I.19)$$

$$\lambda(T) = \frac{c}{e^*} \sqrt{\frac{m^* b}{4\pi a(T_C - T)}} \quad (I.20)$$

Où a et b sont des constantes phénoménologiques, les grandeurs $m^* = 2m$ et $e^* = 2e$ correspondent respectivement à la masse et à la charge effective des paires de Cooper avec m la masse d'un électron et e sa charge.

Une étude thermodynamique montre que le rapport de Ginzburg-Landau $\kappa = \lambda/\xi$ permet de discriminer les 2 types de supraconducteurs et de remonter aux champs critiques.

On distingue deux cas :

- Si λ est faible devant ξ , le supraconducteur est de type I et le diagramme d'état (H,T) comporte 2 zones représentées sur la figure 1.10 :
 - au dessous de $H_{c1}(T)$, le supraconducteur est dans l'état Meissner (champ expulsé) .
 - au dessus de $H_{c1}(T)$, le supraconducteur est dans l'état normal (pénétration complète).
- Si, au contraire, λ est plus grand que ξ , le supraconducteur est de type II, et le diagramme d'état (H,T) comporte 3 zones représentées sur la figure 1.10 :
 - au dessous de $H_{c1}(T)$, le supraconducteur est dans l'état Meissner (champ expulsé).
 - entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$, le supraconducteur est dans l'état mixte (pénétration partielle du champ sous forme de vortex) .
 - au dessus de $H_{c2}(T)$, le supraconducteur est dans l'état normal (pénétration complète).

On outre, λ et ξ sont reliées à une propriété importante des supraconducteurs HTC qui est leur anisotropie conséquence de leur structure cristalline à caractère bidimensionnel. Dans les oxydes étudiés, les propriétés électriques ne sont pas les mêmes selon les plans CuO_2 (le plan (ab)) et la direction perpendiculaire à ces plans (selon l'axe c). Cette anisotropie induit donc un comportement différent selon la direction du champ appliqué ou du courant imposé. Un paramètre quantitatif utilisé :

$$\tau = \frac{m_c}{m_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \quad (1.21)$$

Ou, m représente la masse effective des électrons supraconducteurs, ab et c indiquent l'espace relatif à la valeur considérée (parallèle au plan ab et parallèle à l'axe c respectivement). Les valeurs du paramètre τ sont liées à plusieurs grandeurs selon le composé choisi.

On note :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\tau \approx 3000$ [23,24]
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\tau \approx 25$ [25]

L'existence de l'anisotropie dans ces composés joue un rôle important dans la structure même des vortex qui pénètrent dans le matériau et par conséquent sur les propriétés d'ancrage. Muller et Coll ont défini un autre paramètre magnétique : le champ d'irréversibilité, $H_{irr}(T)$. C'est la ligne de démarcation dans le plan $H(T)$ en-dessous de laquelle un comportement hystérétique est observé et au-dessus de laquelle l'aimantation du supraconducteur devient réversible.

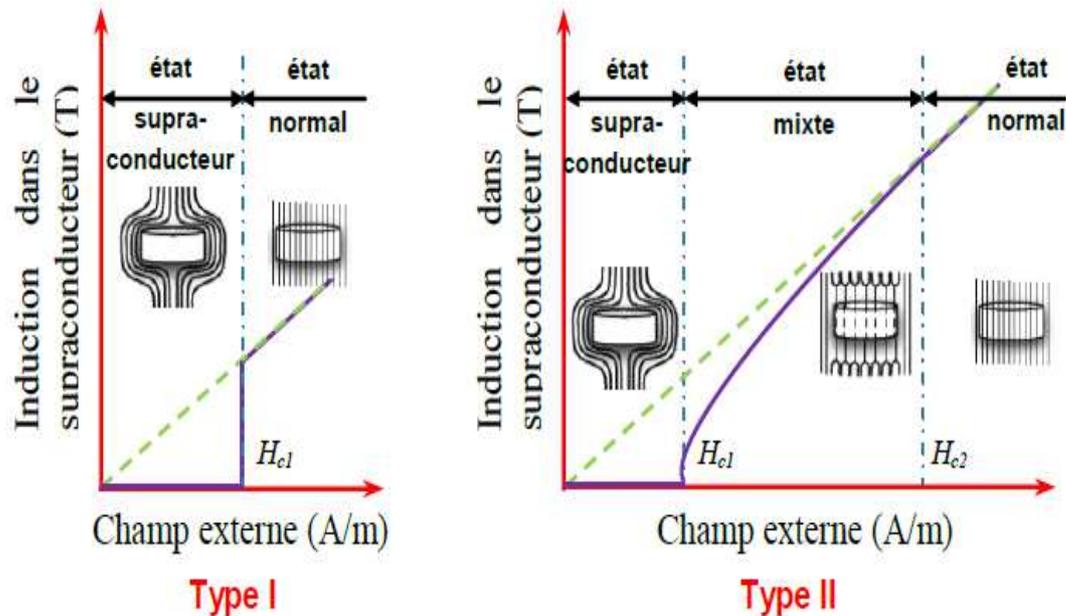


Figure I. 10 Les deux types de supraconducteurs.

b. Quantification du flux magnétique:

La quantification du flux magnétique dans un supraconducteur a été prédite par F. London [21]. On place un anneau supraconducteur dans un champ magnétique plus faible que le premier champ critique ($H < H_{c1}$) à $T > T_c$. Comme l'anneau supraconducteur est à l'état normal, les lignes du flux magnétique traversent l'intérieur de l'anneau, ces lignes de flux peuvent être piégées par refroidissement de l'anneau dans le champ (méthode « Field Cooled » ou FC). Lorsque la température est abaissée en dessous de la température critique T_c le champ magnétique s'annule. Selon la loi de Faraday de l'induction, la diminution instantanée du champ magnétique à l'intérieur de l'anneau produit un courant supraconducteur ou super courant pour empêcher la diminution du champ.

Les lignes de flux générées par le super courant continu restent piégées à l'intérieur de l'anneau lorsque le champ magnétique extérieur n'est plus appliqué ($H = 0$).

Dans les supraconducteurs de type II, la pénétration du champ magnétique est discrète sous forme de quanta de flux d'amplitude $\Phi_0 = hc/2e$ (Fig. I.11). Le matériau est alors dans un état mixte (pour $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$) où les quanta de flux appelés aussi vortex (à cause des tourbillons de courants supraconducteurs créés par le matériau autour des lignes de flux pour annuler le champ magnétique).

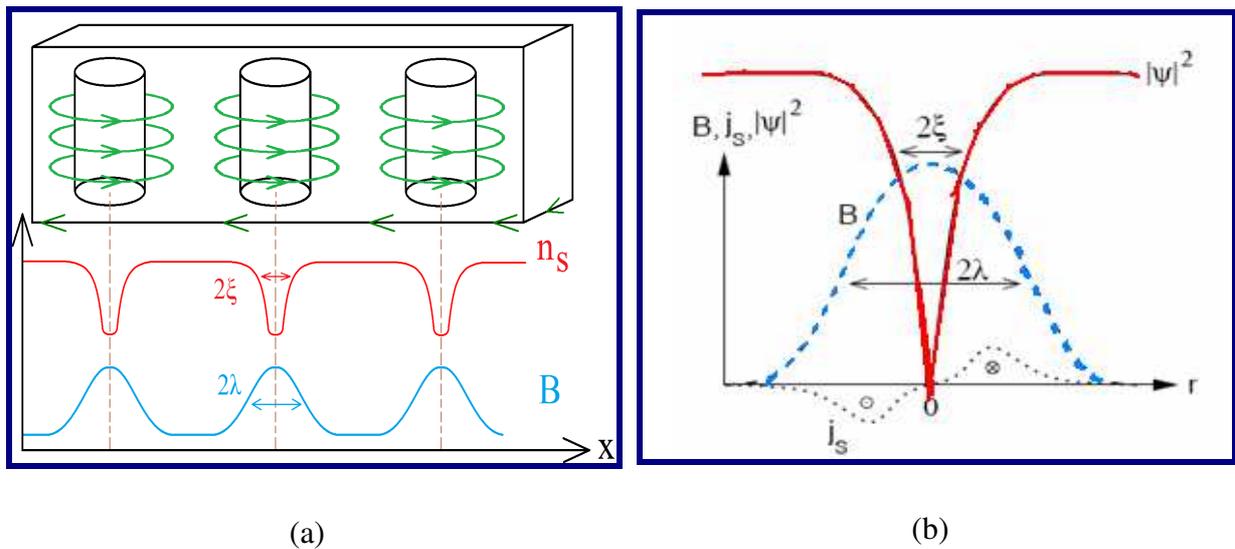


Figure I. 11 (a) Représentation schématique des vortex dans un barreau supraconducteur de type II et des variations spatiales relatives de B et n_s mettant en évidence λ et ξ . (b) Variations spatiales de $|\psi|^2$, B , et j_s autour du centre du vortex [25].

I. 4. 3 Théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer



En 1957, John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer formulent la première théorie microscopique de la supraconductivité (BCS) [7]. Cette théorie prouve que l'état fondamental supraconducteur est constitué de paires d'électrons, appelées depuis paires de Cooper. Cet état ordonné résulte de l'existence d'une attraction entre électrons par des vibrations du réseau atomique, donc un électron de conduction se déplaçant dans le métal provoque sur son parcours une déformation locale et momentanée du réseau par une attraction qu'il exerce sur les ions positifs. Ces ions en se déplaçant créent un excès de charge positive. Un autre électron sera soumis à cet excès de charge positive qui a fait écran à la charge négative du premier électron (figure I. 12). Comme les électrons circulent beaucoup plus vite que les ions, le deuxième électron subit l'effet prolongé de la charge positive quand le premier électron est loin de lui. Donc l'interaction entre les deux électrons a une grande portée. Les paires d'électrons se déplacent sans dissipation d'énergie dans le réseau cristallin. Le second électron est donc mis en mouvement par une vibration du réseau, c'est-à-dire par un phonon créé par le premier électron. Par ce phénomène d'absorption de phonon, le second électron se retrouve, en quelque sorte, "tracté par le premier sans fournir aucun effort".

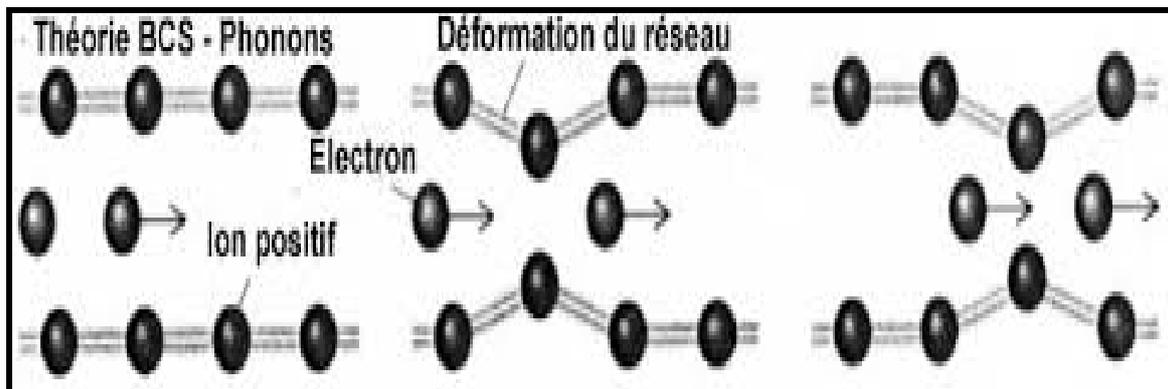


Figure I. 12 Schématisation du mécanisme de formation des paires de Cooper.

La théorie BCS a aussi mis en évidence le fait que l'énergie de liaison Δ des paires de Cooper est très faible devant l'énergie de Fermi. Ainsi, seuls les électrons ayant une énergie réduite ε peuvent s'apparier, telle que :

$$\varepsilon < |\varepsilon_F - \Delta| \quad (\text{I.22})$$

Il se crée alors une bande d'énergie, de part et d'autre de l'énergie de Fermi, interdite aux électrons normaux, où seuls les électrons supraconducteurs existent et forment des paires de Cooper. En dessous de cette bande se trouvent les électrons de valence, au-dessus, ce sont des électrons de conduction normaux.

Avec cette théorie, des calculs théoriques avaient prédit que la température critique ne pouvait dépasser la trentaine de Kelvins. Cette prédiction démentie par la découverte des supraconducteurs à haute température (découverte en 1986 par Johannes Georg Bednorz et Karl Alexander Müller [28] de la supraconductivité dans un oxyde de cuivre, lanthane et baryum avec $T_c = 35 \text{ K}$) et de l'alliage intermétallique MgB ($T_c = 39 \text{ K}$) s'est avérée basée sur des approximations non justifiées.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Statistical Physics Part 1*, Vol. 5 of Course of Theoretical Physics, Pergamon (Moscow), 3rd Ed. (1994).
- [2] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Gomra., 120 b, 122 b, 124 c (1911).
- [3] W. Meissner et R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* 21, 787 (1933).
- [4] F. et H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* A149, 71 (1935).
- [5] <http://www.ccas-web.org/superconductivity/> consulter le 02/12/2016
- [6] H. Padamsee, J. Knobloch et T. Hays : *RF superconductivity for accelerators*. Wiley series in beam physics and accelerators technology, (1998).
- [7] J. Bardeen, I. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*, *Phys. Rev.* 108 , 329 (1957).
- [8] R.K. Puri et V. K. Babbar, *solide state reaction* S. Chand publication. 8th edition, réimprimé (2009).
- [9] A.A. Abrikosov, *J. Experim. Theoret. Phys. (USSR)* 32, p.1442, 1957 (translation: *Soviet Phys. – JETP* 5, p. 1174, (1957).
- [10] P. Anderson and Y. Kim, *Theory of the motion of Abrikosov Flux Lines*, *Rev. Mod. Phys.*, *Hard Superconductivity* : 36 30 (1964)
- [11] T. P. Sheahen, *Introduction to High-Temperature Superconductivity*, Plenum Press, New York (1994).
- [12] D. Huse, M. Fisher and D. Fisher, *Are superconductors really superconducting* *Nature*, vol 358, (August 1992).
- [13] [40] Y. B . Kim, C . F. Hempstaed and A . R. *Phys .Rev.*129, 528 (1963).
- [14] P. W . Anderson, *Phys .Rev.Lett.*9, 309 (1962).
- [15] Akdogan, M., Terzioglu, C., Varilci, A., Belenli, I.: *Physica B* 405 (2010) 4010.
- [16] F. London et H. London : *The Electromagnetic Equations of the Superconductor*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, A149:71, (1935).
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, 7th Edition, (1996).
- [18]. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, New York, Wiley, (1962).
- [19] V. Ginzburg et L. Landau : *On the theory of superconductivity*. *Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP)*, 20, 1064, (1950).
- [20] L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical Physics*, 3rd edn, part 1 (Nauka, Moskow 1976).

- [21] V. V. Schmidt, *Physics of Superconductors, Introduction to Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin, (1997).
- [22] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, New York, Wiley, (1962).
- [23] D. E. Farrell, R. G. Beck, M. F. Booth and D. M. Ginsberg, *Phys .Rev.B* 42, 6758 (1990) .
- [24] C. Martinet, S. H. Brongersma, P. H. Kes, D. G. DeGroot, and A. A. Menovsky, *Phys.Rev.Lett.* 69, 2276 (1992).
- [25] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree and J. Z. Liu, *Phys .Rev .Lett* 62, 1908 (1989) .
- [26] S. Bousson , *Etude des phénomènes thermiques dans les cavités accélératrices supraconductrices en niobium rigidifiées par projection thermique*. Thèse de doctorat, Paris XI, Orsay, 2000. Février (2000).
- [27] M. Thinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd Edition, Mc Graw-Hill Inc, P. 319 (1996).
- [28] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system*, *z. Phys. B. Cond. Matter* 64, 189 (1986).

Chapitre II

Propriétés supraconductrices des Cuprates

II.1. Les cuprates supraconducteurs

Jusqu'en 1986, la température de transition des supraconducteurs a été limitée à 23K [1]. Au cours de cette année, Berdnorz et Muller [2] ont synthétisé le composé supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avec T_c 30K, et bientôt d'autres cuprates supraconducteurs ont été découverts avec des températures de transition plus élevées. Le matériau HTSC ayant la plus haute T_c est le $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (Hg1223) qui a été trouvé par Schilling et al [3] en Avril 1993. Les familles des cuprates supraconducteurs peuvent être classées selon les éléments qu'ils contiennent et le nombre des couches d'oxyde de cuivre adjacentes dans chaque bloc supraconducteur.

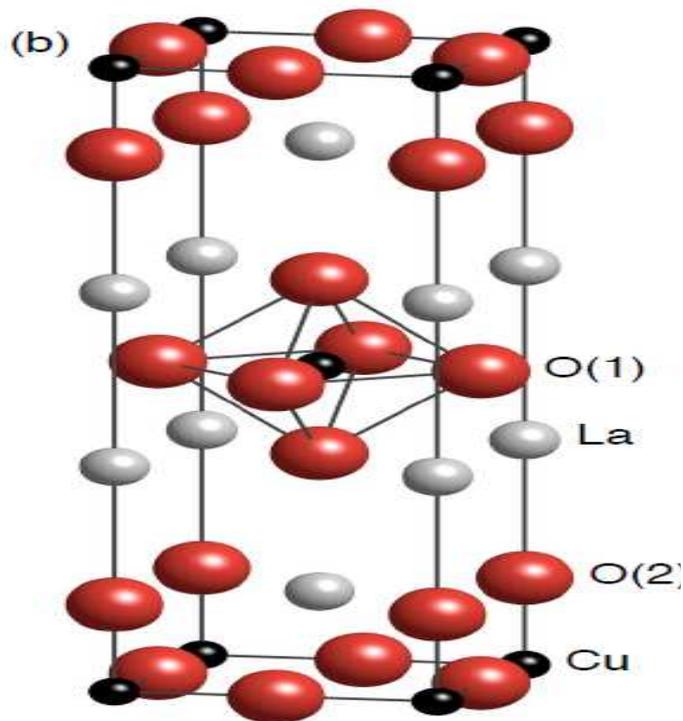


Figure II. 1 Structure cristalline du composé La_2CuO_4 , les paramètres de maille de $a=b=3.8\text{\AA}$ et $c=13.2\text{\AA}$. Sa structure comporte des ions d'oxygène autour du cuivre qui donne une forme octaédrique.

On cite ci dessous quelques familles supraconductrices aux hautes températures (figure II.2) :

- ✚ **LBCO** : LBCO $[(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4]$ est le premier supraconducteur à haute température à base d'oxyde ayant une température critique égale 35K.

- ✚ **YBCO** : YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) (la plus haute T_c atteint environ 92K) est le premier matériau qui a écrasé le record de la température de l'azote liquide (77K), il a été publié par Wu et al en 1987[4]
- ✚ **BSCCO** : la formule générale du system BSCCO est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ avec une température $T_c=20\text{K}$ ($n=1$, phase 2201), $T_c=85\text{K}$ ($n=2$, phase Bi2212[5]) et $T_c=110\text{K}$ ($n=3$, phase Bi2223[6]).
- ✚ **TBCCO** : de formule générale $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ avec l'intervalle des températures de transition variant de $T_c=85\text{K}$, ($n=1$, phase Ti2201), $T_c=110\text{K}$ ($n=2$, phase Ti 2212) et $T_c=125\text{K}$ ($n=3$, phase Ti 2223) [7].

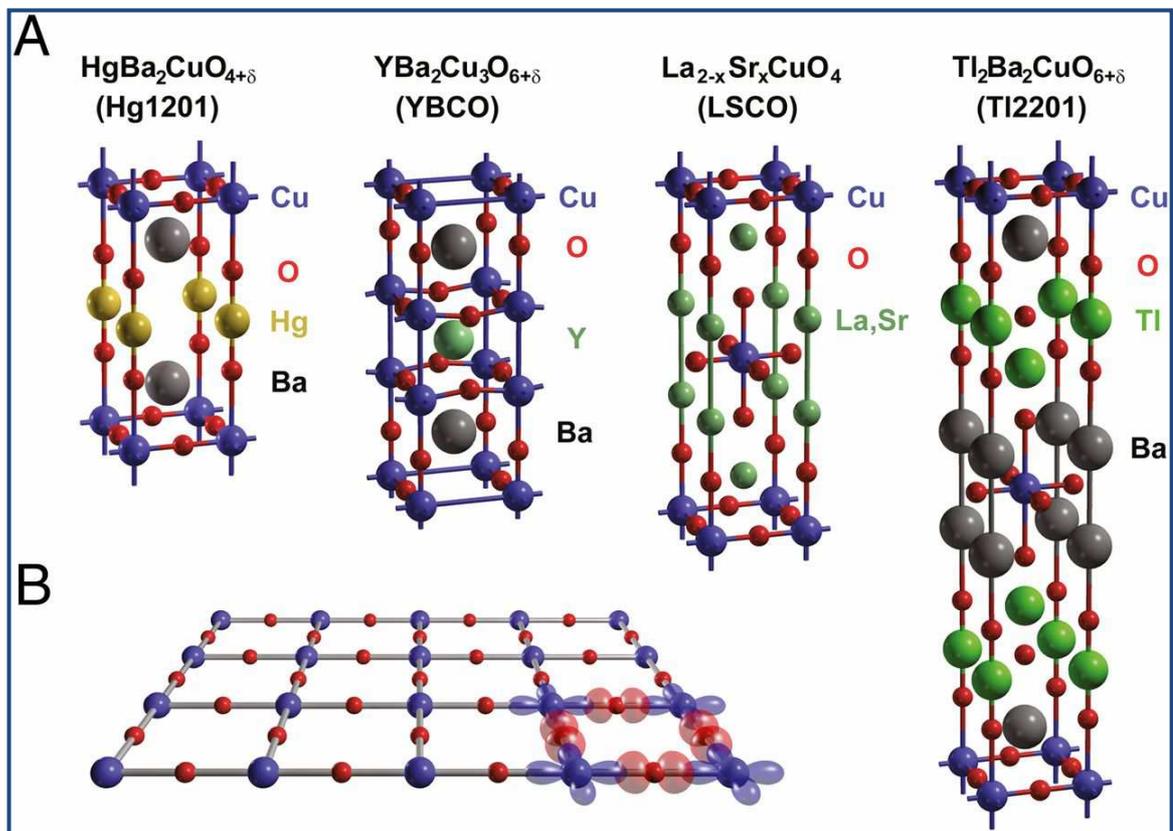


Figure II. 2 Les différentes familles des supraconducteurs cuprates

Un autre supraconducteur a été découvert avec une température critique de 39K, c'est le diborure de magnésium MgB_2 [8]

Récemment en 2008, l'équipe de H. Hosono [9] a obtenu une T_c maximale de 64K dans un supraconducteur à base de Fe (voir figure II.3).

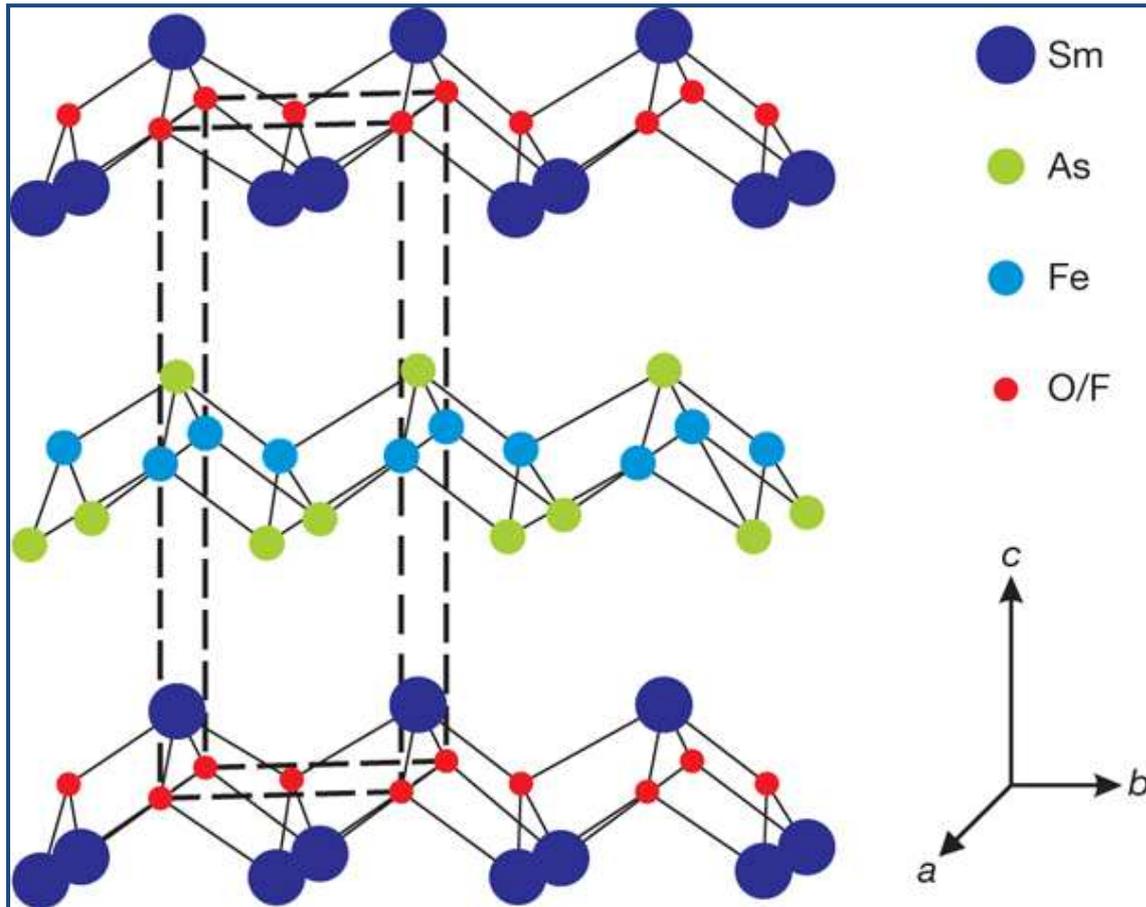


Figure II. 3 Structure cristalline du SmFeAsO_{1-x}F_x [10]

II. 1.1 Définitions et généralités

Le point commun à tous les cuprates supraconducteurs est la présence de couches bidimensionnelles de plans carrés de cuivre et d'oxygène CuO₂ séparées par des blocs réservoirs de charges (voir tableau II. 1).

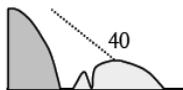
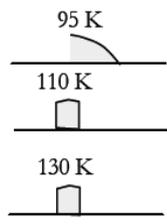
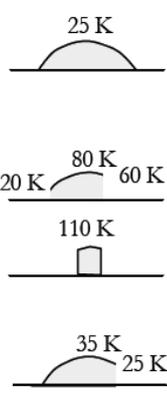
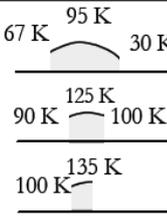
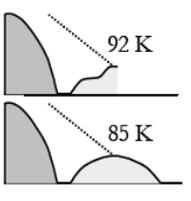
composé	nb plans /surnom	diagramme de phase	spécificités
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ $La_{2-x}Ba_xCuO_4$	1/0201		Effets structuraux liés aux tilts des octaèdres d'oxygènes, distortion à $x=1/8$ Dopage inhomogène.
$Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$	1/2201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$Bi_2Sr_2CuO_{6+x} /$ $Bi_2Sr_{1+x}La_{1-x}CuO_{6+y}$ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$	1/2201 2/2212 3/2223 2/2212		Superstructure incommensurable liée à une modulation des plans réservoirs BiO. Dopage peut-être inhomogène. Se clivent facilement donc idéaux pour des techniques de surface. Très anisotropes.
$HgBa_2CuO_{4+x}$ $HgBa_2CaCu_2O_{8+x}$ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$	1/1201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$	2/123		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface. Réservoirs : des chaînes Cu-O-Cu qui confèrent une certaine anisotropie dans le plan. Peu anisotrope selon c. Le dopage x est différent du nombre de porteurs par plans. (NB: il existe un composé à dopage non variable, donc sans désordre : $YBa_2Ca_4O_8$ sous-dopé $T_C=80K$)

Tableau II. 1 Liste des différentes familles de cuprates [11]

Holger Family	B Family	(a)	(b)	(c)	
Pb Family	Tl, Ti Family				
La Family	B Family				
TBCO Family	Hg Family				
(1)	(a-1)			(c-1)	
		T_c		T_c	
	<chem>Ca_{1-x}Na_xCuO_{2-x}</chem>	26		<chem>Sr_{1-x}CuO_{2-x}</chem>	48
	<chem>Pb_{1-x}Sr_xLaCuO_{2-x}</chem>	33		<chem>La_{1-x}CuO_{2-x}</chem>	45
	<chem>La_{1-x}M_xCuO_{2-x}</chem>	30		<chem>Tl_{1-x}Ba_xCuO_{2-x}</chem>	92
	<chem>Bi_{1-x}Sr_xLnCuO_{2-x}</chem>	38		<chem>HgBa_{1-x}CuO_{2-x}</chem>	98
	<chem>TlBa_{1-x}La_xCuO_{2-x}</chem>	45			
(2)	(a-2)		(b-2)	(c-2)	
		T_c		T_c	
	<chem>La_{1-x}Sr_xCaCuO_{2-x}</chem>	60	<chem>Pb_{1-x}Sr_xY_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	80	
	<chem>(La_{1-x}Ca_x)Ba_{1-x-y}La_{x+y}CuO_{2-x}</chem>	80	<chem>Y_{1-x}Ca_xBaCuO_{2-x}</chem>	90	
	<chem>Bi_{1-x}Sr_xCaCuO_{2-x}</chem>	90	<chem>Bi_{1-x}Sr_xCa_{1-y}YCuO_{2-x}</chem>	96	
				<chem>YBa_{1-x}CuO_{2-x}</chem>	93
				<chem>TlBa_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	110
				<chem>Tl_{1-x}Ba_xCaCuO_{2-x}</chem>	110
				<chem>HgBa_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	120
(3)	(a-3)		(b-3)	(c-3)	
		T_c		T_c	
	<chem>Bi_{1-x}Sr_xCaCuO_{2-x}</chem>	110	<chem>TlBa_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	131	
	<chem>TlBa_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	123		<chem>TlBa_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	133
				<chem>Tl_{1-x}Ba_xCaCuO_{2-x}</chem>	125
				<chem>HgBa_{1-x}CaCuO_{2-x}</chem>	135

Tableau II. 2 Classification des famille HTS suivant les couches Cu-O[12]

II. 1.2 ^[13] Diagramme de phase des cuprates

Une des approches possibles pour comprendre le mécanisme à l'origine de la supraconductivité dans les cuprates est d'étudier le diagramme de phases en fonction du dopage, ou nombre de porteurs de charge par plan CuO_2 , présenté sur la figure II.4.

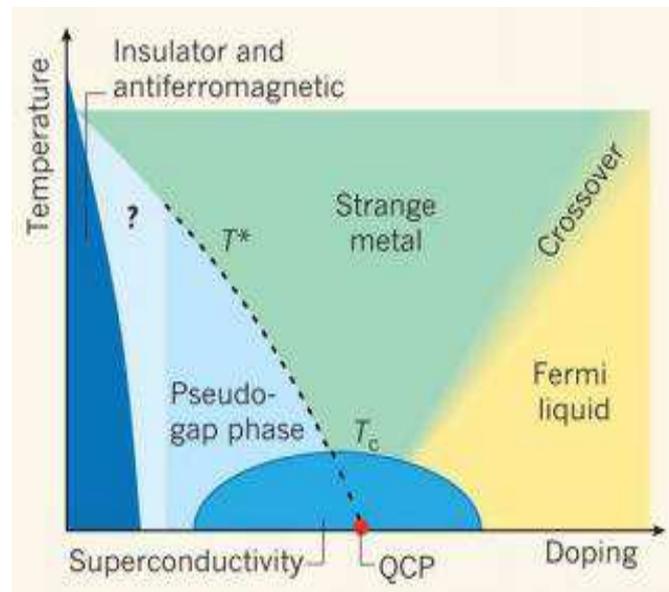


Figure II.4 Diagramme de phases générique des cuprates supraconducteurs

a. Isolants de Mott :

Les cuprates sont des isolants de Mott antiferromagnétiques. Leur bande de conduction est en principe à moitié remplie et ils devraient être conducteurs. Lorsque la bande de conduction devient étroite on ne peut plus traiter les interactions électron-électron comme une perturbation devant le terme d'énergie cinétique. Quand l'énergie associée à la répulsion coulombienne entre électrons devient plus importante que celle associée au saut des e^- d'un site atomique, l'état fondamental est un isolant de Mott. La bande de conduction s'est scindée en 2 bandes de Hubbard : la bande inférieure est totalement remplie tandis que la bande supérieure est vide. Les mesures de diffraction neutronique ont mis en évidence l'ordre antiferromagnétique de cet isolant. Les atomes de cuivre des plans CuO_2 sont dans un état ionisé de valence +2. Les ions Cu^{2+} ont la dernière couche électronique dans une configuration $3d^9$ ce qui donne un moment magnétique de $1 \mu_B$ (magnéton de Bohr). Ce sont ces moments magnétiques des ions Cu^{2+} qui sont supposés être dans un ordre antiferromagnétique. La température de Néel, de l'ordre de plusieurs centaines de Kelvin à dopage nul, chute rapidement quand celui-ci augmente et l'ordre antiferromagnétique est détruit par un ajout de quelques pourcents de trous par plan CuO_2 .

b. Phase "normale" :

Il s'agit ici de discuter des propriétés métalliques des cuprates dans leur phase dite normale mais qui selon le dopage présentent des propriétés distinctes.

c. Métal étrange :

Il correspond à la partie du diagramme où le dopage est optimal (la T_c est maximale). Le caractère métallique provient du fait que dans cette région, les cuprates ont une surface de Fermi (calculée à partir de mesures ARPES : Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy) conforme à celle prédite dans une description de type liaisons fortes. Toutefois les propriétés de transport, Raman et conductivité ne sont pas celles d'un bon liquide de Fermi : résistivité dans les plans CuO_2 linéaire avec la température, pas de saturation lorsque le libre parcours moyen est de l'ordre de la taille de la maille élémentaire, conductivité de type non Drude... Ainsi l'existence d'une surface de Fermi ne signifie pas nécessairement qu'il existe des quasi particules de longue durée de vie (les résultats précédents montrant au contraire un très fort amortissement des quasi particules). La théorie des liquides de Fermi pour un système d'électrons en interaction repose sur l'existence d'une surface de Fermi. Les excitations du système se décomposent en excitations incohérentes qui vont décroître très rapidement et des excitations cohérentes de durée de vie beaucoup plus longue. On peut se représenter ses interactions cohérentes comme des quasi particules qui se propagent librement (leur masse est la masse renormalisée des électrons qui dépend des interactions avec la mer de Fermi). On caractérise ces quasi particules par leur poids spectral $Z_k < 1$ qui est d'autant plus grand que ces quasi particules sont bien définies (en k). La durée de vie ($1/T_k$ de cette excitation cohérente devient de plus en plus importante à mesure qu'on s'approche de la surface de Fermi.

Par ailleurs les mesures de susceptibilité magnétique par diffusion inélastique montre des corrélations magnétiques centrées autour du vecteur d'onde antiferromagnétique $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ de 1 à 2 ordres de grandeurs supérieures à celle des métaux paramagnétiques. La région sous-dopée semble encore marquée par la proximité de la phase antiferromagnétique.

d. La phase pseudogap :

Dans la phase sous-dopée, les différentes techniques expérimentales ont montré qu'il s'ouvre à $T^ < T_c$ ce qu'on a appelé un pseudogap dont l'origine est encore mal comprise. Ce pseudogap correspond à une suppression partielle des excitations de basse énergie (degrés de liberté de charges et de spins) contrairement à un vrai gap qui supprime toutes les excitations*

au niveau de Fermi. T^* croît quand le dopage diminue depuis le dopage optimal vers la région sous-dopée. Ce pseudo-gap s'ouvre principalement dans les directions $(0; \pi)$ et $(\pi; 0)$

e. Phase sur-dopée :

Les différentes mesures effectuées dans la partie sur-dopée de la phase normale semblent toutes indiquer que les cuprates se comportent comme un "bon" liquide de Fermi.

f. La phase supraconductrice :

L'effet Josephson a mis en évidence que les porteurs de charges dans l'état supraconducteur sont bien des paires de Cooper dont la densité diminue avec la température, tout comme les supraconducteurs décrits par la théorie BCS. En revanche de nombreuses observations de cet état montrent les divergences avec ces supraconducteurs.

L'évolution de la T_c en fonction du dopage montre que celle-ci culmine pour un dopage optimal de 0.16. Elle est décrite par la loi de Presland-Tallon, vérifiée par l'ensemble des cuprates :

$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - 82.6. (p - 0.16)^2 \tag{II.1}$$

On observe une décroissance linéaire $n_s \sim 1 - T/ T_c$ avec la température de la densité superfluide dans les cuprates, alors que dans les supraconducteurs conventionnels cette décroissance est exponentielle. Ceci se comprend si on considère que le gap n'a pas une symétrie s. Le gap présente généralement la pleine symétrie du cristal. Le groupe d'espace associé aux cuprates (lorsqu'on considère une symétrie purement tétraédrique) $D4h$ a 4 représentations irréductibles et le gap peut être une combinaison linéaire de ses représentations schématisées figure II.5.

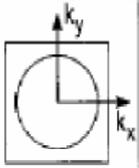
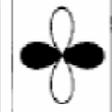
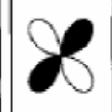
Group-theoretic notation	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
Order parameter basis function	constant	$xy(x^2-y^2)$	x^2-y^2	xy
Wave function name	s-wave	g	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Schematic representation of $\Delta(k)$ in B.Z.				

Figure II.5 Symétries possibles du gap supraconducteur pour le groupe d'espace $D4h$

II. 1.3 Caractéristiques supraconductrices intrinsèques

[14]a. Anisotropie de la supraconductivité

Parmi les caractéristiques des supraconducteurs à haute T_c , la majorité d'entre eux ont une structure très anisotrope et sont à base de cuivre. Il a été montré que la supraconductivité avait lieu dans les rangées, plans ou couches contenant le cuivre lorsque celui-ci est en valence mixte (+II et +III), ceci étant provoqué généralement par la non-stœchiométrie en oxygène. Les cuprates supraconducteurs, ont des propriétés supraconductrices (résistivité, courant de transport) dans les plans cristallographiques (a,b) bien supérieures à celles mesurées suivant leur axe c perpendiculaire. Ceci est en accord avec l'existence de profondeurs de pénétrations et longueurs de cohérence différentes suivant l'axe c et les directions a et b, mises en évidence par le rapport d'anisotropie Γ :

$$\Gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \quad (\text{II.3})$$

La structure plus ou moins lamellaire et notamment la distance entre les feuillets contenant le cuivre, influence ce rapport. L'anisotropie est par exemple plus importante dans les cuprates au bismuth ou thallium que dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

D'une manière générale, le piégeage des vortex est plus fort lorsque le champ magnétique est orienté selon les plans (a,b) que lorsqu'il est orienté parallèlement à c.

b. Courant critique

L'anisotropie du piégeage des vortex a pour conséquence directe (force de Lorentz) une anisotropie de la densité de courant critique J_c . J_c dépend de la température et du champ environnant et est obtenue soit directement en mesure de transport ou par calcul à partir d'un cycle d'hystérésis d'aimantation sous champ (modèle de Bean [15], appliqué aux supraconducteurs anisotropes [22]), donné par la relation :

$$\text{En magnétisme} \quad J_c = \frac{20\Delta M}{\left[b \left(1 - \frac{b}{3a} \right) \right]} \quad (\text{II.4})$$

avec $b < a$ en (cm) et ΔM en (emu/cm^3)

II. 2 Structure cristallographique et électronique des cuprates à base de Bismuth

La famille des supraconducteurs dits au bismuth, de formule générique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ est composée de 3 éléments principaux correspondant à $n = 1, 2$ et 3 : l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ou « phase Raveau » [17] (Bi-2201), l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) [5] et l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [6,18] (Bi-2223). Ils ont une structure pérovskite avec deux feuillets Bi-O où le Bismuth se trouve en site octaédrique distordu. La séquence $\text{SrO}-(\text{CuO}_2-\text{Ca})_{n-1}-\text{CuO}-\text{SrO}$ constitue le bloc pérovskite. Le nombre n représente le nombre de plans de cuivre dans la maille élémentaire, deux plans de cuivre successifs sont séparés par un plan de calcium. Suivant la déficience en oxygène de la couche pérovskite, l'environnement du cuivre peut être octaédrique, pyramidal ou plan carré. Chaque empilement est décalé d'une demi-longueur de maille suivant a et b . Ce décalage intervient entre les deux feuillets de Bismuth. Il oblige un doublement de la maille selon c pour une description complète de la symétrie [19]. Comme le montre la figure II.6, une seule couche pérovskite sépare deux feuillets Bi-O dans la phase Bi-2201, et par contre la structure de la phase Bi-2223 découle de celle de la phase 2212 par insertion d'un plan carré cuivre-oxygène $[\text{Cu}-\text{O}_2]$ et d'un nouveau plan calcium.

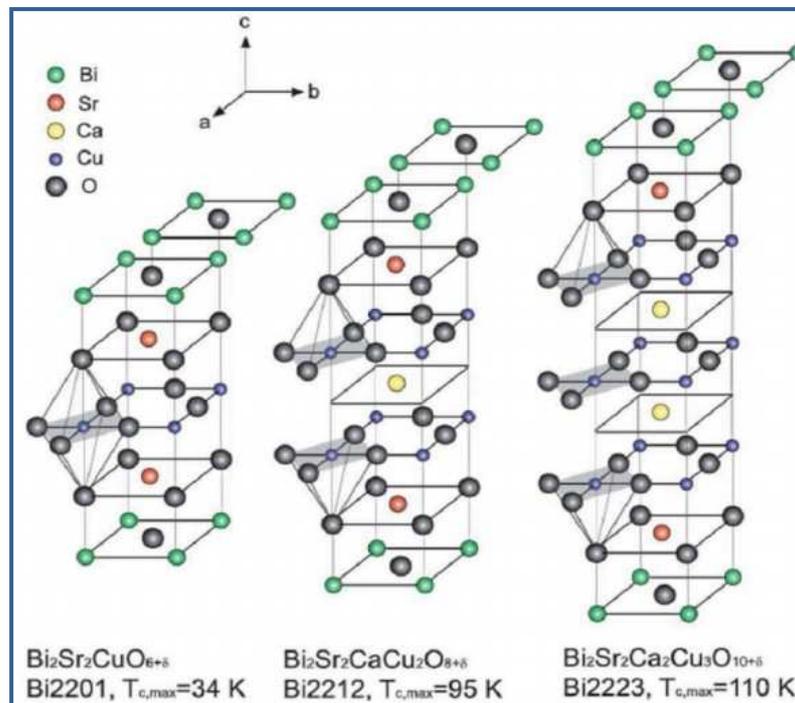


Figure II.6 Structure cristallographique des phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$ [20]

Le tableau II.3 regroupe les paramètres de maille des différentes phases de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$	5.371	5.372	24.59
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	5.395	5.39	30.65
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	5.4	5.4	37

Tableau II. 3 Récapitulatif des paramètres de maille des phases Bi2201, Bi2212 et Bi2223.

Les phases de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ sont de symétrie orthorhombique.

a. Composés Bi-2212 :

La structure cristallographique du composé Bi-2212 est basée sur l'inter croissance de 4 feuillets de type NaCl : SrO/BiO/BiO/SrO avec des feuillets : CuO/Ca/CuO de type pérovskite qui sont empilés alternativement selon l'axe *c*. Les octaèdres CuO_6 sont alors disjoints en deux pyramides CuO par intercalation d'un plan d'atomes Ca (**Fig. II.7**). Le groupe d'espace orthorhombique est Bb2b (avec les paramètres cristallins de la maille élémentaire $a=5.415\text{Å}$, $b=5.421\text{Å}$ et $c=30.88\text{Å}$). Les paramètres cristallins a et b étant très proches, la structure de la phase Bi-2212 est considérée comme pseudo-tétraгонаle. Les plans CuO_2 sont les plans conducteurs. Les doubles plans BiO jouent le rôle de réservoirs de charges et les plans SrO et CaO assurent la stabilité de la structure.

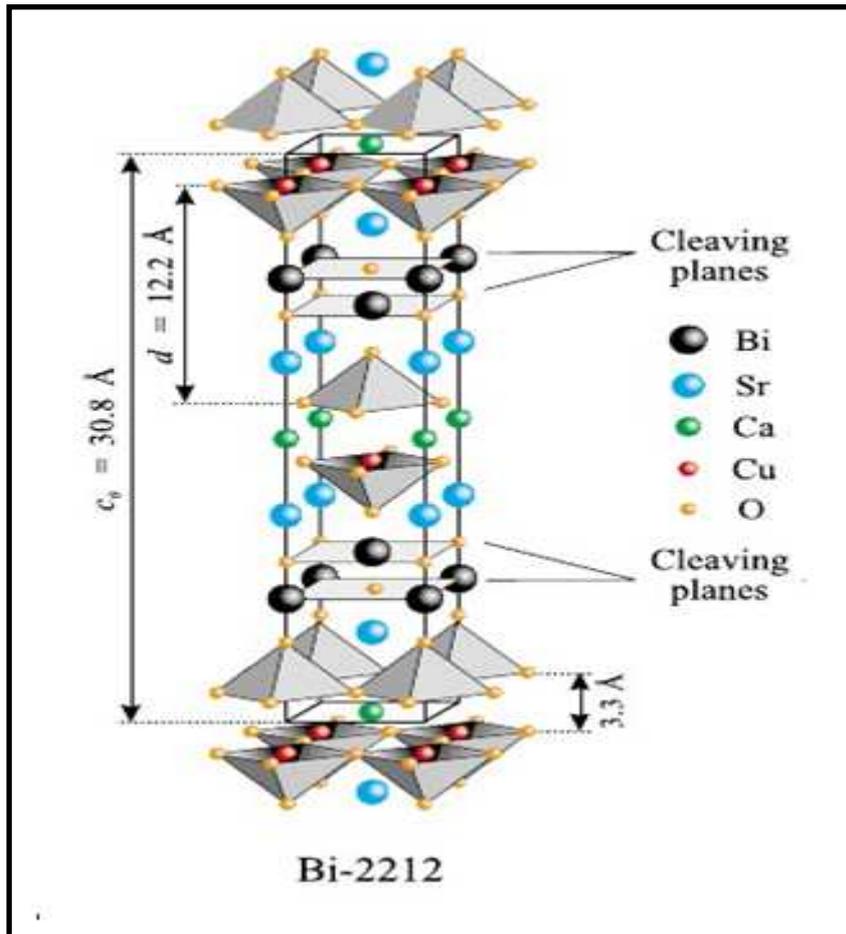


Figure. II.7 Structure cristalline de la phase Bi-2212

La structure est en réalité plus complexe du fait de l'existence d'une modulation incommensurable selon la direction b [21-25]. La modulation est définie par un vecteur \mathbf{q}^* dans le réseau réciproque ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$) :

$$\mathbf{q} = q_1 \mathbf{a}^* + q_2 \mathbf{b}^* + q_3 \mathbf{c}^*$$

Dans le système Bi-2212, $q_1=0$, $q_3=1$ et seule la composante q_2 est irrationnelle :

$$\mathbf{q} \approx 0.21\mathbf{b}^* + \mathbf{c}^* \quad (\text{II.2})$$

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer l'origine de cette incommensurabilité : effet du cuivre [26], effet de la paire solitaire $6s^2$ de Bi_{III} [22], effet des oxygènes supplémentaires dans les couches BiO [27-28] ou distorsion structurale [29-31].

La structure de bandes électroniques des SHTC est mal connue. Ils présentent, pour les faibles taux de substitution, une phase AF isolante où les électrons des plans CuO_2 occupent les états de la bande hybride des orbitales 3d du cuivre et 2p de l'oxygène. Dans l'état normal, le système d'électron est fortement corrélé [32]. Aux forts taux de substitution, les corrélations électroniques diminuent. Pour les composés très anisotropes tels que Bi-2212 et Tl-2212 l'intégrale de transfert dans la direction perpendiculaire aux plans est petite devant E_F , énergie de Fermi dans les plans. La surface de Fermi est alors "ouverte" proche d'un cylindre de section modulée. Dans ce dernier cas, le rapport des masses effectives des électrons dans les directions parallèles et perpendiculaires aux plans ou rapport d'anisotropie $\frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}$ peut être très grand.

Dans les phases à base Bismuth, le calcul des charges montre que le cuivre possède la valence la plus courante : +2. Les propriétés supraconductrices de ces matériaux dépendent principalement du nombre de porteurs de charges (trou) dans les plans CuO_2 , cependant, les phases au bismuth ne sont stables que si elles comportent un léger excès d'oxygène inséré dans les plans $(\text{BiO})_2$ [33]. Cet excès d'oxygène, responsable de la modulation incommensurable de ces structures suivant l'axe b [34], contribue aussi à augmenter le nombre de porteurs de charges dans les plans CuO_2 [35](figure II. 8).

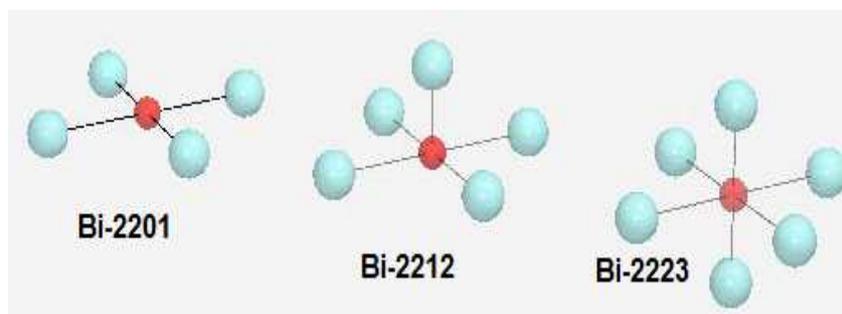


Figure II.8 Coordination des plans Cu-O dans les cuprates à base de bismuth

Les plans Cu-O possèdent trois propriétés particulières [11]:

- *la présence d'ions de transition Cu^{2+} . Par leur valence résultant de la configuration électronique $3d^9$ de leur dernière couche électronique et leur environnement cristallographique dans un octaèdre d'oxygène (Figure II. 9), ces ions possèdent un trou unique sur une orbitale d de type x^2-y^2 . La répulsion coulombienne U_d sur cette orbitale est très élevée. La faible valeur du spin $\frac{1}{2}$ de Cu^{2+} renforce les effets de fluctuations quantiques de spin.*

- L'existence d'une forte covalence entre ions Cu^{2+} et ions O^{2-} , liée à la géométrie de ces plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.8\AA seulement) et au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène ϵ_p et du cuivre ϵ_d sont les plus proches parmi les ions de transition. Cette covalence correspond ici à l'hybridation entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du Cu et l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu.
- la structure bidimensionnelle progresse notamment les effets quantiques.

Le tableau II. 3 présente les paramètres typiques des plans CuO_2 .

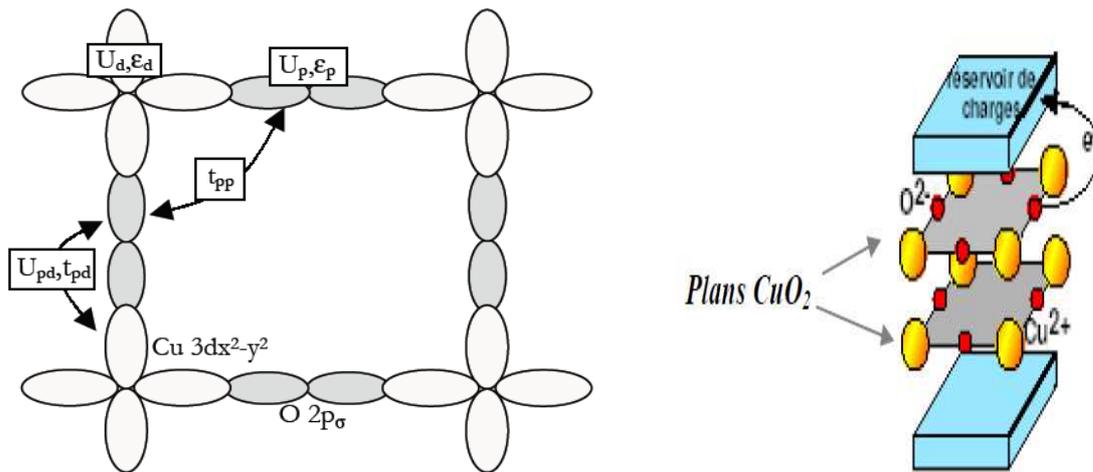


Figure II. 9 Schématisation de la contribution des plans CuO_2 dans les cuprates [36]

U_d	9.5 ± 1
U_p	5 ± 1
U_{pd}	1 ± 0.5
$\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d$	3.5 ± 0.5
t_{pd}	1.5 ± 0.2
t_{pp}	0.65 ± 0.05

Tableau II. 3 Paramètres typique des plans CuO_2 en eV[37]

II. 3 Effet du dopage sur les cuprates à base de bismuth

Les BSCCO dits cuprates à base de bismuth sont ainsi défini, car ils contiennent tous des couches plates de cuivre et des atomes d'oxygène. Ces couches sont les porteurs de supercourant. Depuis leur découverte, des efforts ont été déployés sur les systèmes Bi-Sr-Ca-Cu-O pour étudier leurs propriétés supraconductrices par substitution partielle ou addition d'éléments [38-42]. L'amélioration ou la destruction des propriétés supraconductrices dépend des caractéristiques du dopant dans la structure cristalline. Ces composés ont été dopés sur des sites différents du système BSCCO, par des éléments de terres rares [43, 44], des métaux alcalins [45] et des métaux de transition [46-47, 48]. Ces recherches ont montré des changements dans les propriétés électriques, structurales, morphologiques et magnétiques en fonction de la concentration du dopant. On cite ci-dessous quelques travaux en indiquant l'influence des substitutions ou additions des éléments sur les propriétés supraconductrices des différentes phases Bi-Sr-Ca-Cu-O :

- ✚ Rhee et al. [49] ont étudié les effets de Pb sur la formation de la phase haute T_c en fonction du rapport Bi / Pb, il a constaté que la substitution de Bi par 30% de Pb qui est la limite adéquate pour la formation de la phase haute T_c . La substitution partielle de bismuth par du plomb dans le système Bi conduit à trois types de composés supraconducteurs: la phase semi-conductrice ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_x$), la phase basse T_c ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$) et la phase haute T_c ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$) avec des températures de transition supraconductrice de 7 K, 80 K et 110 K, respectivement.
- ✚ Le dopage par des métaux alcalins tels que K, Rb et Cs a été réalisé par Petrasko et al sur le système Bi-2223.[50]. Les résultats montrent qu'un pourcentage de 30% de K, Rb et Cs conduit à une augmentation de T_c , de la densité de courant critique J_c et une diminution de la résistance à l'état normal.

II.4 Effet des conditions de préparation sur la formation des phases BSCCO

En plus de ce qui a été cité, les conditions de préparation telles que la température ambiante, le recuit (temps, température et pression), la composition, le type et la quantité des produits chimiques, le traitement thermique et les procédures opérationnelles affectent la formation de la phase. Un petit changement dans les conditions peut conduire à endommager la structure. Ainsi, les propriétés supraconductrices (température critique, densité de courant critique, etc.) changent positivement ou vice-versa.

- ✚ Hermiz et al. [51] ont préparé la phase $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Sr}(\text{Ba})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ avec Pb (0-0,5) et Ba(0-0,5) par réaction à l'état solide. L'effet de la substitution de Bi, Ba et Sr par Pb, le temps de frittage (frittage et trempe), la température et la teneur en oxygène du supraconducteur ont été étudiés. Ils ont constaté que les échantillons sont multiphasés avec la phase haute T_c (Bi-2223), la phase basse T_c (Bi-2212) et la phase d'impureté. La meilleure valeur de T_c est 122K pour la composition avec $x = 0,2$ et $x = 0,1$.
- ✚ Al-Abodi et al [52] ont élaboré le composé $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ par réaction à l'état solide. Trois composés sont formés à la température de frittage de 870°C durant 150 h. Afin d'étudier l'effet des conditions de refroidissement du supraconducteur après frittage, le premier composé a été refroidi dans le four, le deuxième a été trempé à l'air et le troisième dans l'azote liquide. Ils ont constaté que la trempe à l'air donne une meilleure transition vers la phase haute T_c , en comparaison avec celle refroidie dans le four. Ils ont conclu que pour La et Sm à la concentration 0.2, la résistivité est plus élevée et le comportement du matériau retourne vers l'état semi-conducteur.
- ✚ Ilonca et al. [53] ont étudié l'effet de la substitution partielle du Ca par Y, Er et Lu sur les propriétés structurales et de transport des céramiques supraconductrices $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{CA}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ avec $(0 \leq x \leq 0.03)$. La substitution de Y, Lu et Er au niveau du site de Ca induit la diminution de la fraction volumique de la phase 2223 et l'augmentation des fractions volumiques des phases 2212 et 2201. Ils ont observé une dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température à l'état normal. Ils ont observé près le même taux d'enfoncement de la T_c pour l'ensemble de ces substitutions. Ils attribuent la suppression T_c à l'augmentation de la teneur en oxygène dans les doubles couches Bi_2O_2 avec l'augmentation des concentrations de Y, Lu et Er. Ils concluent que l'excès de charges positives pour Re^{3+} provoque la répulsion entre les couches CuO_2 de sorte que la séparation des CuO_2 - CuO_2 augmente. L'augmentation de la concentration de terres rares induit un excès en oxygène incorporé entre les doubles couches Bi_2O_2 [54].

II.5 Effet du dopage et de la substitution sur la phase Bi-2212

De nombreux travaux ont traité de l'influence de dopants autres que l'yttrium sur le site calcium. Parmi ceux-ci, citons quelques études comparatives effectuées sur des échantillons céramiques et comparant l'influence du dopant [55]

:

- *Tarascon et al. [56] ont été les premiers à étudier les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ avec $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$. Ils ont montré que toutes les phases se forment, mais qu'il apparait des phases secondaires en début et fin de série (La, Pr et Yb, Lu).*
- *Yoshizaki et al. [57] ont mis en évidence que la température critique évoluait en fonction du rayon ionique pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ où $R = \text{La, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Y}$ et Yb . Au contraire, Sumana Prabhu et al. [54] n'ont pas trouvé de corrélation entre rayon ionique et T_c en comparant le dopage par Pr, Gd et Er.*
- *Les travaux de Gao [58] ont porté sur l'influence du magnétisme des dopants en analysant les compositions des céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ où $R = \text{Y}$ (diamagnétique) et Gd, Pr (paramagnétiques). Ils ont montré qu'il n'y avait pas de relation entre le magnétisme de l'élément dopant et la chute de la température critique.*

II. 5. 1. Effet du dopage de l'yttrium sur la phase Bi2212

Le dopage en trous des plans CuO_2 est obtenu par l'introduction d'oxygène en excès qui se place dans les plans BiO et qui « pompe » les électrons des plans CuO_2 . Ainsi les blocs réservoirs assurent un transfert de charges (trous) vers les plans CuO_2 , qui acquièrent alors les propriétés supraconductrices. Concernant les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, la substitution d' Y^{3+} sur le site Ca^{2+} entraîne l'entrée continue d'oxygène dans la structure [22]. Celle-ci est trop faible pour compenser exactement la substitution non isovalente $\text{Y}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$. Par conséquent, lorsque la teneur x en yttrium croît, le taux des porteurs dans les plans CuO_2 diminue. Au fur et à mesure que x augmente, ce mécanisme de compensation partielle des charges est de moins en moins efficace. La composition parent ($x = 0$) légèrement sur-dopée ($T_c = 82 \text{ K}$) peut être amenée à un état de dopage optimal lorsque $x = 0,28$ ($T_c = 92 \text{ K}$) puis atteint le régime sous-dopé pour de plus fortes concentrations en yttrium ($x = 0,43$; $T_c = 86$

K) [59] . Il est donc difficile de contrôler le taux des porteurs dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, du fait de ce mécanisme complexe de formation de trous. Kluge *et al.* [60] suggèrent que la concentration des trous est déterminée par $p = (\delta - x) / (2 - p')$ où p' fait référence au bismuth $\text{Bi}^{3+p'}$.

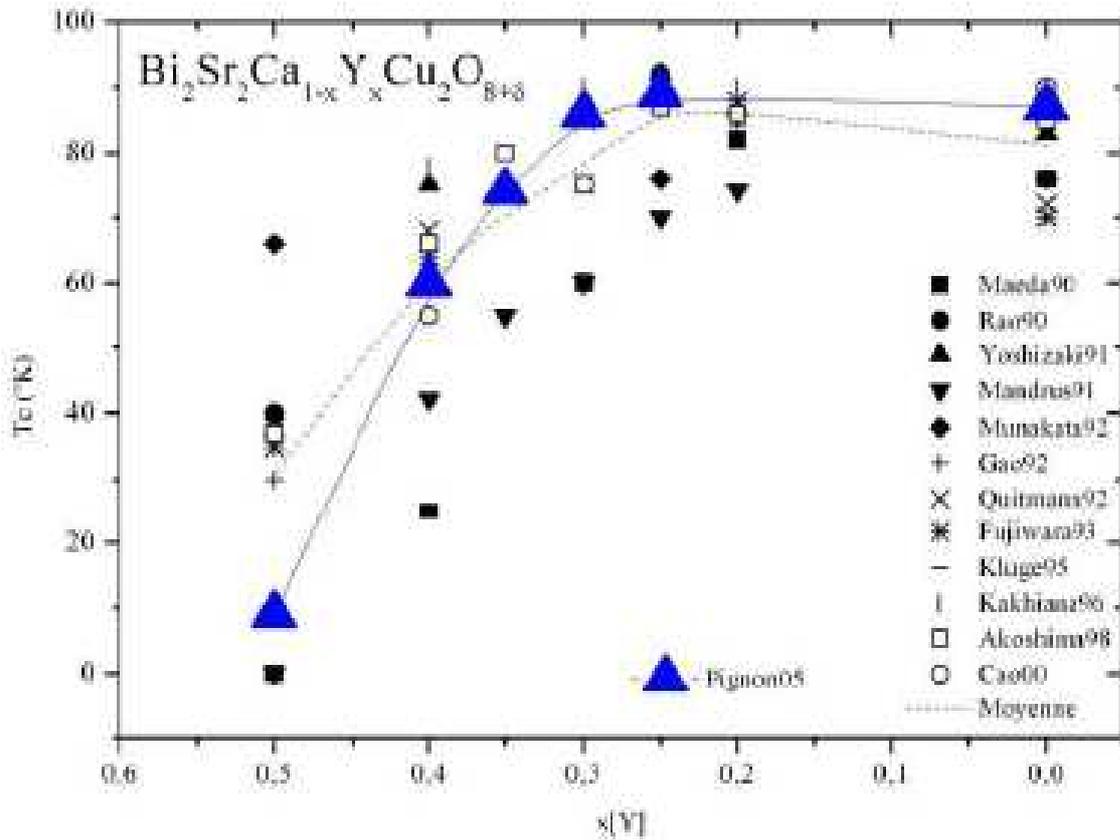


Figure II.10 Evolution de la température critique des $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ en fonction de la concentration en Yttrium [61]

- Kishore et al. [62,63] ont étudié les propriétés de l'état normal du système $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$). Ils ont trouvé que la substitution par Y favorise la transformation de la phase majeure (2223) en phase (2212). La limite de solubilité de Y dans le système BSCCO (2223) est marquant comme autour de $x = 0,02$.

Les échantillons avec des teneurs plus élevées en Y ont montré deux étapes de la transition analogue qu'ils ont estimé l'indication de la présence des deux phases. Ils ont conclu que la substitution en Y diminue la concentration des porteurs en trous à la fois des deux phases Bi-2223 et Bi-2212 avec une augmentation d'interaction de phonons d'électrons à basse température. En revanche, ils ont constaté que T_c diminue avec la substitution de Y. Les

paramètres de maille ne varient pas beaucoup dans la phase haute T_c Bi-2223. Le paramètre c de la phase basse T_c , toutefois, la diminution avec l'augmentation de la concentration en Y. Ils ont conclu que la diminution du paramètre c indique que Y est substitué à l'ion Ca^{2+} de la phase Bi-2212. La largeur de la transition supraconductrice ΔT_c augmente avec x qui indique que les échantillons sont devenus de plus en plus hétérogènes. Des petites étapes secondaires sont figurées dans les courbes R-T pour les échantillons dopés. Ils pensent que ces étapes sont dues au couplage intergranulaire dans la phase Bi-2223. Ils ont vérifié que pour une concentration optimale des trous, T_c est maximale. Au-dessus et en dessous de cette valeur optimale, T_c diminue. Ils attribuent la dégradation des propriétés supraconductrices à la diminution de la concentration des trous.

II. 5.2 Effet du dopage au Cerium sur les BSCCO

Parmi les différentes phases à base de bismuth dopés aux lanthanides, le Cerium a été incorporé dans quelques études pour améliorer les propriétés supraconductrices [64, 66]. Jin et al. [67] ont rapporté la croissance cristalline de Bi-2212 dopé au Ce à partir de la fusion eutectique. Ils ont rapporté que T_c décroît progressivement avec l'augmentation de la concentration en Ce dans le cristal et la supraconductivité disparaît lorsque la concentration en Ce devient supérieure à 0.4.

- Une autre étude a été faite par Shabna et al. [68], ils ont testé l'effet du dopage au Ce sur le site Sr dans la série $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}CexCa_{1.1}Cu_{2.1}O_{8+\delta}$ avec $x=0.2, 0.4$ et 0.6 . Il a été révélé que la supraconductivité ne se produit que pour $x=0.2$ et le mécanisme de conduction dans l'état normal dépend fortement de la température de frittage. Les auteurs ont associé le comportement semi-conducteur observé comme conduction pour $x=0.4$ et $x=0.6$ à conséquence de dopage en trous et au désordre structurel.

Dans le cas où le Cérium est additionné dans les séries $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{1.1}Cu_{2.1}Ce_xO_{8+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$), on obtient la température de transition critique $T_{c,on}$ la plus élevée, aussi bien que la densité de courant critique de transport J_c , pour $x=0.1$ [69]. En particulier l'échantillon ($x = 0.5$) montre un comportement semi-conducteur à l'état normal.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] P. Masson : “Etude d'écrans supraconducteurs a haute température critique massifs. Application a la réalisation d'une machine électrique de conception originale”, thèse doctorat, groupe de recherche en électrotechnique et électronique de Nancy, (2002).
- [2] Bednorz, J. G. & Müller, K. A. Possible highT_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B* 64, 189–193 (1986).
- [3] Schilling J. S. M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott. *Nature*. 363. 56 (1993).
- [4] M. K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 ,908 (1987)
- [5] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27 , L209 (1988)
- [6] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B* 38 , 8885 (1988)
- [7] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* 332 , 138 (1988)
- [8] J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, D. Chateigner, R. Tournier, *Physica C* 264 325 (1996)
- [9] Y. KAMIHARA ET AL., Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x=0.05-0.12) with T_c=26 K. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 130 11, 3296. (2008)
- [10] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen & D. F. Fang, *Nature* 453, 761-762 (2008)
- [11] J. Bobroff, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Thèse de Doctorat (2004).
- [12] Eisaki et al. *Phys. Rev. B* (2004) vol. 69 (6) pp. 064512
- [13] http://www.mpq.univ-paris-diderot.fr/IMG/pdf_rapportcuprate.pdf
- [14] V. Rouessak, Université de Caen, Institut Des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Thèse de Doctorat (1997).
- [15] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* 8 , 250 (1962) .
- [16] E. M. Gyorgy, R. B. Van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* 55 , 283 (1989) .
- [17] C. Michel, M. Hervieu, M.-M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* 68, 421 (1987)

- [18] S. Kayama, U. Endo, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 , L1861 (1988)
- [19] L. Antunes, université de Bordeaux, Thèse de doctorat (2007)
- [20] http://laser-arpes.cn/EN/Research/Research_CUHTC2.html
- [21] Y. Gao et al., *Science*, vol. 241, p. 954, (1988).
- [22] A. Q. Pham et al., *Physica C*, vol. 194, p. 243, (1994).
- [23] A. Ruyter, Université de Caen, Thèse de Doctorat (1994).
- [24] M. Subramanian et al., *Science* , vol. 239, p. 1015, (1998).
- [25] J. M. Tarascon et Y. L. Page, "Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$," *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 9382, (1988).
- [26] A. K. Cheetham et al. "Control of copper valence in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_8$," *Nature*, vol. 333, p. 21, (1988).
- [27] Y. Le Page et al., *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 6810, (1989).
- [28] A. Yamamoto et al., *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 4228, (1990).
- [29] G. Calestani et al., *Physica C*, vol. 161, p. 598, (1989).
- [30] S. Kambe et al., *Physica C: Superconductivity*, vol. 250, p. 50, (1995).
- [31] X. B. Kan et S. C. Moss, *Acta Cryst. B*, vol. 48, p. 122, (1992).
- [32] F.C. Zhang and T.M. Rice, *Phys. Rev. B* 37, p.3759 (1988).
- [33] G. Triscone, J. Y. Genoud, T. Grof, A. Junod, J. Muller, *Physica C*, 176, 247, (1991).
- [34] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, Y. Le Page, K. Reemschnig, R. Ramesh, R. Jones, G. Pleizier, G. W. Hull, *Physica C*, 172, 13, (1990).
- [35] H. Zhang, H. Sato, *Physica C*, 214, 265 (1993)
- [36] P. Bourges, «Thèse de doctorat », Université Paris-Sud, centre d'Orsay, (2004)
- [37] Kampf A. P., *Physics Reports*, 249 219 (1994).
- [38] C. Terzioglu, M. Yilmazlar, O. Ozturk, E. Yanmaz, Structural and physical properties of Sm-doped $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$, *Physica C* pp 119. 423 (2005)
- [39] T. D. Dzhafarov, M. Yilmazlar, The effect of Ag electromigration on the properties of BiPbSrCaCuO superconductors, *Physica C* 140–146. 292 (1997)
- [40] V. G. Prabitha, A. Biju, R. G. A. Kumar, P. M. Sarun, R. P. Aloysius, U. Syamaprasad, Effect of Sm addition on (Bi,Pb)-2212 superconductor, *Physica C* 433 , 28 (2005) .
- [41] T. D. Dzhafarov, H. Cömert, M. Altunbas, . Alver, T. Küçükömeroğlu, A. Kopya, Diffusion of Ag in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors, *Journal of Alloys and Compounds* 221 , 264–266. (1995)

- [42] K. N. Kishore, M. Muralidhar, V. H. Babu, O. Pena, M. Sergent, F. Beniere, Effect of rare-earth Sm³⁺ substitution on the superconducting properties of the $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}SmxCu_3O_y$ system, *Physica C* 204 , 299. (1993)
- [43] Biju A, Guruswamy P, Syamaprasad U. Influence of Pb on structural and superconducting properties of rare earth modified $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$. *Physica C* ; 466: 23-28.(2007)
- [44] Biju A, Abhilash Kumar RG, Aloysius RP, Syamaprasad U. Flux pinning properties of rare earth modified (Bi,Pb)-2212 superconductors. *Supercond. Sci. Technol.* 19, 854-859. (2006)
- [45] Fujiwara M, Nagae M, Kusano, Y, Fujii T, Takada J. Li doping to the 2212 phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. *Physica C* , 274: 317-322.(1996)
- [46] Gul IH, Rehman MA, Ali M, Maqsood A. Effect of vanadium and barium on the Bi-based (2223) superconductors. *Physica C* ; 432: 71-80. (2005)
- [47] Matsumoto A, Kumakura H, Togano K. Hg doping effects on synthesis, microstructure and superconducting properties of the Bi-2212 phase. *Physica C* 319: 34-40. (1999)
- [48] Pignon B, Autret-Lambert C, Ruyter A, Decourt R, Bassat JM, Monot-Laffez I, Ammor L. Study of the yttrium and zinc substitutions effects in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ compounds by transport measurements. *Physica C* ; 468: 865-871 (2008).
- [49].Rhee, C. K. , C. J. Kim, H. G. Lee, I. H. Kuk, J. M.Lee, I. S. Chang, C. S. Rim, P. S. Han , S. I. Pyun, and D. Y. Won.. "Effects of Pb content on the formation of the high-Tc phas", (1989).
- [50] V.V. Petrashko, N.D. Zhigadlo, and Z.A. Semenenko, *Technol. Phys. Lett.* **22**, 48 (1996)
- [51].Hermiz, Ghazala, Ph.D. Thesis, Thermal Analysis and phase transformation of HTSC of $(Bi_{1-x}Pb_x)_2(Sr_{1-y}Ba_y)_2Ca_2Cu_3O_{10}$ compound, Baghdad University , College of Science, (2001).
- [52].Al-Abodi, Saad, Ph. D. Thesis, The effect of substitution with La and Sm on Tc of HTSc of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ compound, Baghdad University, College of Science, (2002).
- [53] G. Ilonca, A. V. Pop, T. R. Yang, I. G. Deac, C. Lung, R. Stiufiuc, and G.Stiufiuc, *Effects of rare earth ion substitution for Ca in (Bi,Pb):2223superconductors*, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 769–772 (2001).
- [54] P. Sumana Prabhu, M. S. Ramachandra Rao, U. V. Varadaraju, and G. V. Subba Rao, *Tc suppression and conduction mechanisms in $Bi_2.1Sr_{1.93}Ca_{0.97-x}R_xCu_2O_{8+y}$ (R=Pr, Gd, and Er) systems*, *Phys Rev B* **50**, 6929 (1994).
- [55] Y. Boudjadja, these de doctorat, université de Jijel, Algerie, (2014).

- [56] Tarascon J. M., *et al.*, *Bismuth cuprate high-Tc superconductors using cationic substitution*. Physical Review B 39, 4316 (1989).
- [57] Yoshizaki R., *et al.*, *The effect of Ln substitution for Ca in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y}*. S421 (1991).
- [58] Gao Y., *Superconducting and magnetic phase boundaries in Bi₂Sr₂Ca_{1-x}M_xCu₂O₈, with M=Y, Gd, and Pr*. Physical Review B 45, 7436 (1992).
- [59] Villard G., *Cristallogense de cuprates de bismuth et de mercure: importance du dopage et de l'anisotropie sur les propriétés supraconductrices*. Thèse de l'Université de Caen (1998).
- [60] Kluge T., *et al.*, *Clear distinction between the underdoped and overdoped regime in the Tc suppression of Cu-site-substituted high-Tc cuprates*. Physical Review B 52, R727 (1995).
- [61] S. De Almeida-Didry, thèse de doctorat, université Francois Rabelais de Tours, (2010)
- [62] K. Nanda Kishore, S. Satyavathi, V. Hari Babu and O. Pena, *Superconducting and normal state properties of the Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca_{2-x}Y_xCu₃O_y system*, Materials Science and Engineering B **38**, 267 (1996)
- [63] K. Nanda Kishore, S. Satyavathi, M. Muralidhar, O. Pena and V. Hari Babu, *Effect of Y₃₊ substitution for Ca on the superconducting and the normal state properties of Bi(2223) system (Bi_{1.7}Pb_{0.3}Ca_{2-x}Y_xSr₂Cu₃O_y)*, Physica C , **235- 240**, 1521 (1994).
- [64] Y.Boudjadja a, A.Amira a,n, A.Saoudel a, A.Varilci b, S.P.Altintas, C.Terzioglu, *Structural and electrical properties of cerium doped Bi(Pb)-2212 phases*, Physica C, 130-135, 443 (2014).
- [65] A. Thamizhavel, D. Prabhakaran, R. Jayavel, C. Subramanian, *Growth and characterization of superconducting Bi₂Sr₂Ca(1-x)CeCu₂O_{8+δ} single cristal*, Physica C, 279-283,275 (1997).
- [66] C.Kayaa, B. Özçelika*, B. Özkurtb, A. Soteloc, M. A. Madre, *Effect of Ce substitution on Structural and Superconducting Properties of Bi-2212*, JMSME, 1580-1686, 24 (2013).
- [67] H. Jin, N. L. Wang, Y. Chong, M. Deng, L. Z. Cao and Z. J. Chen, *J. Crystal Growth* 149, 269, (1995)
- [68] R. Shabna, P.M. Sarun, S. Vinu, U. Syamaprasad, *Mater. Sci. Eng. B* 172, 196. (2010)
- [69] A. Biju, P.M. Sarun, R.P. Aloysius, U. Syamaprasad, *J. Alloys Compd.* 433, 68.(2007)

Chapitre III

Elaboration et techniques expérimentales

Introduction

Ce chapitre a pour objet l'exposé de la méthode d'élaboration et des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. La première partie de ce chapitre définit la méthode de synthèse et les étapes d'élaboration des échantillons. La deuxième partie décrit les différents appareillages utilisés pour la caractérisation. Les mesures ont été effectuées dans le cadre du projet du gouvernement Algérien sous le numéro CNEPRUD00920110014 dans le laboratoire du département de physique de l'université Abant Izzet Baysal à Bolu en Turquie.

Les phases synthétisées (dopées et non dopées) sont des cuprates supraconducteurs à base de bismuth de formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Les caractéristiques chimiques et physiques de ces phases sont extrêmement sensibles à la méthode de synthèse utilisée et aux nombreux paramètres associés (composition nominale, température, pression, temps de synthèse, etc.....). La qualité des matériaux obtenus peut être donc complètement différente de ceux cités dans la littérature. Nous avons pris le maximum précautions pour obtenir des poudres homogènes.

III.1 Choix de la méthode de synthèse**III.1.1 Méthodes d'élaboration**

Dans le but d'obtenir un matériau avec un minimum de phases secondaires, de nombreuses voies de synthèse de la poudre précurseur ont été étudiées. La méthode couramment employée pour synthétiser une phase céramique consiste à mélanger dans des proportions adéquates des précurseurs commerciaux sous forme de poudres (oxydes et carbonates) et de les calciner après un broyage. La phase, si elle est thermodynamiquement stable, se forme alors naturellement à partir d'une certaine température par diffusion des espèces à l'état solide ou semi-liquide entre les grains précurseurs. Ces derniers finissent par disparaître au profit de la phase homogène recherchée.

III.1.2 La voie Sol-Gel

Le mot Sol-Gel est composé de deux termes : Solution-Gélification

a. Synthèse

Les procédés sol-gel sont des méthodes d'élaboration de poudres à partir de précurseurs liquides qui conduisent par réaction d'hydrolyse (M-OH) puis de condensation à la formation d'un réseau de type oxyde (sol puis gel). On regroupe ici sous ce terme des méthodes par voie liquide à trois étapes :

- Dissolution des précurseurs dans un solvant.
- Stabilisation de la solution par gélification, complexation ou polymérisation en ajoutant un agent ou en modifiant un paramètre (tel que la température ou le pH).
- Evaporation du solvant

Les sols sont souvent préparés à partir d'oxydes, de carbures, d'acétates ou d'éthanoates dissouts dans l'acide nitrique ou l'acide acétique. Des nitrates peuvent aussi être dissouts directement dans de l'éthylène –glycol [1]. L'EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) [2], l'acide citrique [3] ou l'éthylénediamine, mais aussi des polymères [4], sont ensuite utilisés comme agent complexant. Ces méthodes sont de plus en plus courantes [1-10]. L'obtention de matériaux de grande pureté, l'augmentation de l'homogénéité chimique, le meilleur contrôle de la morphologie, et l'abaissement de la température de synthèse sont quelques-uns des avantages liés aux voies sol-gel.

Ces processus ont cependant quelques inconvénients ; en particulier le coût des réactifs (alcoxydes). Les faibles rendements, la décomposition des sels ou des alcoxydes implique toujours une forte perte de masse, et la difficulté de mise en œuvre, de nombreux paramètres sont à contrôler tels que le pH, la concentration, le taux d'hydrolyse et la température [11].

b. Stœchiométrie de départ

La méthode consiste à préparer deux solutions (voir figure III. 1):

- **Préparation de la solution 1 : dissolution des nitrates**

Les nitrates de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Merck 99 % min), Calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99 % min), Strontium ($\text{SrNO}_3)_2$ (Merck 99 % min) et de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99 % min), sont pesés dans la stœchiométrie en cations respectifs 2 : 2 : 1 : 2 et dissouts ensemble dans de l'eau distillée. Une solution totalement limpide et homogène est obtenue par agitation magnétique. Cette solution est très acide avec un $\text{pH} \sim 1$.

- **Préparation de la solution 2 : dissolution de l'EDTA**

La seconde solution qui va permettre de complexer les cations métalliques de la première solution est préparée en parallèle. Il s'agit de dissoudre la poudre d'acide citrique dans de l'ammoniaque concentrée pour obtenir du citrate triammonium avec une concentration de 2 mol/Kg. Le gel organique est produit par l'ajout d'acrylamide $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ et N, N méthylène diacrylamide. L'addition de diacrylamide méthylène $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ assure la fixation de l'ensemble des cations, la complexation de Cu donne à la solution une couleur bleu profond.

- **Mélange des solutions 1 et 2 et formation du gel**

Pour éviter toute précipitation on verse lentement la solution 1 de nitrates dans la solution 2 basique, tout en maintenant le pH au-dessus de 5. Ensuite, le mélange est agité sur une plaque chauffante, avec agitateur magnétique, à une température comprise entre 80 °C et 90 °C et un pH maintenu entre 5 et 7. Quelques gouttes de la solution AIBN dissoutes dans de l'acétone sont ajoutées au mélange pour accélérer le processus. Au cours de l'évaporation de l'eau, une partie de l'ammoniaque s'évapore, ce qui contribue à rendre la solution plus acide. L'évaporation se fait alors rapidement et la solution prend une couleur vert bouteille. C'est la formation du gel.

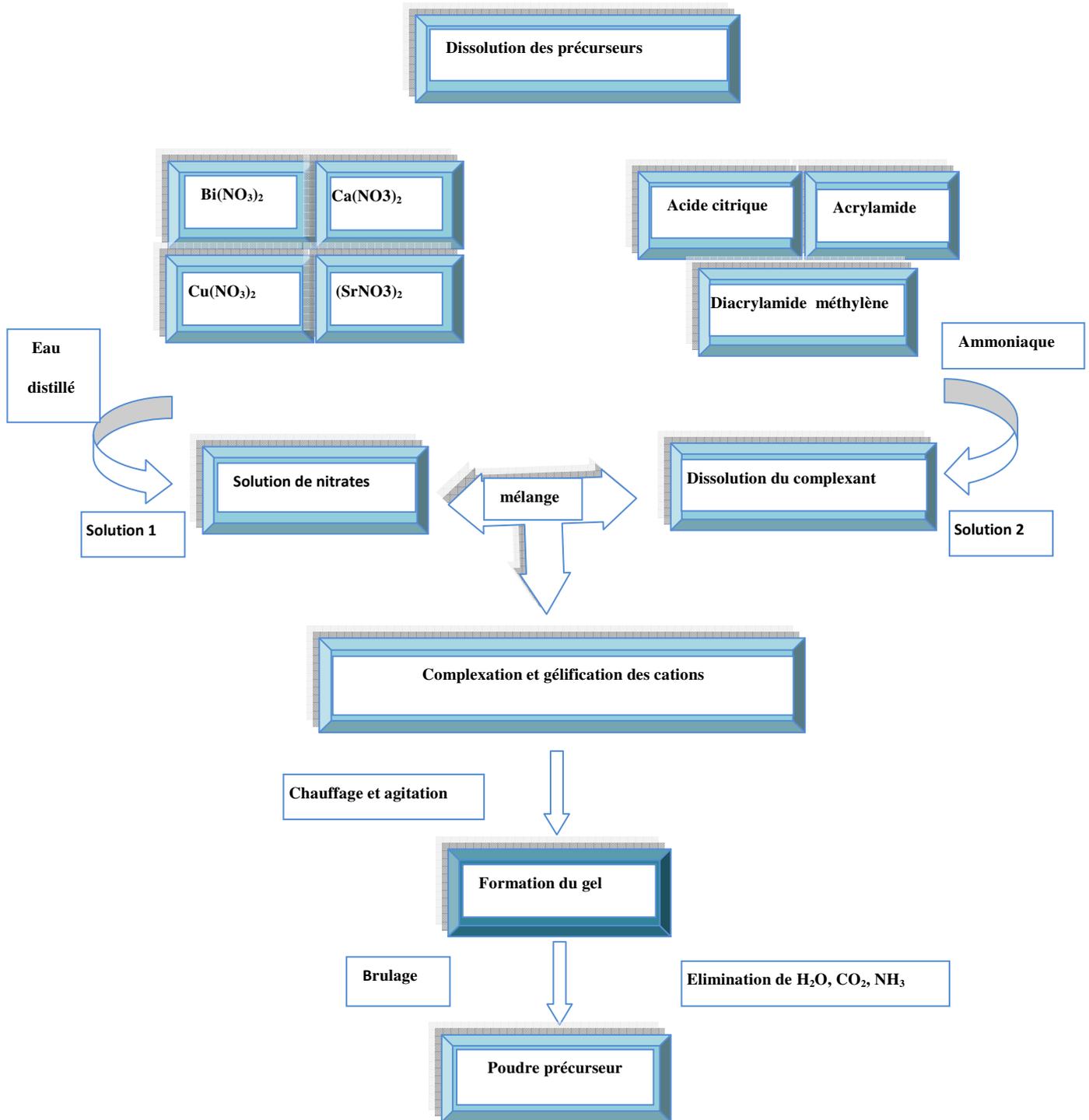


Figure III. 1 Organigramme de la préparation de la phase Bi-2212 par la méthode Sol-Gel

- *Le brûlage* (figure III. 2(a))

Dans cette étape, on utilise un récipient résistant aux chocs thermiques : froid (solution aqueuse inférieure à 100 °C) sur chaud lorsque l'on verse la solution dans le récipient. La suspension résultante est chauffée à 400 °C et 700 °C avec une vitesse de 5°C/min pendant 2h et 6h respectivement.

L'ensemble devient hautement combustible et se consume naturellement en formant des agglomérats très poreux de couleur brune. Le précurseur ainsi obtenu est réduit en poudre par un broyage manuel dans un mortier en agate.

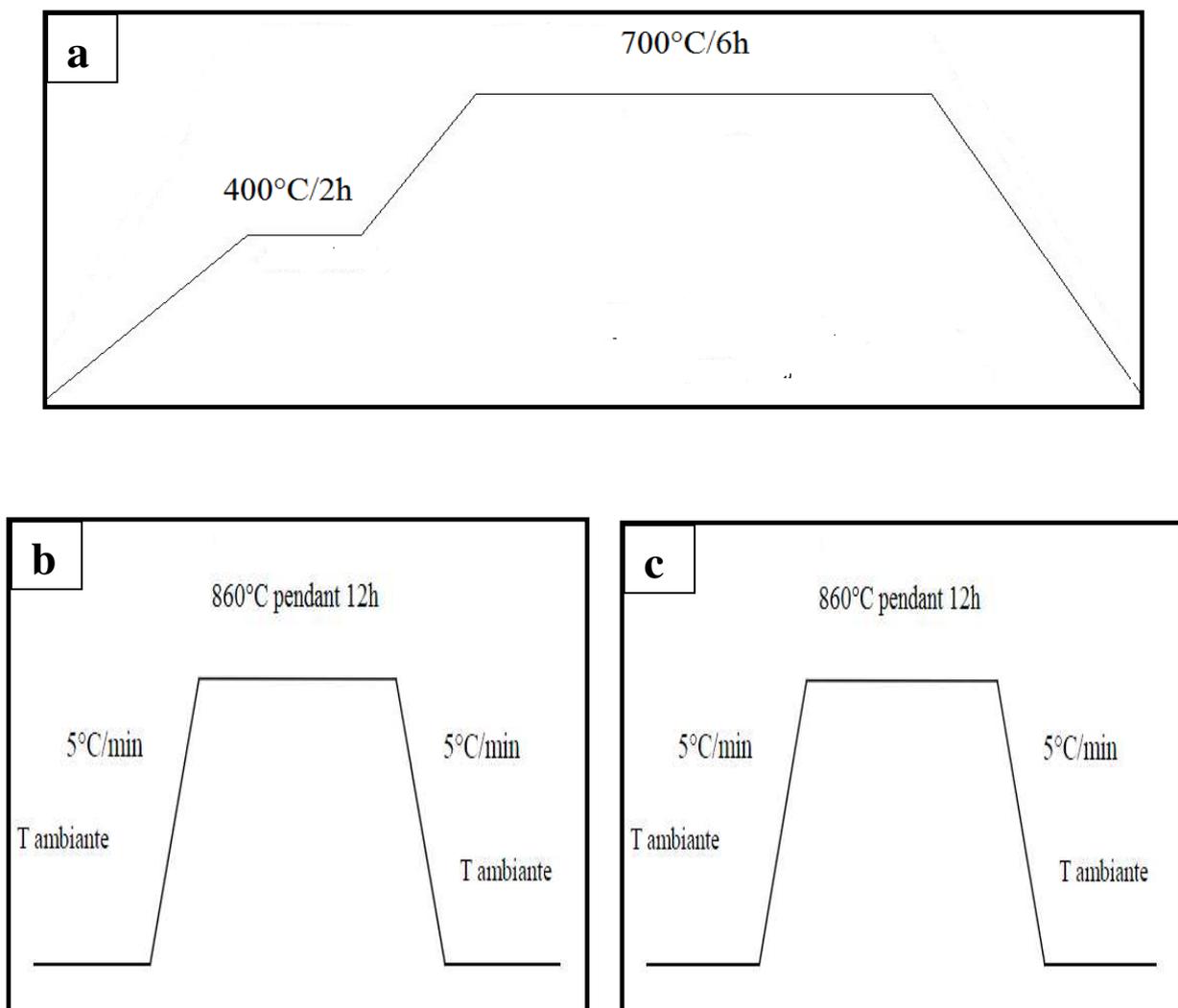


Figure III. 2 Programme des différents cycles thermiques :a) brûlage, b) calcination et c) frittage des échantillons.

- **Calcination** Figure III. 2 (b).

La calcination est une étape essentielle dont laquelle le matériau subit un traitement thermique afin d'obtenir la phase cristalline recherchée. Elle facilite le dégazage des résidus organiques, et donne naissance à une nouvelle phase homogène. Pendant cette opération il y a une décomposition des carbonates, des hydroxydes et autres matériaux de départ. Les grains obtenus subissent un grossissement qui nécessite un deuxième broyage.



Figure III. 3 Four tubulaire horizontal.

- **Frittage** Figure III. 2 (c).

Après un broyage, les poudres calcinées sont fractionnées en quantités de 1.5g ou 2g puis compressées uniaxialement à froid dans une presse. La pression appliquée est de 300 MPa. La pastille obtenue est de forme cylindrique avec une épaisseur de 4 mm et un diamètre de 12mm. Le traitement thermique (frittage) des pastilles est fait dans un four tubulaire horizontal (figure III.3) pouvant atteindre 1200 °C. Le four est équipé d'un régulateur de température à microprocesseur permettant de programmer huit segments de montée, descente ou palier de température. Les pastilles ont été frittées à 860 °C pendant 12 heures.

La figure III. 4 illustre les différentes étapes d'élaboration des échantillons à partir du gel obtenu.

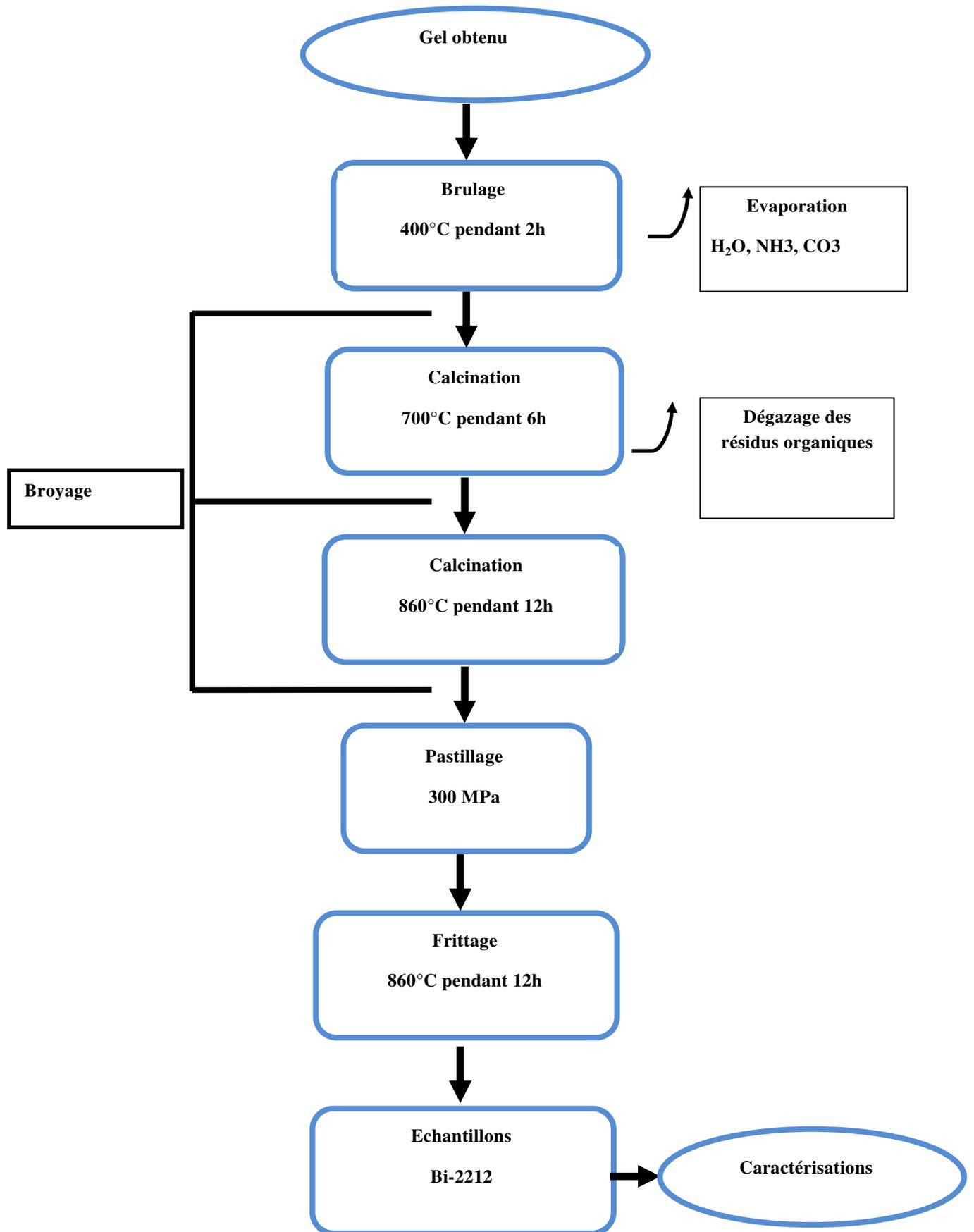


Figure III. 4 Etapes de la synthèse de la phase Bi-2212 par la méthode Sol-Gel

III. 2 Appareillages de caractérisation

III. 2. 1 Diffraction de rayons X

a. Analyse

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode privilégiée pour caractériser les composés cristallins. L'analyse des diagrammes (spectres) de diffraction permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline et les orientations des grains de la phase. Pour les échantillons préparés dans ce travail, cette analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Multi Flex (Rigaku D/Max-III C) à goniomètre automatique de l'université Abant İzzet Baysal de Bolu en Turquie (Figure. III.5).



Figure III. 5 Diffractomètre Rigaku MultiFlex 2kW, université Abant İzzet Baysal - Bolu - Turquie.

b. Principe de fonctionnement

Le diffractomètre est constitué d'un tube à rayons X utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$. L'émission des rayons X est provoquée par des électrons émis par un filament de tungstène, accélérés sous une tension de 30 KV et $I=30 \text{ mA}$ et bombardant le cuivre. Le faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon, disposé sur une

lame de verre et tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan. Ce faisceau incident est diffracté par les plans réticulaires de l'échantillon pour donner un faisceau diffracté qui sera recueilli par un détecteur mobile faisant avec la lame de verre un angle double de celui du rayon incident (Figure III. 6). L'enregistrement de l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle du détecteur donne le spectre de diffraction de l'échantillon analysé avec les pics correspondant aux plans réticulaires.

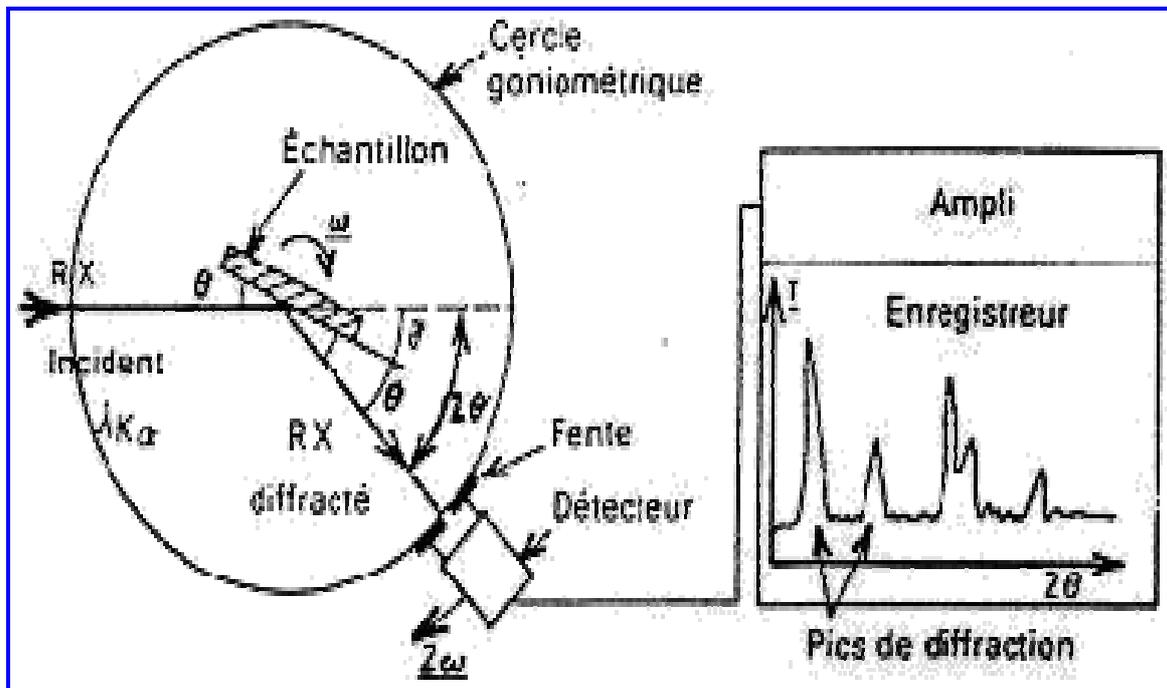


Figure. III. 6 Principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X

Un pic est observé dans le spectre de diffraction lorsque la loi de Bragg est vérifiée (figure III. 7) :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (\text{III.1})$$

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

θ : angle de diffraction (rad)

d_{hkl} : distance inter-réticulaire des plans diffractants

n : ordre de diffraction

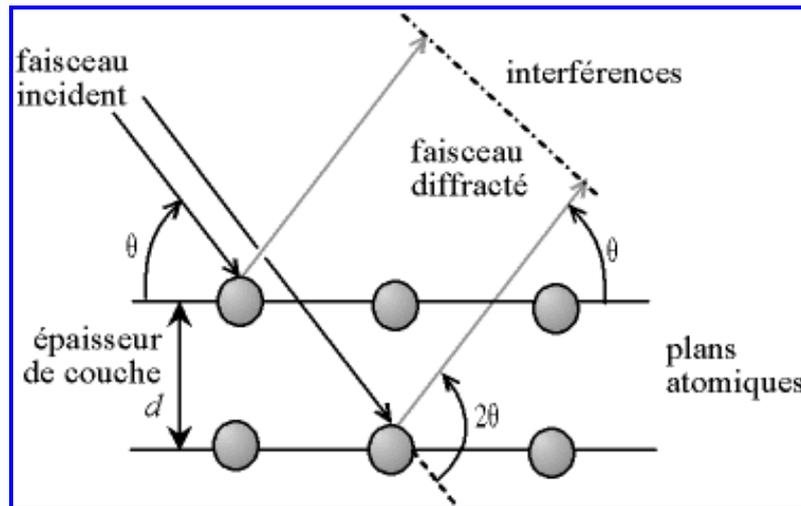


Figure. III. 7 Schématisation de la loi de Bragg.

Le spectre de diffraction est enregistré dans un fichier avec extension .Raw qui contient les valeurs des intensités diffractées en fonction de l'angle de diffraction, les paramètres de maille (a , b , c , α , β , γ) et le vecteur de modulation structurale. Pour l'affinement des diagrammes de diffraction on utilise le logiciel Jana 2006[12].

Le logiciel Jana 2006 est un programme informatique dédié à la résolution, le raffinement et l'interprétation des structures cristallographiques. Il informe sur les paramètres de maille, la symétrie des matériaux (groupe spatial), etc.... Il est capable de traiter plusieurs formats d'entrée comme Philips, Brucker, Rietveld, Cpi.. Ce programme peut traiter des structures ayant jusqu'à trois vecteurs de modulation à partir des données de mesures de diffraction de rayons X par des poudres.

La résolution de la structure peut être obtenue en utilisant l'algorithme intégré dans le système. On outre, Jana peut gérer des structures multiphasées [13].

III. 2. 2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Pour l'analyse microstructurale, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV à filament de tungstène (figure. III. 8). Cet appareil est couplé à un système complet de microanalyse (par dispersion en énergie) EDX (ENERGIE Dispersive of X-Rays). La tension appliquée est généralement de 20 kV.

a. Principe de fonctionnement

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentille condenseur focalise sur un diaphragme.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec des perte d'énergie ;
- Emission de rayons x ;
- Emission de photons UV- visible ;
- Ecoulement d'un courant vers la masse.



Figure. III. 8 Microscope Electronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6390LV

b. Image en électrons secondaires

Les électrons secondaires (SE) sont des électrons des couches électroniques supérieures des atomes de surface de l'échantillon qui ont été arrachés par le faisceau incident. Ils ont une faible énergie. Les électrons émis vont former une image topographique du matériau.

Dans ce mode d'émission, un point de l'image est d'autant plus clair que le point de l'objet émet plus d'électrons. La meilleure résolution en électrons secondaires est obtenue avec les éléments lourds. [14].

c. Image en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons du faisceau incident qui ressortent du matériau après plusieurs collisions avec des atomes de celui-ci. Le contraste obtenu est donc fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire ; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief. [14].

III.2.3 Analyse qualitative par EDX

C'est une technique utilisée pour identifier la composition élémentaire d'un échantillon ou une petite zone d'intérêt sur l'échantillon. Au cours de l'EDX, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un MEB (figure III. 9). Ces électrons entrent en collision avec les électrons de l'échantillon, ce qui libère certains d'entre eux des orbites profondes (couche K le plus souvent). La réoccupation de la position libérée par un électron d'une couche moins profonde (couche L) se traduit par l'émission de rayons X d'énergie caractéristique de l'atome excité. En analysant les rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée. EDX est un outil performant pour la microanalyse locale des constituants élémentaires de l'échantillon. L'analyse EDX est la mieux adaptée pour:

- Les métaux et alliages de métaux
- Les céramiques
- Les minéraux

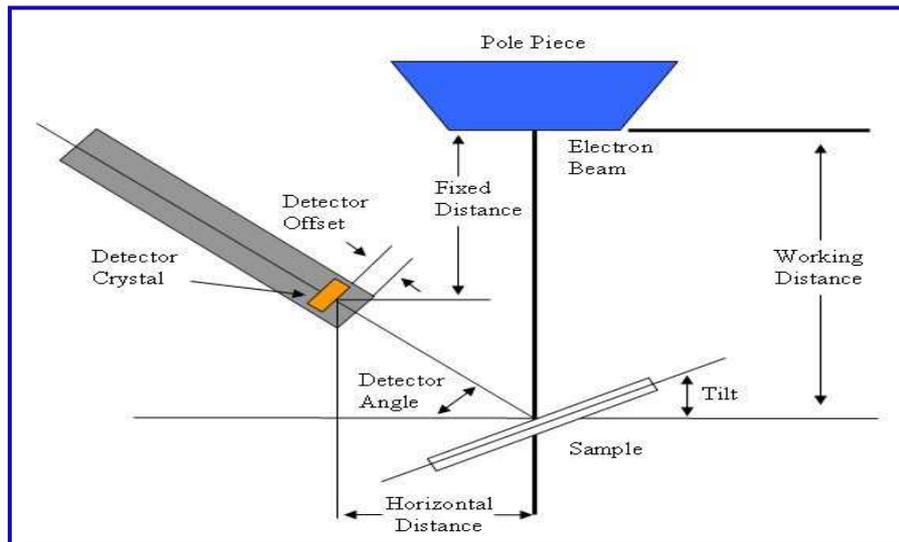


Figure III. 9 Schéma d'un détecteur EDX intégré à MEB

III.2. 4 Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique DC à basse température ont été réalisées en utilisant l'appareille CS2 / 9 produit par Oxford Edwards (figure III. 10).



Figure III. 10. Le système OXFORD, Edwards Model CS2/9 cryogenic.

L'appareil fournit la courbe $R(T)$ qui permet de déterminer les températures critiques $T_{c,on}$, T_c off set, mid point et la largeur de la transition qui donne l'homogénéité du produit d'une part et la qualité des jonctions entre grains supraconducteurs d'autre part.

Les mesures de résistivité DC ont été effectuées sur tous les échantillons avec la méthode à quatre points (Figure III. 11). Deux contacts de tension et deux contacts de courant ont été réalisés par dépôt de pistes d'argent sur les échantillons. La résistance de contact est de l'ordre de $0,1 \Omega$ ou moins. Le courant est choisi suivant la résistivité de l'échantillon à l'ambiante. Il varie de quelques mA à quelques centaines d'ampères. Les mesures de résistivité électrique sur nos échantillons ont été réalisées en utilisant un courant continu de 5 mA avec une température variant entre 25 K et 300 K dans un cryostat refroidi par un circuit fermé d'hélium gazeux (Figure III. 9). Le système d'acquisition des mesures et de contrôle de la température est piloté par un micro-ordinateur.

Des plaques de cuivre ont été utilisées comme support pour augmenter le refroidissement et l'efficacité du réchauffement dans les échantillons. La température de transition est définie comme la température à laquelle le matériau conduit l'électricité sans aucune résistance détectable. La formule suivante (loi d'ohm) permet de calculer la résistivité ρ :

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad \text{III. 2}$$

où L est la distance entre les points de contact électrique des fils mesurant la tension, A est la section transversale de l'échantillon

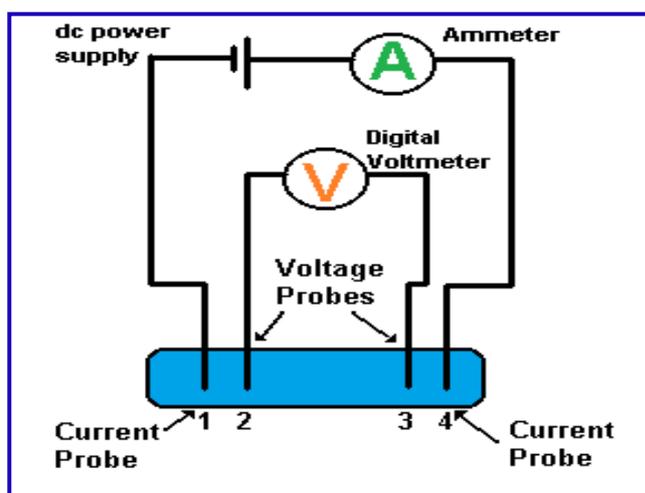


Figure III. 11 Méthode des quatre points : les points 1 et 4 amènent le courant, les points 2 et 3 mesurent la tension.

- Système cryogénique [13]

Le système cryogénique est constitué d'un cryogénérateur, d'un cryostat et d'un système de pompage. L'appareil utilisé pour nos mesures est du type Cryodine de la compagnie CTI-Cryogenics du laboratoire de supraconductivité de l'université de Bolu, Turquie (figure III.12). Le cryogénérateur est composé d'un compresseur relié à une tête froide. Le refroidissement est obtenu par détente d'hélium dans un circuit fermé, ce qui permet une utilisation continue. La tête froide est constituée de deux blocs de refroidissement. Le bloc supérieur est maintenu à 77 K. Alors, le bloc inférieur permet d'atteindre 5 K. 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. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'une diode préalablement étalonnée et située sur la partie supérieure du bloc de cuivre. Le cryostat se compose de deux parties. La partie supérieure est fixée au cryogénérateur. La partie inférieure est munie du système d'introduction du gaz. Le pompage a pour but d'éviter tout pont thermique qui empêcherait d'atteindre une température de l'ordre de 5 K au niveau du porte-échantillon.



Figure III. 12 Cryostat

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Y. S. Fran, H. S. Koo, F. H. Chen, C. J. Huang, Y. T. Tseng, J. Mat. Sci. Lett., 958. (1990),
- [2] J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delay, O. Van Der Riest, O. Arkeno, J. P. Celis, J. Appl. Phys., 65(8), 3277 (1989),
- [3] A. Tampieri, G. Celotti, F. Ricciardiello, G. Russo, Physica C, 227, 300. (1994),
- [4] M. Kaihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuvka, L. Börjesson, J. Appl. Phys , 71 (8), 3904(1992)
- [5] G. Celoui, A. Tampieri , E Landi, R Masini, Fourth Euro Ceramics , 6, 219(1995)
- [6] A. Tampieri, G. Celotti, E Mannana, G. Bezzi, T. M. G. La Gorreta, G. Magnani, Fourth Euro Ceramics, 6, 445. (1995)
- [7] A. Tampieri, G. Celotti, F. El Cantawy, M. Rossi, Fourth Euro Ceramics, 6 , 313 (1995)
- [8] A. Tampieri, G.Celotti, J. Eur . Ceram. Soc., 15 735 (1995),
- [9] M. T. Ruiz, G. F. de la Fuente, A. Badia, J. Mater. Res ., 8(6), 1268(1993),
- [10] F. H. Chen, H. S. Koo, T. Y. Tseng, J . Mat. Sci., 25, 3338 (1990).
- [11] Laurent Antunes, « Thèse de doctorat », Université Sciences Technologies, Bordeaux, France (1998).
- [12] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2006, the crystallographic computing, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006).
- [13] Y. Boudjadja, these de doctorat, université de Jijel, Algerie, (2014).
- [14] S. De Almeida-Didry, thèse de doctorat, université Francois Rabelais de Tours, (2010).

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Des échantillons de la phase Bi2212 dopés par substitution du calcium par de l'yttrium ont été élaborés. La substitution sur les sites Ca^{2+} par des cations Y^{3+} permet de faire varier le taux des porteurs de charge dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0 ; 0.025 ; 0.1 ; 0.25$). L'effet de la substitution par du Cérium sur le même site est également abordé.

IV.1. Bi2212 Dopé par Yttrium

IV. 1. 1. Etude des propriétés structurales

IV. 1. 1.1 Diffraction des rayons X

L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X (figure IV. 1) montre que le matériau est composé majoritairement de la phase Bi2212 accompagnée de la phase Bi2201 dont l'importance croît avec le taux d'Yttrium. Plusieurs pics de haute intensité de Bi2212 sont observés. Ce sont les pics majeurs de Bi2212. Certains pics de faible intensité sont également observés dans l'intervalle $2\theta=10^\circ-55^\circ$. L'absence des pics parasites de l'Yttrium, signifie que cet élément est bien incorporé dans la phase et une solubilité complète de l'Yttrium dans le système. De plus, une augmentation importante des intensités des raies (115) et (117) de l'échantillon Y025 (fort dopage) peut être remarquée.

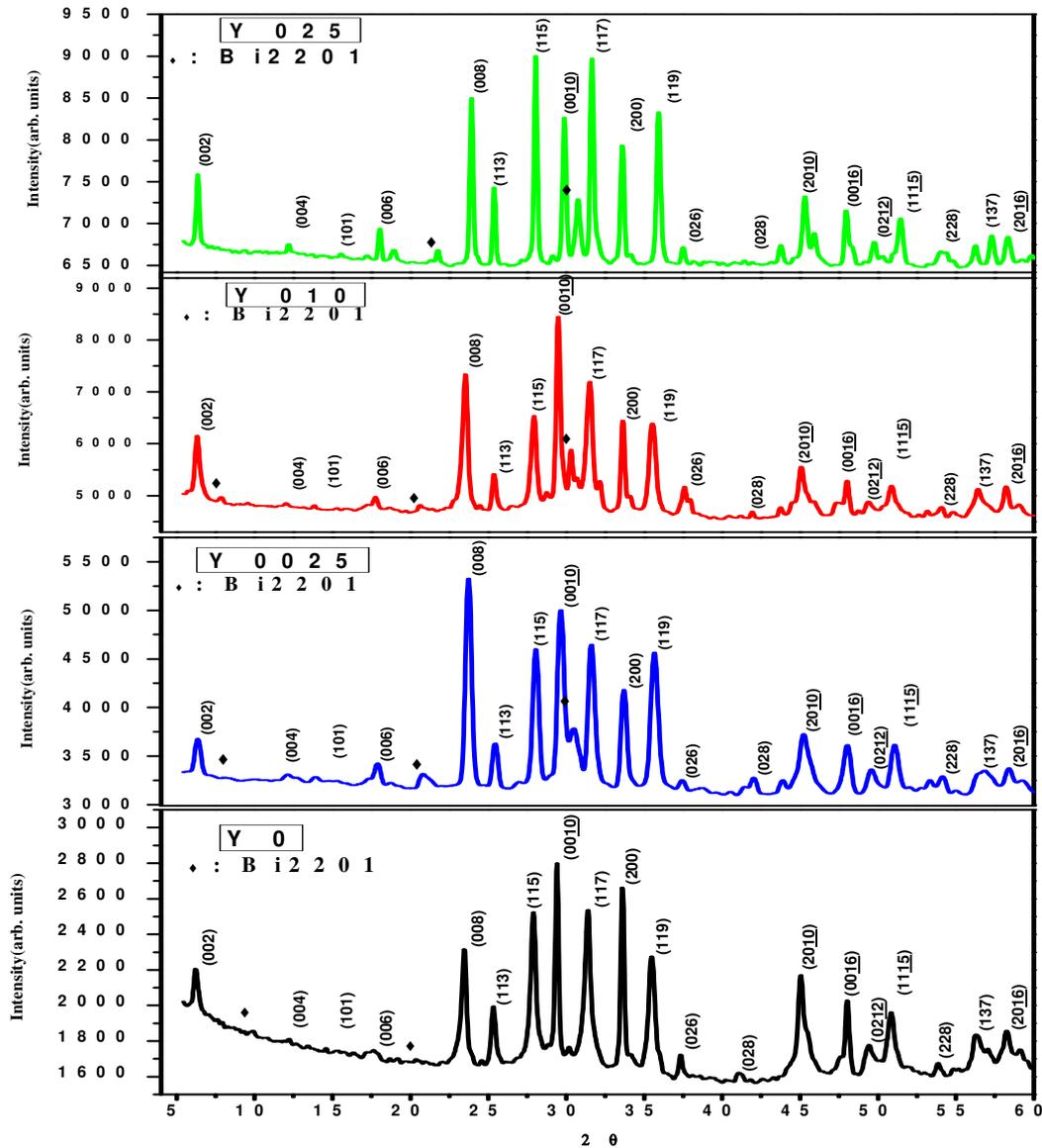


Figure IV.1. Les spectres des DRX pour les échantillons dopés et non dopé

Dans la figure IV. 2. sont présentés les diffractogrammes observés et ceux calculés par affinement de structure des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. La même figure comporte les différences entre les deux spectres.

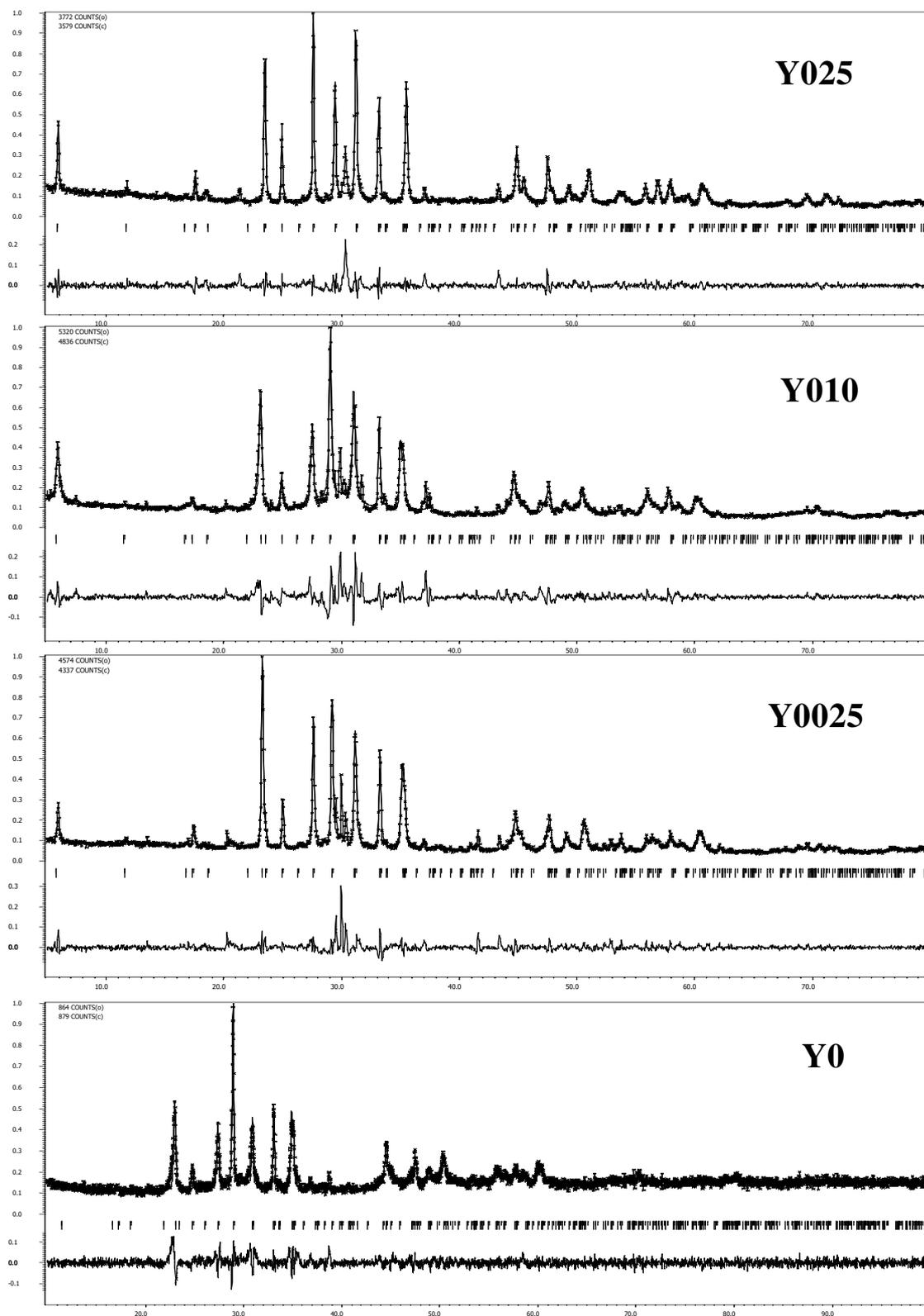


Figure IV. 2. Spectres observés et ceux calculés par affinement de structure des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En-dessous sont reportées les différences entre les deux spectres et les positions angulaires des raies calculées.

Les paramètres de maille déterminés, dans le groupe d'espace Bbmb [2], en utilisant le logiciel Janna 2006 sont reportés pour les différents échantillons dans le tableau IV. 1[1]. Le même tableau regroupe les facteurs de tolérance R_p et la qualité d'ajustement GOF (Goodness Of Fit). Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres travaux [3]. L'augmentation du taux de dopage mène à une diminution du paramètre c qui peut s'expliquer par un rayon ionique du cation Y^{3+} plus petit que celui de Ca^{2+} . Par contre le paramètre a connaît une augmentation pouvant être reliée à la diminution du taux p de porteurs de charge dans le plan ab .

	a (Å)	B (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p %	GOF
Y0	5.373657	5.401022	30.80966	894.1925	7.65	1.19
Y0025	5.373845	5.386960	30.60010	894.8328	10.28	2.94
Y010	5.391014	5.386136	30.51944	894.1846	10.15	3.46
Y025	5.401697	5.389121	30.80966	882.1852	8.83	2.47

Tableau IV. 1 Paramètres de maille (a , b , c), volume V de la maille, facteurs de tolérance R_p et de qualité d'ajustement GOF des échantillons.

IV. 1. 1.2 Observations de la microstructure au MEB

Les photomicrographies des échantillons ont été prises au département de Physique de l'université Abant İzzet Baysal de Bolu en Turquie. La figure IV. 3 représente les clichés des céramiques observées sur un microscope de marque JEOL type JSM-6390-LV.

Tous les échantillons ont une structure lamellaire en accord avec la littérature [4]. La microstructure de l'échantillon Y0 est remarquablement différente de celle des autres échantillons. La distribution de la taille des grains de cet échantillon peut être clairement observée. La substitution du calcium par l'Yttrium se traduit par une diminution de la taille des grains des échantillons dopés.

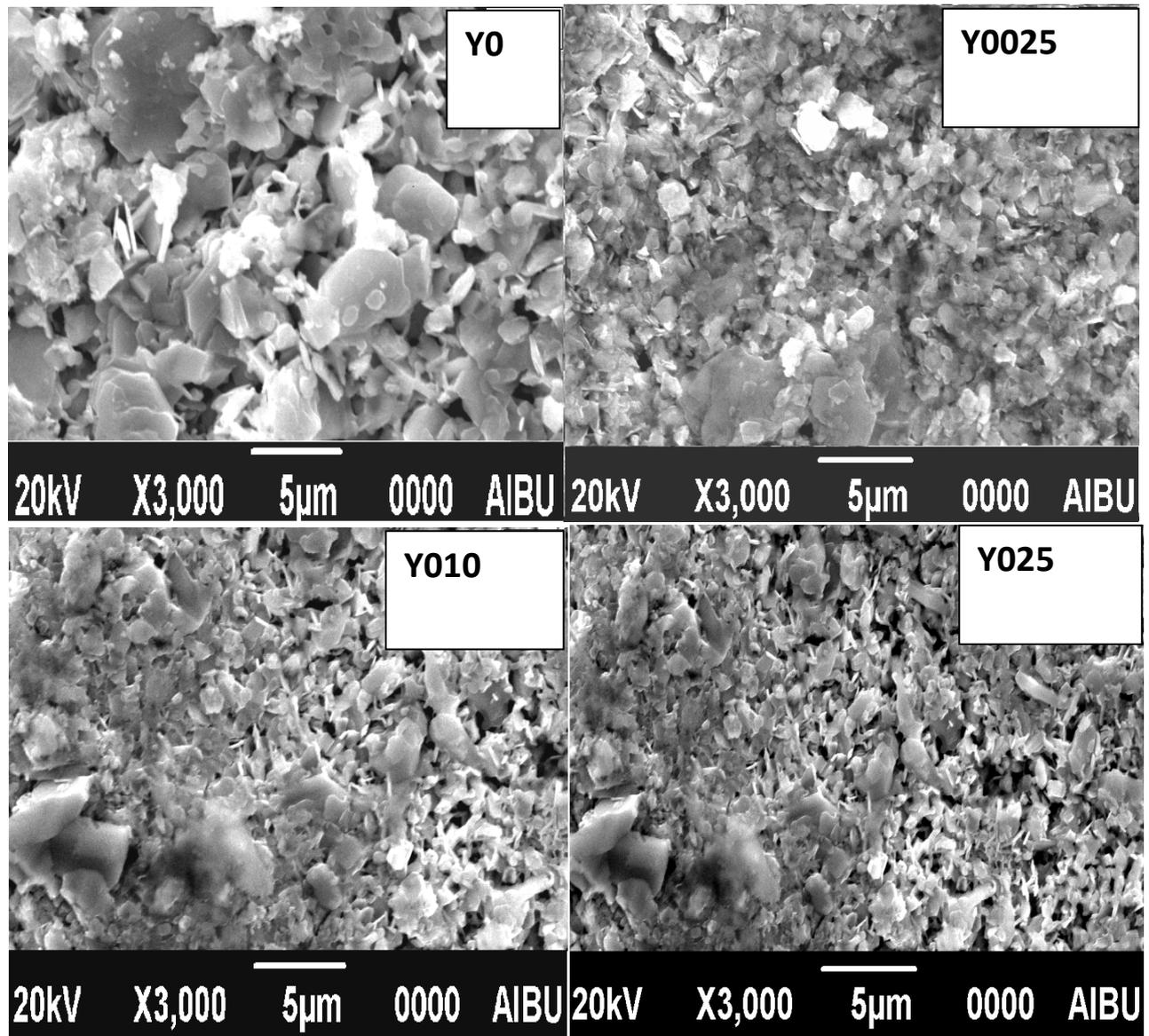
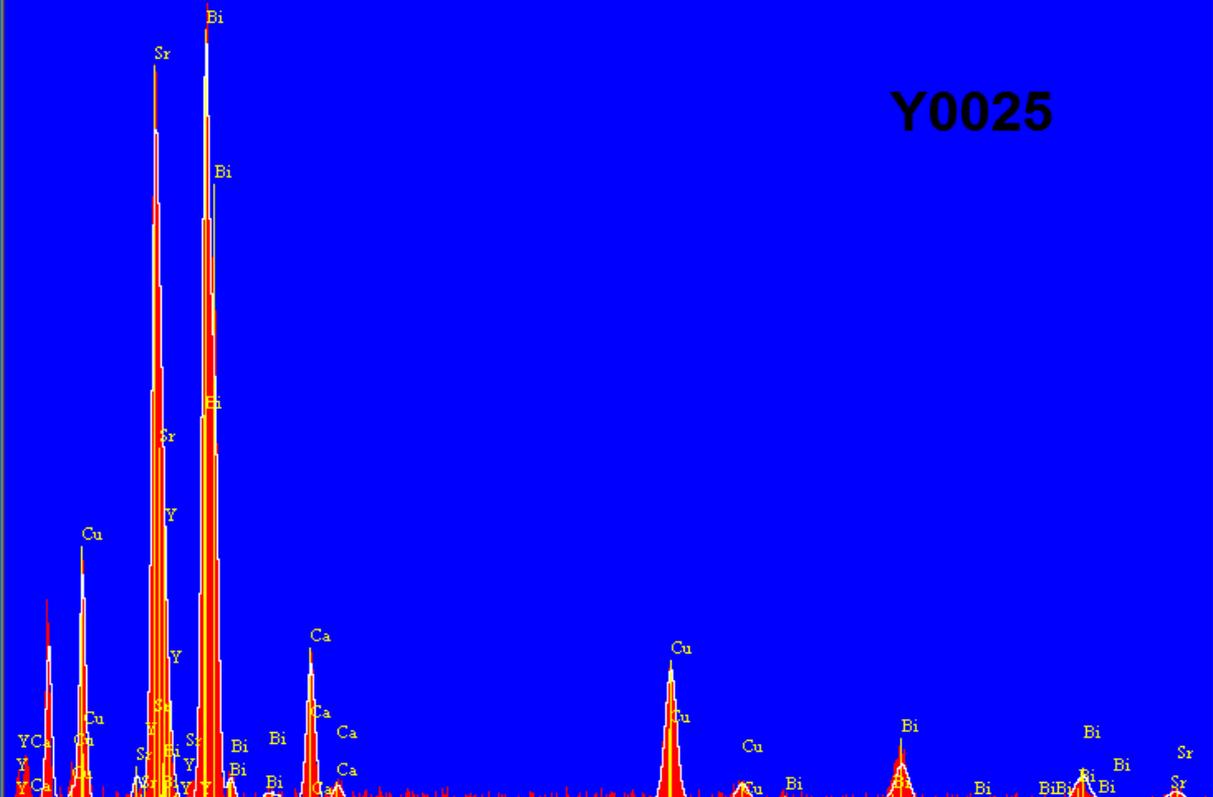
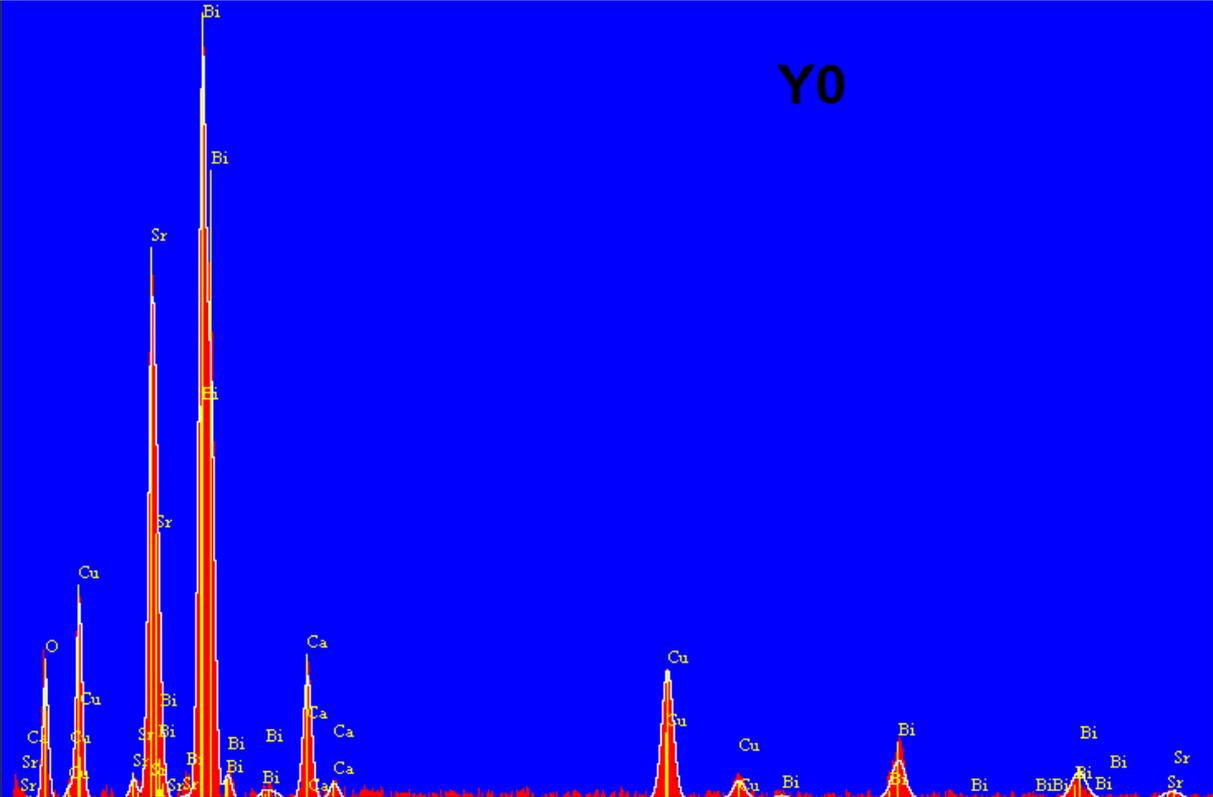


Figure. IV. 3 Photographies obtenues au MEB des différents échantillons dopés à l'Yttrium.

IV. 1. 1.3 Mesures par EDX

En utilisant l'analyse EDX, nous avons étudié la distribution des différents éléments (Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O) dans les échantillons de la phase Bi₂212 dopée ou non à l'yttrium. Cette distribution a été enregistrée pour les différents constituants dans une région d'interface. Les figures. IV. 4 montrent les résultats obtenus. Ces résultats confirment la présence des différents éléments avec une proportion de leurs masses proche de la stœchiométrie des différents échantillons. La présence de l'yttrium dans les échantillons dopés est aussi confirmée.



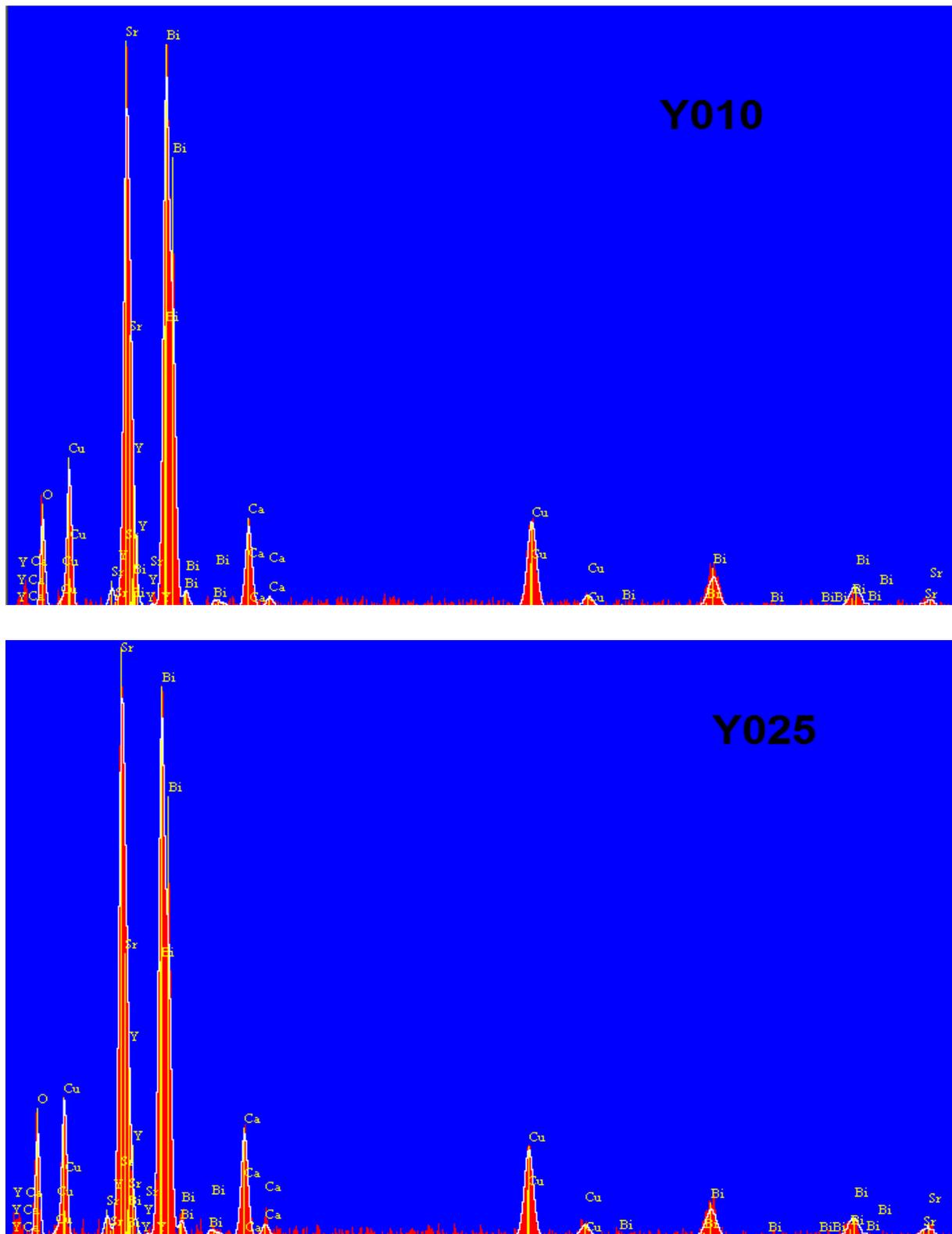


Figure IV. 4. Les enregistrements de l'EDX.

IV. 1. 2. Etude des propriétés de transport

La résistivité électrique a été mesurée en utilisant la technique à quatre points, dans l'intervalle de température comprise entre 3 et 150 K pour tous les échantillons. La figure IV. 5 représente les résultats de la résistivité en fonction de la température, sous champ magnétique variant de 0 à 3T et appliqué parallèle à la surface de l'échantillon.

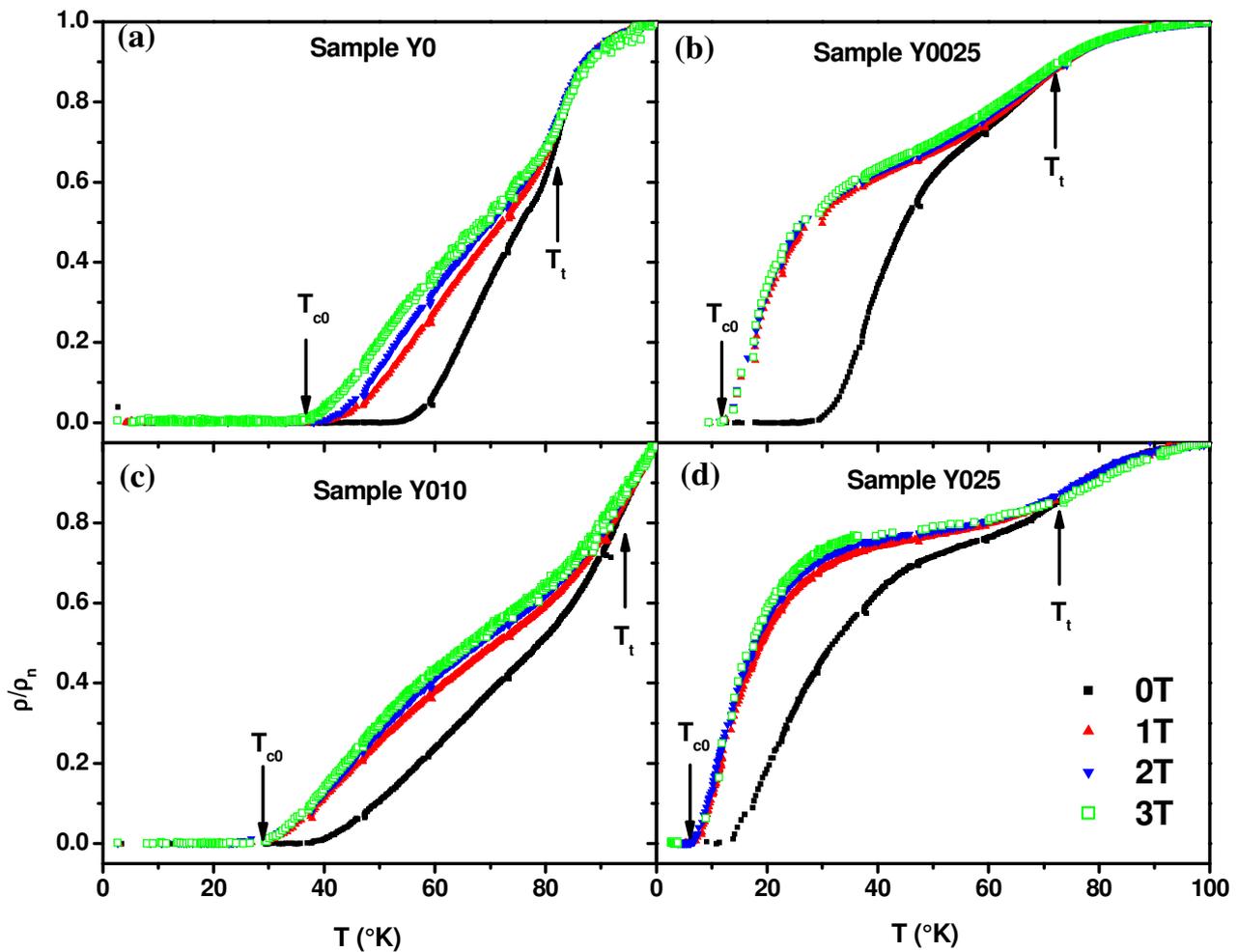


Figure IV. 5 La résistivité $\rho(T)$ normalisée à ρ_n (valeur à 100 K) de (a) l'échantillon Y0, (b) l'échantillon Y0025, (c) de l'échantillon Y010 et (d) de l'échantillon Y025. Les flèches sur chaque figure indiquent T_{c0} fin de l'état de résistance nulle (l'exemple est donné pour le champ appliqué maximum) et, dans la transition, la température seuil T_t au-delà de laquelle les courbes ne sont plus séparées.

Ces résistivités sont normalisées à la valeur ρ_n (mesurée à 100 K) où les échantillons sont supposés dans leur état normal et à proximité du début de la transition supraconductrice. Les courbes montrent que l'application du champ magnétique élargit la transition dont la forme dépend du taux d'yttrium. Deux températures T_{C0} et T_t sont indiquées, dans la figure, par des flèches pour caractériser cet élargissement : la température critique T_{C0} indique la fin de l'état de résistance nulle et, dans la transition, la température seuil T_t au-delà de laquelle les courbes ne sont plus séparées. Les valeurs de ces températures (T_{C0max} et T_{C0min}) ont été mesurées avec et sans champ magnétique appliqué, respectivement, en même temps que la température critique de début de transition $T_{C,onset}$.

Ces résultats montrent que le dopage avec l'yttrium accroît la largeur de transition et diminue T_{C0} . L'application d'un champ magnétique augmente encore la largeur de la transition, plus dans les échantillons dopés que dans celui non dopé. A 3 Teslas, l'accroissement est environ 7,3 K dans l'échantillon non dopé et varie de 16 K à 7,6 K lorsque le taux de Y augmente. Cet accroissement est presque égal à la diminution de T_{C0} excepté pour l'échantillon non dopé où elle est plus élevée. La forme de la transition varie également de l'échantillon non dopé à ceux dopés et avec le taux de Y. Dans les échantillons dopés, la transition présente une forme de coude beaucoup plus évident dans les échantillons Y0025 et Y025 à environ 30 K. Le coude est également présent à 0 T à environ 50 K pour Y0025 et 45 K pour Y025. Dans les échantillons Y0 et Y010, le coude n'est pas présent à 0T, mais apparaît avec le champ magnétique à environ 60 K dans Y010.

Dans l'échantillon Y025, et sous champ magnétique, la résistivité varie lentement entre T_t et 30 K (position du coude). Ce genre de forme (coude) a été remarqué dans des mesures de résistivité sur des cristaux de Bi2212 avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement aux plans *ab* lorsque la configuration du courant et du champ appliqué se traduit par une force de Lorentz nulle [5-7]. Dans ce dernier cas, la résistivité présente un accroissement important avant la diminution brusque de la transition supraconductrice et ce comportement, indiquant une transition d'un gaz de vortex pancake 2D à un liquide de vortex 3D comme cela a été montré par plusieurs auteurs [5-11], est au-dessus de la ligne d'irréversibilité dans le plan (H, T). Dans les échantillons de céramiques étudiées, les grains ont une forme de plaquettes plates où la plus grande dimension est le long des plans *ab*.

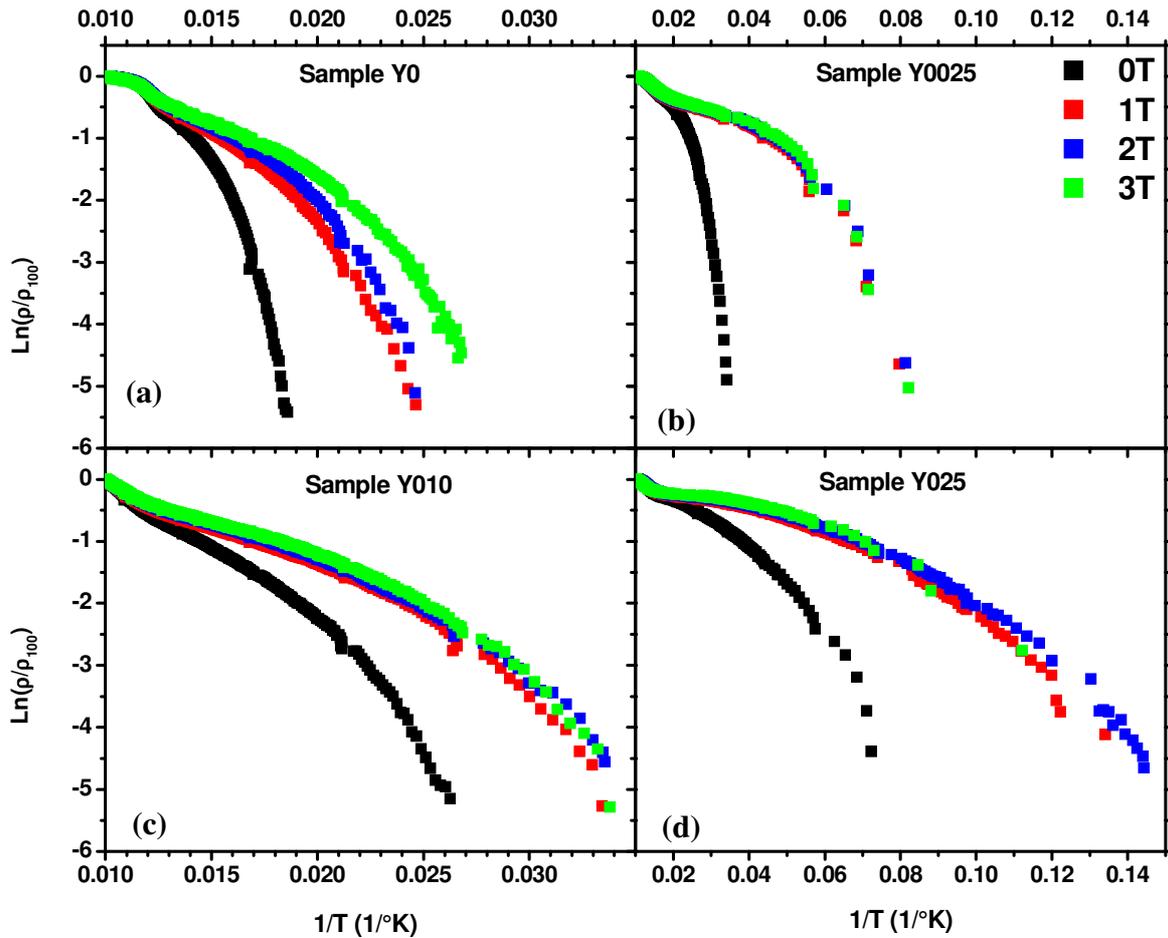


Figure IV. 6 Variations de $\ln(\rho/\rho_{100})$ en fonction de $1/T$ (graphe de type Arrhenius) des échantillons (a) Y0, (b) Y0025, (c) Y010 and (d) Y025.

Quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à ces plaquettes, leur coefficient de champ démagnétisant individuel N_g accroît, dans la même direction, le champ par un facteur $1 / (1-N_g)$ ($N_g \leq 1$) [12]. Les courbes de la figure IV. 5 suggèrent que, dans les échantillons Y0025 et Y025, beaucoup plus de grains ont leurs plans *ab* orientés perpendiculairement au champ appliqué. De plus, N_g induit un champ effectif beaucoup plus grand qui détruit la conduction dans les jonctions Josephson formant des liaisons faibles entre grains, mais ce comportement est supposé être limité aux bas champs.

La figure IV-6 montre les courbes d'Arrhenius du logarithme naturel de la résistivité normalisée des échantillons ($\ln(\rho / \rho_{100})$ en fonction $1 / T$). Cette figure donne une meilleure illustration de comment le dopage en Yttrium modifie l'effet du champ magnétique à basse

température. L'échelle horizontale est la même dans les figures 6a et 6c, mais différente dans les figures 6b et 6d où elle est multipliée par environ cinq. Sans Yttrium (échantillon Y0 dans la figure 6a), les courbes sont bien séparées et la valeur absolue de leur pente à basse température diminue avec l'intensité du champ magnétique. Avec l'Yttrium, le champ magnétique se déplace les courbes vers des températures beaucoup plus basses (valeurs plus élevées de $1/T$), mais leur séparation est plus faible et elles sont presque confondues pour l'échantillon Y0025 (figure 4b).

Le calcul de l'énergie d'activation suggéré par le modèle de "fluage de flux" (Flux creep)[13] peut être fait en utilisant les courbes précédentes. Dans ce cas, la résistivité obéit à la loi:

$$\rho(H,T) = \rho_0 \exp(-U_0(H)/k_B T)$$

Où U_0 est l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzman et ρ_0 un pré-facteur à déterminer. La pente de $\ln(\rho / \rho_0)$ dans le graphe d'Arrhenius donne les valeurs de U_0 / k_B . Le problème est de limiter l'intervalle de température où cette pente peut être calculée par un ajustement à une régression linéaire en utilisant la méthode des moindres carrés. Les valeurs de ρ / ρ_0 utilisées par d'autres auteurs [2] ont été beaucoup plus faibles que 0,1 pour atteindre environ 10^{-6} . La valeur 0,1 est couramment utilisée pour estimer le champ d'irréversibilité H_{irr} . Pour l'estimation de U_0 , des portions de courbes ont été prises. Ces portions sont délimitées par des valeurs de ρ / ρ_0 comprises entre 0.1 et une valeur correspondant à la déviation de linéarité. Les valeurs obtenues vérifient le critère de $U_0 > k_B T$ qui limite le régime "flux creep" et où le régime "flux flow" commence. La variation de U_0 en fonction du champ magnétique appliqué H est représentée pour chaque échantillon dans la figure IV 7. Cette figure montre que U_0 diminue lorsque l'Yttrium est introduit. Pour $H \neq 0$, cette diminution passe par un maximum en fonction du taux x du dopage. Il y a aussi une diminution de U_0 avec H , excepté pour l'échantillon Y010 où il reste quasi constant.

Les valeurs obtenues de U_0 sont comprises entre 0,003 eV et 0,060 eV, correspondant à environ 30 à 750 K. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans un cristal de Bi2212 par Shi et al [14]. Ces auteurs ont utilisé une loi modifiée basée sur une énergie d'activation dépendante du champ appliqué et ayant pour formule $U_0 = A(H)(1-T/T_c)^m$ suggérée par Y. Yeshurun and A.P. Malozemoff [15]. D. Shi et al expliquent ainsi la courbure dans le graphe Arrhenius de leurs résultats. Cette courbure est évidente dans les résultats présentés dans la figure IV 6 ainsi que l'ont montré les travaux les plus cités. À peu près les mêmes valeurs de U_0 ont également été obtenues par D. Sharma et al [16] avec des mesures jusqu'à 14 T sur des

échantillons polycristallins de Bi2212, préparés par un procédé sol-gel et frittés entre 760 °C et 840 °C, où ils ont montré une influence de la température de frittage sur U_0 . Dans des échantillons de (Bi, Pb)2212, contenant du plomb et dopés par une terre rare sur le site Sr, les valeurs de U_0 obtenues sont beaucoup plus élevées : de 0,075 à 0,308 eV avec un champ appliqué de 0,28 T pour un dopage au Gd [17] et de 0,077 à 0,47 eV avec un champ appliqué de 0,32 et 0,63 T respectivement pour un dopage au Tb [18].

L'effet de l'yttrium est aussi visible dans le graphe du logarithme népérien de la résistivité normalisée ($\ln(\rho / \rho_{100})$) en fonction de la température normalisée (U_0 / T) de la figure IV 8. Ces courbes ont été tracées pour les mêmes valeurs de ρ / ρ_{100} que celles utilisées pour l'estimation de U_0 .

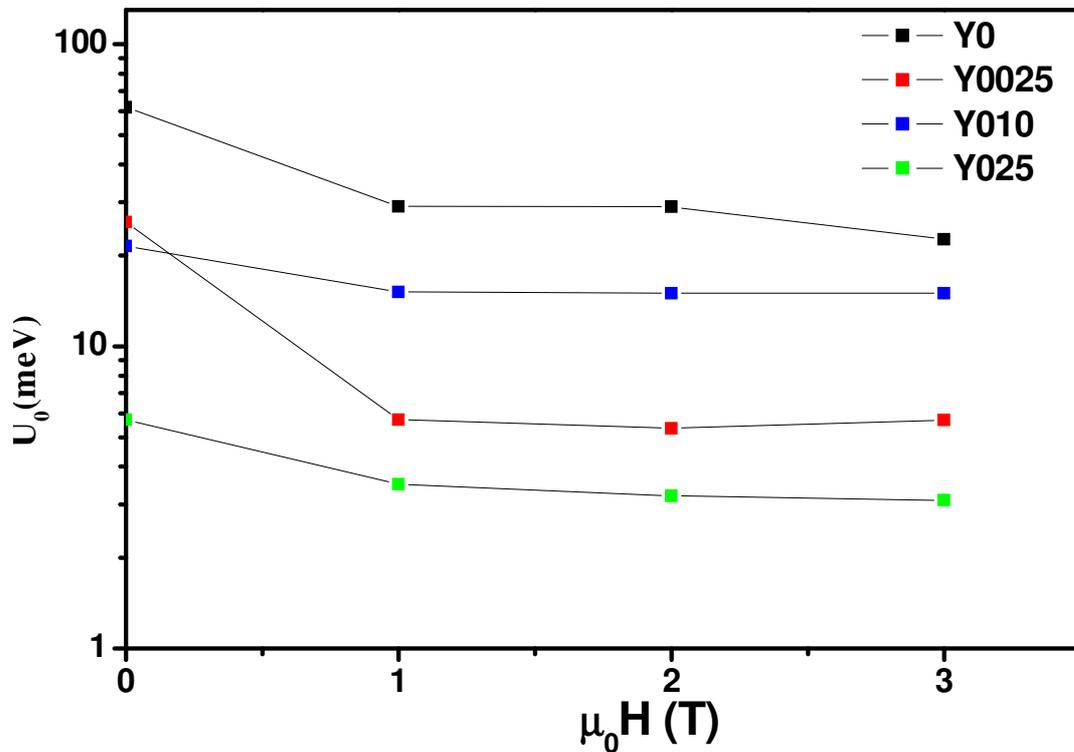


Figure IV. 7. Variation de l'énergie d'activation U_0 en fonction du champ magnétique appliqué pour les différents échantillons.

La figure IV. 8. montre que, pour $H \neq 0$, les différentes courbes deviennent moins séparées lorsque la teneur en Yttrium augmente. Dans l'échantillon Y0 non dopé (Fig IV. 8. a), les différentes courbes sont bien séparées. En outre, la courbe en absence de champ magnétique

appliqué ($H = 0$) est bien séparée des courbes avec champ appliqué dans les échantillons Y0 et Y0025.

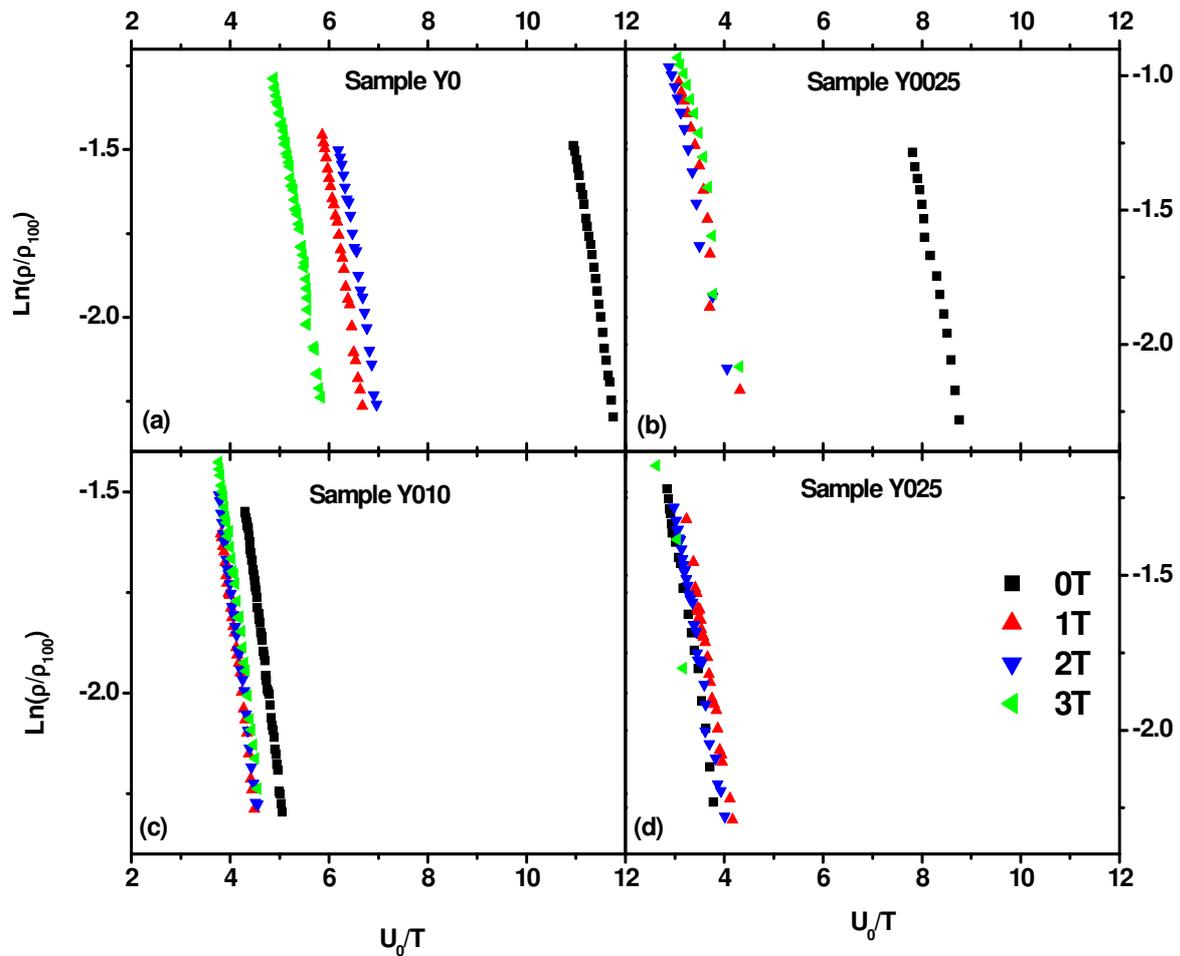


Figure IV. 8. Logarithme népérien de la résistivité normalisée ($\ln(\rho/\rho_{100})$) en fonction de la température normalisée (U_0/T) pour les différents échantillons et champs magnétiques appliqués.

La figure IV 9 montre les variations du pré-facteur correspondant à l'intersection des courbes dans la limite de $1/T \rightarrow 0$ (axe vertical). Cette intersection a été calculée dans les courbes de la figure IV 8 pour les échantillons Bi2212 dopés par Y et les différentes valeurs de champ magnétique appliqué. Le comportement observé dans la figure IV 8 est confirmé par cette intersection qui a une valeur quasi constante pour $H \neq 0$ dans les échantillons dopés (Y0025,

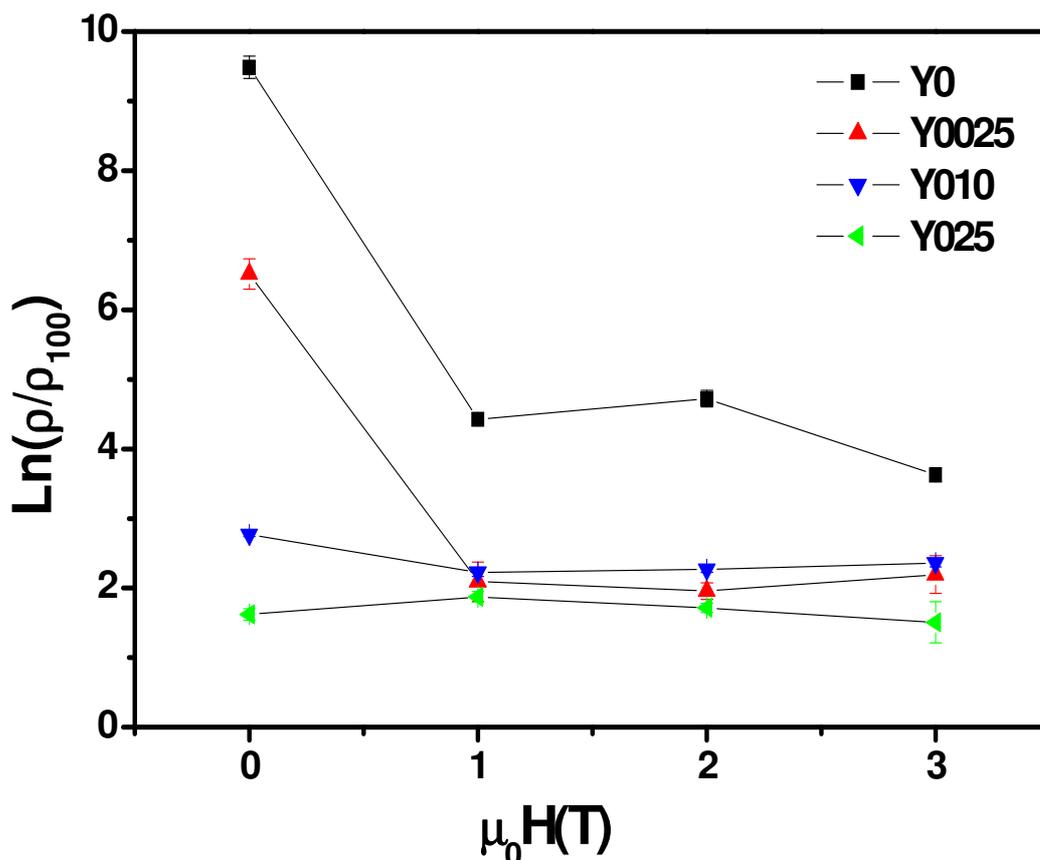


Figure IV. 9. Intersection des courbes de la figure IV. 8 dans la limite de $1/T \rightarrow 0$

Y010 et Y025). Par ailleurs, l'intersection est très différente pour $H = 0$ dans les échantillons Y0 et Y0025, confirmant le comportement observé dans les figures IV 8a et IV 8b.

M. Karppinen et al [19] ont montré que le dopage avec l'Yttrium sur le site Ca donne, pour les concentrations utilisées dans nos échantillons (remarque: x correspond à $1-x$ dans son travail), une phase Bi2212 surdopée et presque optimale pour Y010 et Y025. L'augmentation de x diminue le paramètre c de la maille unitaire, par contre le nombre de trous augmente dans les plans CuO_2 et dans les couches BiO [19]. La variation du paramètre de maille c modifie le couplage entre les couples de plans CuO_2 en changeant leur distance, et donc leur couplage Josephson. Le couplage électromagnétique des vortex crêpe est également influencé par ces variations. La variation de la densité des trous influe sur la T_c . Ainsi, la transition 3D à 2D des vortex est influencée par ces variations. Lorsque le paramètre de l'axe c change le champ seuil qui provoque la transition du réseau de vortex 3D vers un gaz de vortex 2D, change aussi. Un effet similaire est obtenu quand T_c change, mais c'est alors la température de transition 3D à 2D qui change.

D'autre part, la texture et la qualité granulaire de l'échantillon peuvent également influencer la transition 3D à 2D. L'angle entre H et les plans a-b n'est pas constant dans les échantillons granulaires et sa distribution est plus aléatoire lorsque la texture n'est pas bonne. Il y a également une distribution de la forme et de la taille des grains et par conséquent de leur facteur de champ démagnétisant N_g . Ces caractéristiques, associées à une absence possible d'homogénéité de la teneur en Yttrium, peuvent donner des grains où les vortex forment un réseau de liquide 3D et d'autres avec un gaz de vortex 2D. Les figures IV 5b et IV 5d suggèrent un plus grand nombre de grains avec un gaz de vortex 2D dans les échantillons Y0025 et Y025 que dans les autres échantillons. Cela peut expliquer la faible énergie d'activation trouvée dans ces échantillons (figure IV 7). La figure IV. 8 montre qu'avec l'Yttrium et un champ magnétique appliqué, les courbes deviennent plus confondues. L'augmentation de la concentration en Yttrium semble accroître cet effet encore plus. Cet effet est la conséquence de plusieurs changements induits par le dopage à l'Yttrium comme la densité des trous dans les plans CuO_2 , le paramètre de maille c et la texture de l'échantillon céramique. Des études plus approfondies sont nécessaires sur la façon dont ces changements peuvent influencer la transition 3D à 2D du réseau de vortex.

IV.2. Le composé Bi2212 dopé par du Cérium

IV. 2. 1. Propriétés structurales

Des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.1) ont été élaborés par la méthode Sol-Gel avec les mêmes conditions de préparation et de traitement décrites dans le chapitre III.

a. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons céramiques de Bi2212 sont présentés sur la figure IV 11. Les indices de Miller ($h k l$) sont présentés dans la figure en correspondance aux pics identifiés. Quelques petits pics supplémentaires marqués par le symbole ϕ ont été détectés. Ils sont attribués à la phase à basse T_c Bi2201. L'absence de pics des phases de Ce dans la série suggère que cet élément ait pénétré complètement la structure cristalline de Bi2212. La limite de solubilité de Ce dans la phase Bi2212 a été trouvée autour de $x = 0,4$ par certains auteurs [31]. Les spectres montrent une augmentation des raies (0010) et (0012) avec l'augmentation du contenu en Ce dans les échantillons, et d'autre part une diminution importante de l'intensité des raies (117) et (200).

La figure IV. 11 présente les spectres observés superposés à ceux calculés par affinement de structure. En-dessous sont reportées les différences entre les deux spectres et les positions

angulaires des raies calculées. Les affinements de structure et les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le logiciel Jana2006 et le groupe d'espace Bbmb.

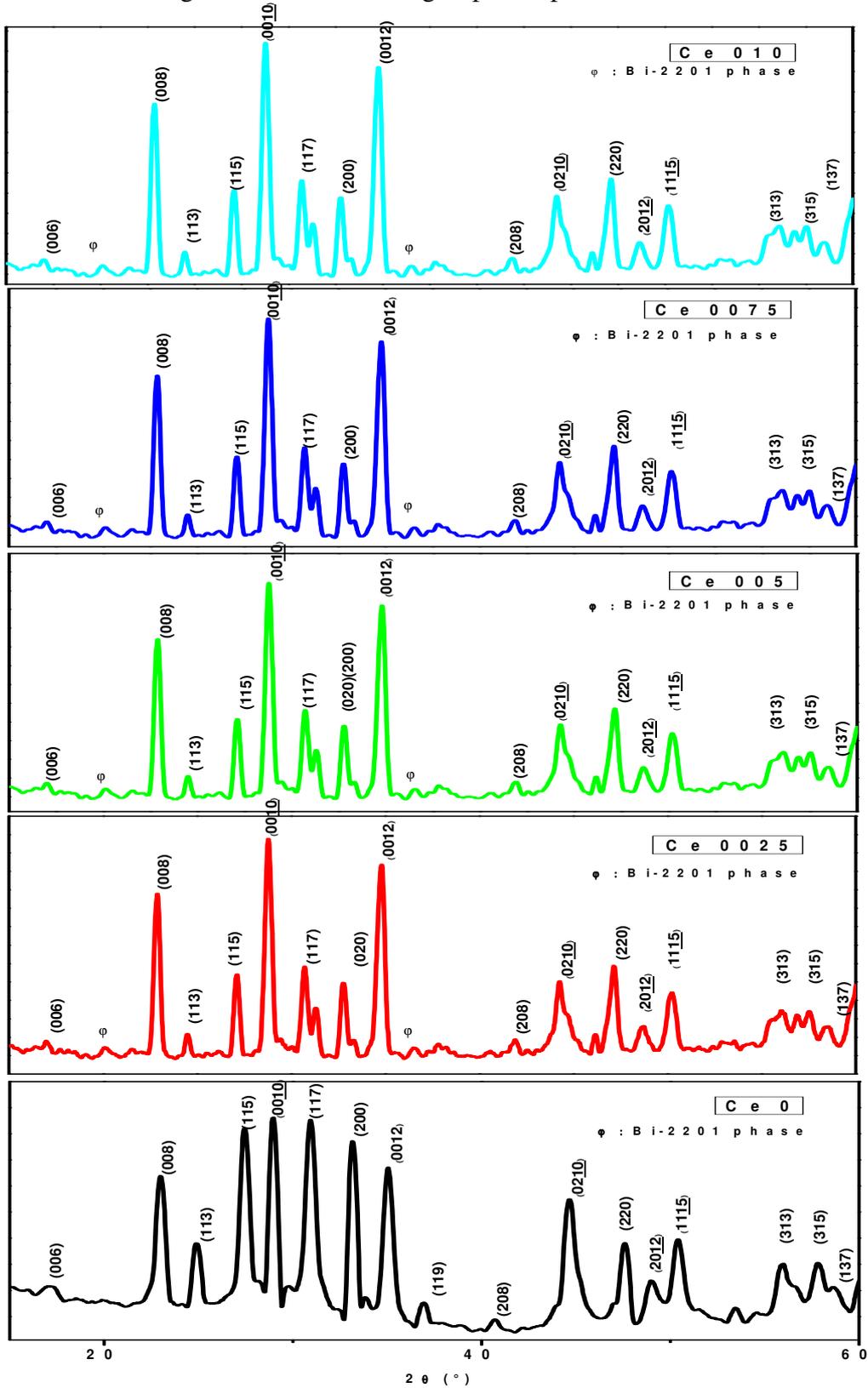


Figure. IV.10. Les spectres de DRX des échantillons dopés au Cérium et de celui non dopé.

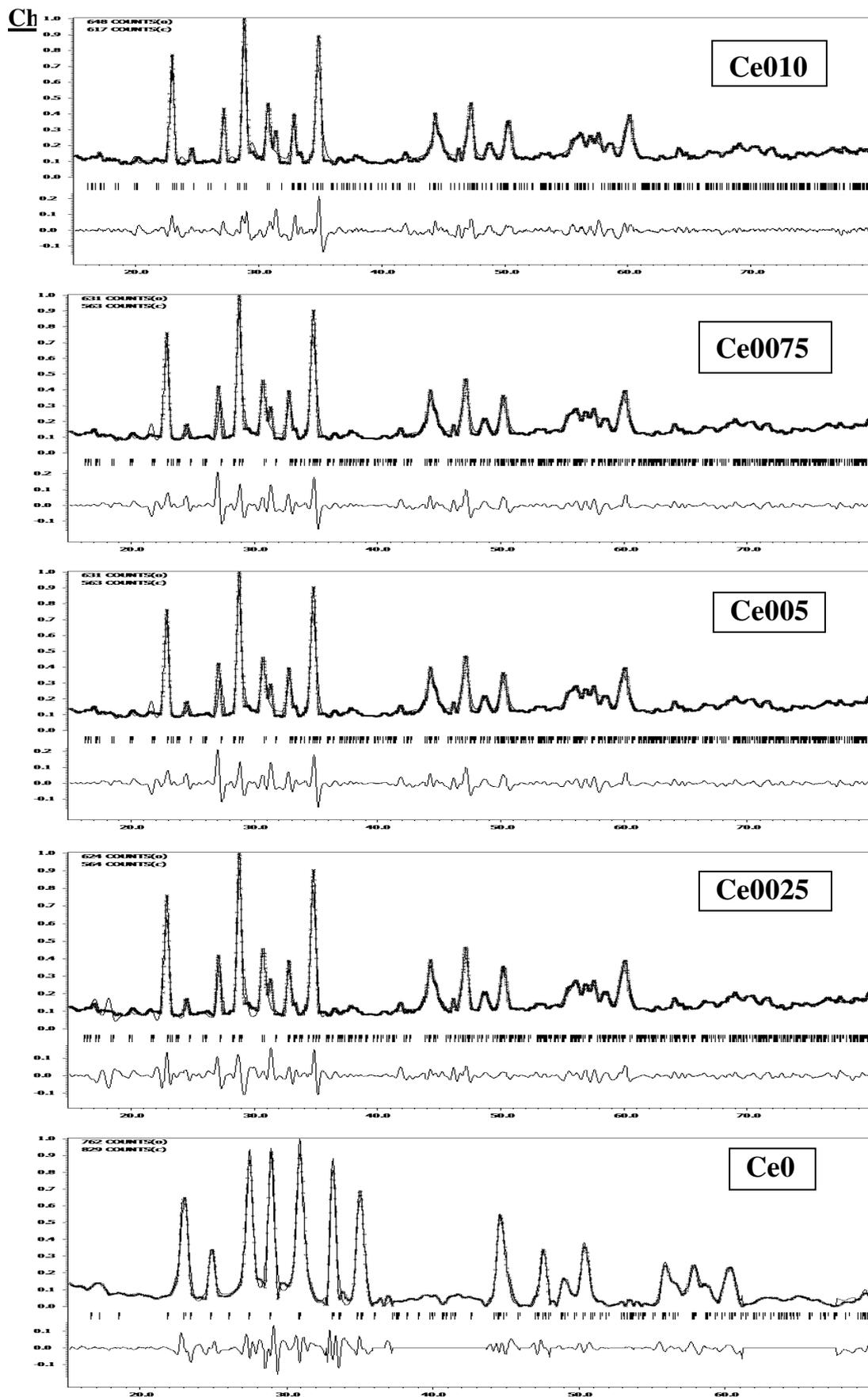


Figure IV. 11. Spectres observés et ceux calculés par affinement de structure des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En-dessous sont reportées les différences entre les deux spectres et les positions angulaires des raies calculées.

Le Tableau 1 présente, pour les différents échantillons, les paramètres de mailles obtenus par le logiciel ainsi que les facteurs de tolérance (R_p , R_{wp}), la qualité d'ajustement (GOF) et le volume de la maille élémentaire. L'allure générale est une augmentation des paramètres a , b et une diminution de c avec la teneur en cérium. Ce phénomène est peut être expliqué par la variation de la teneur en oxygène dans la structure suite au remplacement des ions Ca^{2+} par des ions Ce^{3+} qui peut entraîner une diminution du paramètre c et une augmentation des paramètres a et b [30]. De plus, une diminution du volume de la maille élémentaire avec le taux de dopage peut être remarquée.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	(R_p, R_{wp})%	GOF
Ce0	5.381	5.425	30.989	907.7	(8.18,16.13)	2.49
Ce0025	5.383	5.472	30.986	914.6	(9.55,14.04)	1.42
Ce005	5.394	5.478	30.958	907.0	(9.44,14.57)	1.52
Ce0075	5.399	5.488	30.931	916.6	(9.58,13.30)	1.37
Ce010	5.390	5.491	30.891	912.5	(9.39,14.00)	1.46

Tableau IV. 2 Paramètres de maille a , b , c , volume de la maille élémentaire V calculés par le logiciel jana2006 avec les facteurs de tolérance R_p , R_{wp} et la qualité d'ajustement pour les différents échantillons dopés et celui non dopé au cérium.

b. Observations de la microstructure au microscope électronique à balayage

Les photographies au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons sont présentées sur la figure IV 12. Le même grossissement (X5000) est utilisé pour tous les échantillons. Les grains sont de forme lamellaire et plate caractéristique des cuprates supraconducteurs. L'introduction du cérium se traduit par une augmentation sensible de la taille des grains qui passe d'environ 5 μm au maximum dans l'échantillon non dopé à plus de 10 μm dans ceux dopés. La porosité apparente semble très réduite excepté dans les échantillons Ce005 et Ce010 où de nombreux grains se présentant par le tranchant (perpendiculaires au plan de l'image) indiquent une rétro croissance importante avec pour conséquence une plus grande porosité.

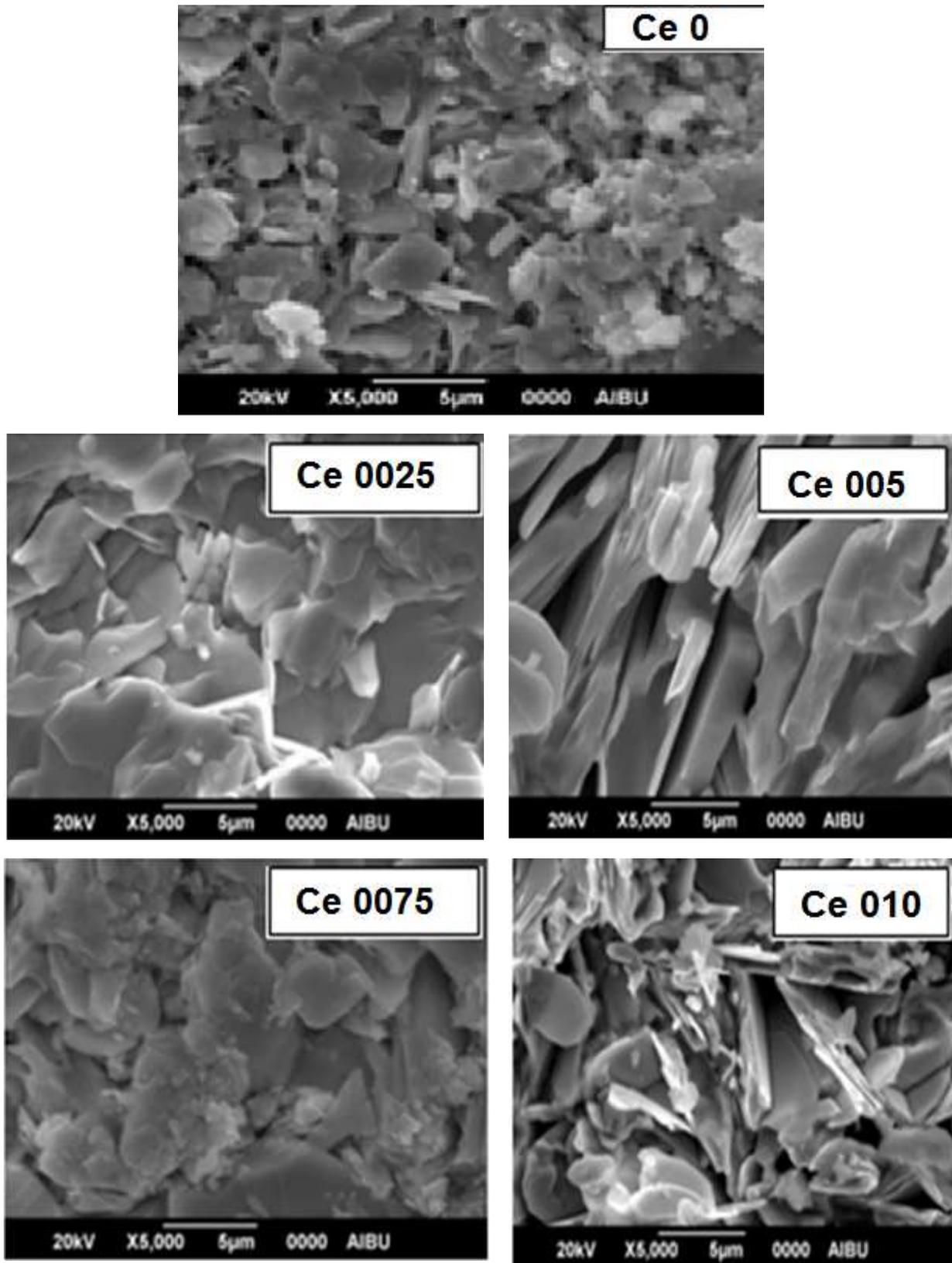
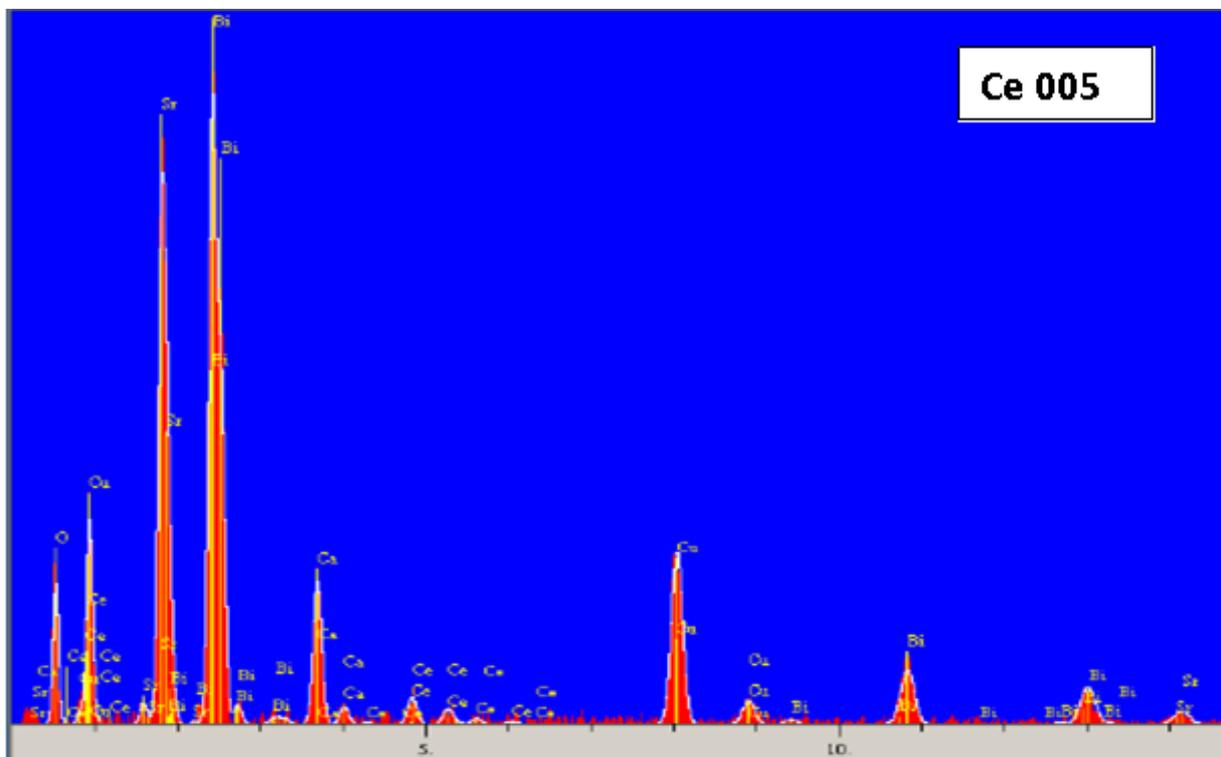
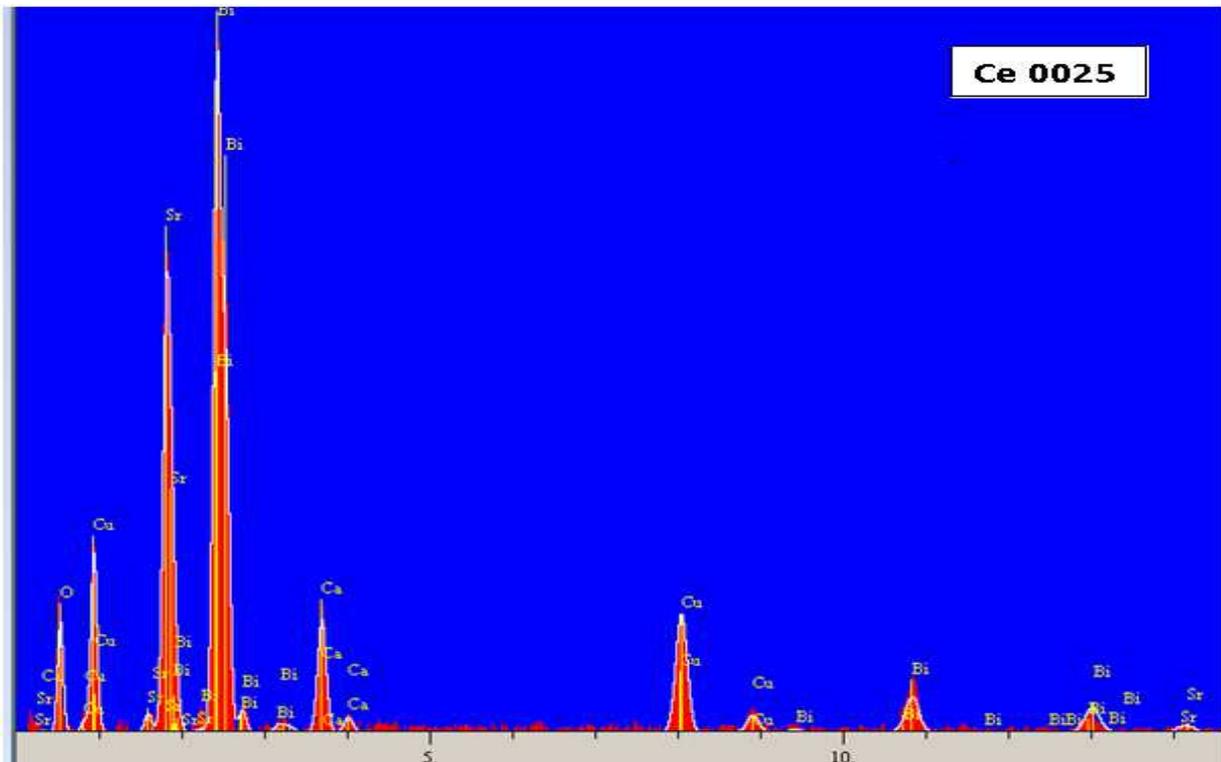


Figure. IV.12. Photographies au MEB des échantillons dopés au cérium et de celui non dopé.

La figure IV 13 montre les spectres des mesures EDX des différents échantillons. La présence du Cérium est confirmée dans tous les échantillons dopés. Il en est de même des éléments constituant la phase Bi2212, c'est-à-dire Bi, Sr, Ca, Cu et O.



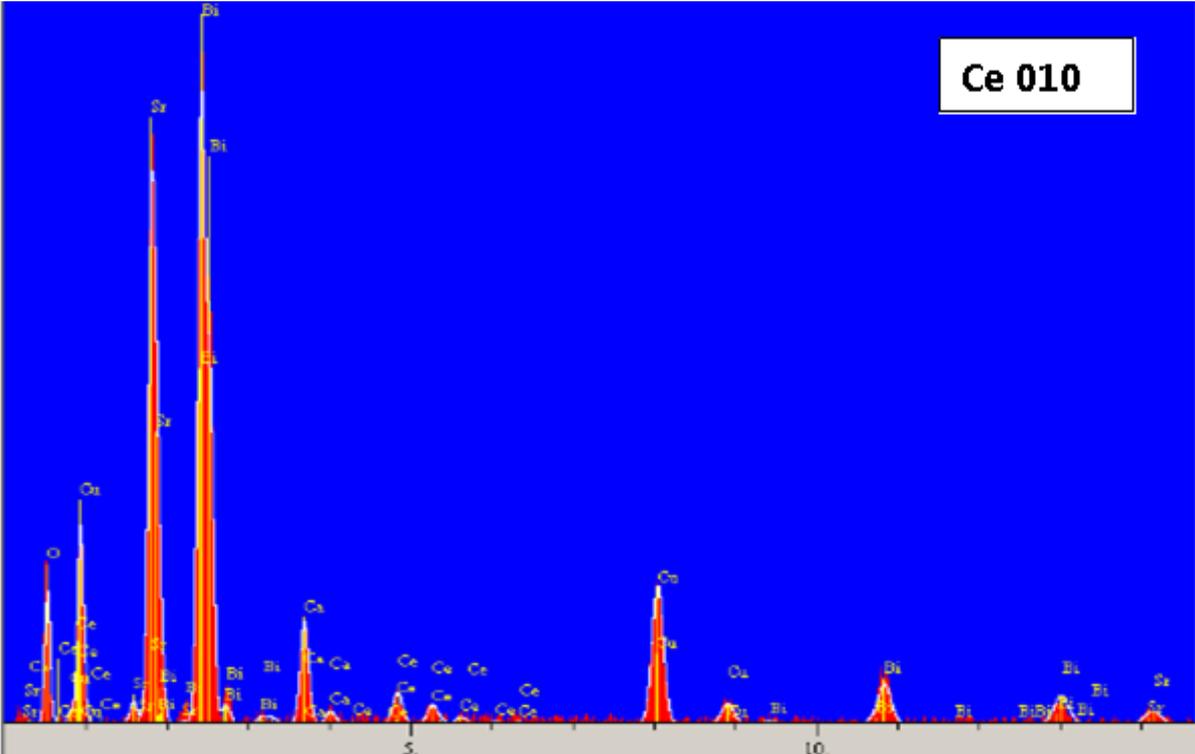
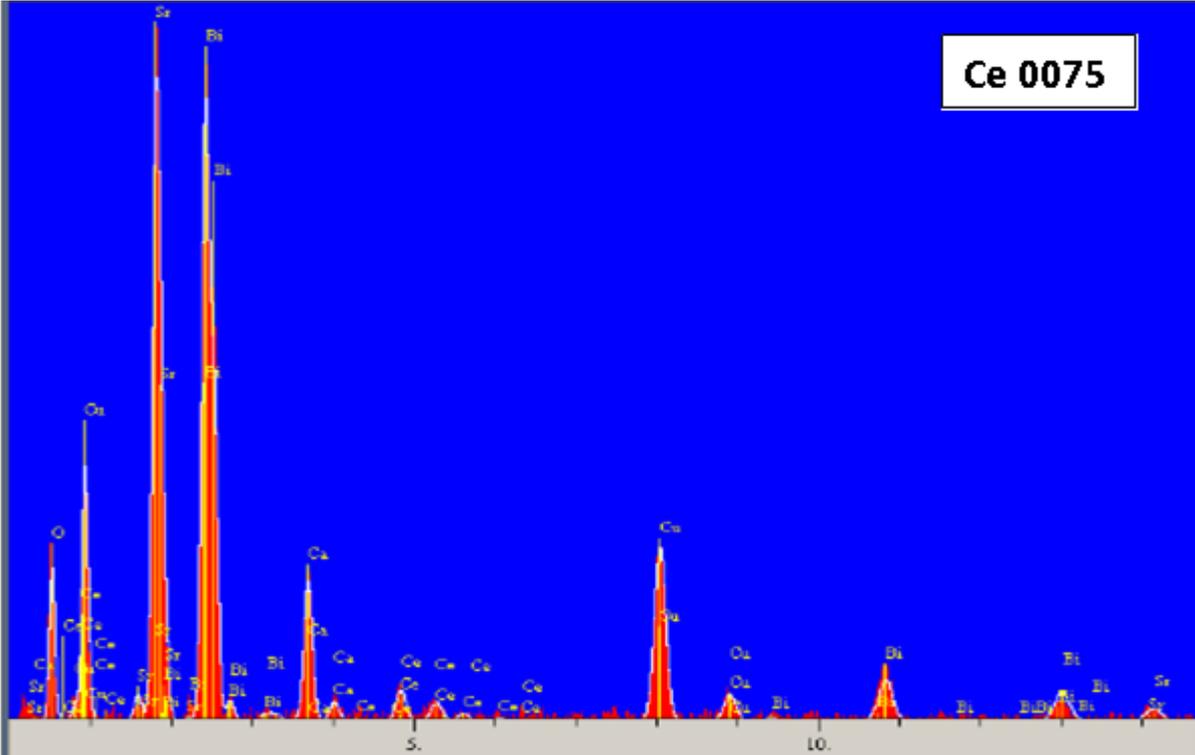


Figure IV. 13 Les spectres des enregistrements EDX.

La Figure IV 14 montre, pour les échantillons dopés au cérium, les résistivités électriques mesurées entre 120 K et 2 K. Ces résistivités sont normalisées à la valeur mesurée à 120 K où l'échantillon est considéré dans l'état normal de conduction. Les courbes montrent une transition, de l'état normal vers l'état supraconducteur, assez large avec des valeurs comprises entre 30 K et 40 K. Les valeurs de $T_{c,off}$, indiquant la fin de l'état de résistance nulle (lorsque la température augmente à partir de 2 K), de $T_{c,on}$, indiquant le début de la transition de l'état

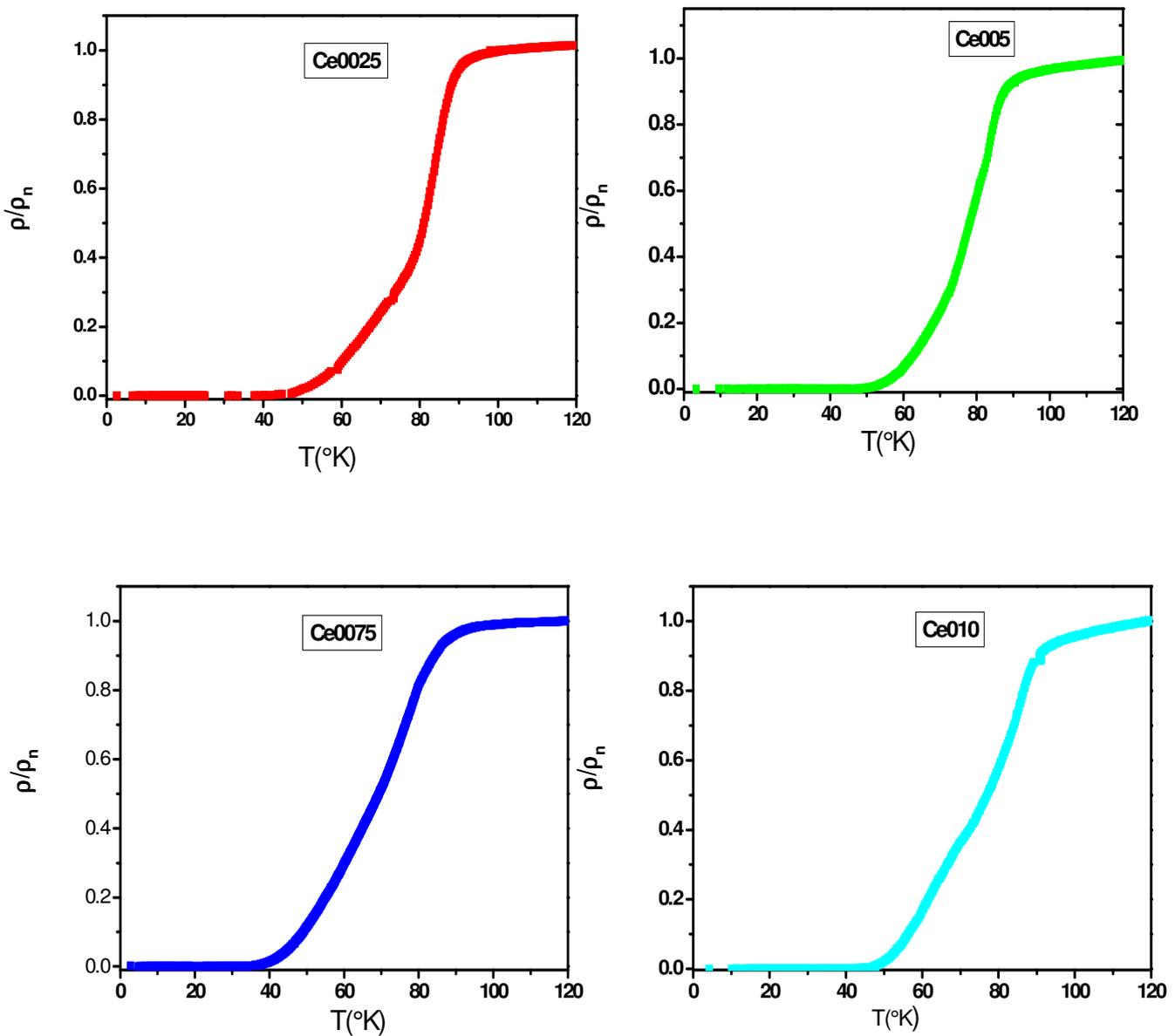


Figure IV. 14 Résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ normalisée à $\rho_n(120\text{ K})$ des échantillons dopés au cérium.

normal vers celui supraconducteur, et la largeur de transition ΔT sont reportées dans les courbes de la figure IV 15. Ces courbes montrent que la présence du cérium influence surtout la température $T_{c,off}$ et la largeur de transition ΔT , la première diminuant en passant par un maximum relatif, la seconde augmentant en passant par un minimum relatif. Le minimum et le maximum relatifs correspondent au taux de cérium égal à 0,05. La température $T_{c,on}$ ne varie presque pas avec le taux de cérium.

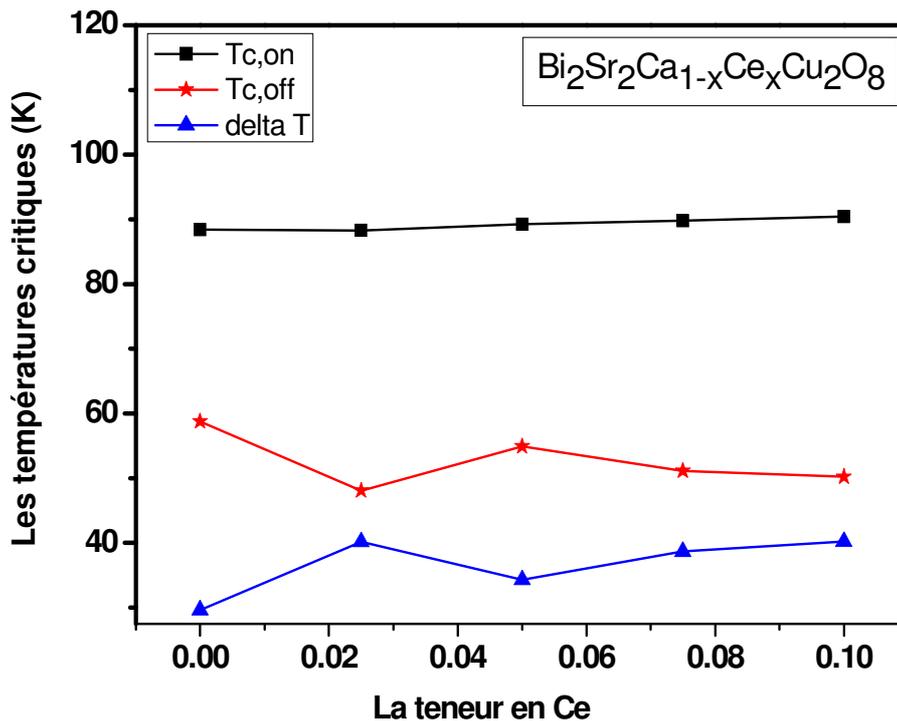


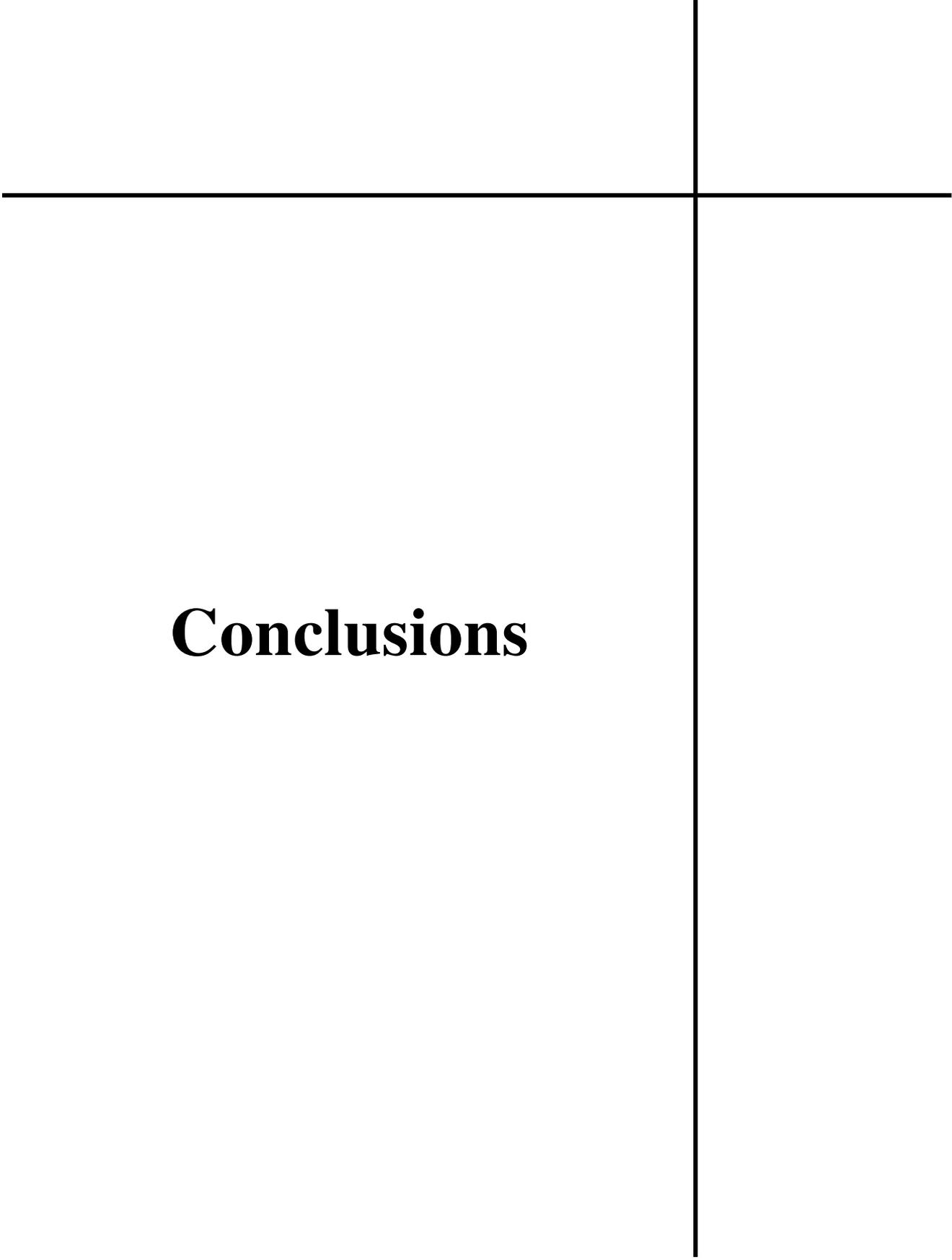
Figure IV. 15. Variations de $T_{c,off}$, fin de l'état de résistance nulle, de $T_{c,on}$, début de la transition de l'état normal vers celui supraconducteur, et de la largeur de transition ΔT en fonction du taux de cérium.

Les valeurs assez importantes de la largeur de transition ΔT et celles relativement basses de $T_{c,off}$ indiquent une mauvaise texturation des échantillons dopés au cérium. Ce résultat confirme les observations au MEB où les grains montraient, malgré une sensible augmentation de leur taille, une orientation très aléatoire caractérisée par certains grains présentant leur tranchant dans les photos. Une mauvaise texture se traduit, dans les joints de

rains, par un nombre assez important de liens faibles (weak links) qui sont la cause principale de l'élargissement de la transition.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2006, the crystallographic computing, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006).
- [2] A. Amira, Y. Boudjadja, A. Saoudel, A. Varilci, M. Akdogan, C. Terzioglu, M.F. Mosbah, Physica B 406(2011) 1022.
- [3] B. Pignon « thèse de doctorat ». Université FRANCOIS RABELAIS TOURS 2005.
- [4] A. Ait Kaki, F. Benmaamar, M-F. Mosbah, A. Amira, Int. J. Mat. Res. 100 (2009) 1226.
- [5] G. Briceno, M. F. Crommie, A. Zettl, Phys. Rev. Lett. 66, 2164 (1991)
- [6] M.C. Hellerqvist, S. Ryu, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, Phys. C 230, 170 (1994)
- [7] J. H. Cho, M. P. Maley, S. Fleshler, A. Lacerda, L. N. Bulaevskii, Phys. Rev. B 50, 6493 (1994)
- [8] T. Blasius, Ch. Niedermayer, J. L. Tallon, D. M. Pooke, A. Golnik, C. Bernhard, Phys. Rev. Lett. 82, 4926 (1999)
- [9] J. T. Kucera, T. P. Orlando, G. Virshup, J. N. Eckstein, Phys. Rev. B 46, 11004 (1992)
- [10] D. Thopart, Ch. Goupil, Ch. Simon, Phys. Rev. B 63, 184504 (2001)
- [11] D. Darminto, A. A. Menovsky, M. O. Tjia, Phys. Rev. B 67, 012503 (2003)
- [12] S. Senoussi, J. Phys. III France 2, 1041 (1992)
- [13] M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. 13, 804 (1964)
- [14] D. Shi, H. E. Kourous, M. Xu, D. H. Kim, Phys. Rev. B 43, 514 (1991)
- [15] A. Yeshurun, A. P. Malozemoff, Phys. Rev. Lett. 60, 2202 (1988)
- [16] D. Sharma, R. Kumar, V.P.S. Awana, Sol. St. Commun. 152, 941 (2012)
- [17] X. Zhao, X.F. Sun, L. Wang, Q.F. Zhou, W.B. Wu, X.-G. Li, Phys. C 336, 131 (2000)
- [18] S. Vinu, P.M. Sarun, R. Shabna, A. Biju, U. Syamaprasad, Mater. Lett. 62, 4421 (2008)
- [19] M. Karppinen, M. Kotiranta, T. Nakane, H. Yamauchi, S. C. Chang, R. S. Liu, J. M. Chen, Phys. Rev. B 67, 134522 (2003)
- [20] R. Shabna, P.M.Sarun,S.Vinu,U.Syamaprasad,Mater.Sci.Eng.B172,196(2010).
- [21] C. Kaya, B. Özçelik, B. Özkurt, A. Sotelo, M. A. Madre, JMSME. B24 (2013),
-



Conclusions

Nous rappelons ici les principaux résultats expérimentaux trouvés dans ce mémoire. Dans notre travail, nous avons contribué à l'étude des propriétés structurales, de transport et magnétiques des matériaux de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopés par l'Yttrium, Cerium dans le site Ca. La substitution de l'Yttrium a été proposée avec des concentrations faible $x=0.025, 0.10$ et d'autre fort $x=0.25$. Par contre le Cerium a été substitué avec des faible taux $x=0.025, 0.05, 0.075$ et 0.10 .

L'élaboration de nos échantillons a été effectuée par la méthode Sol-Gel sur des céramiques supraconductrice. Cette méthode se réalise à partir des précurseurs liquides qui conduisent par réaction d'hydrolyse (M-OH) puis de condensation a la formation d'un réseau de type oxyde (sol puis gel).le choix de ce procedé a été dans le but d'obtenir des matériaux de grande pureté, homogénéité chimique, meilleur contrôle de la morphologie, et une courte durée de traitement.

Les nitrates de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Merck 99 % min), Calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99 % min), Stransium (SrNO_3)₂ (Merck 99 % min) et de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99 % min), sont pesés dans la stœchiométrie en cations respectifs 2 : 2 : 1 : 2 et dissouts ensemble dans de l'eau distillée. Une solution totalement limpide et homogène avec un $\text{pH}\sim 1$ est obtenue par agitation thermique.

Une autre solution sera ajouté pour complexer les cations du composé et par la suite se forme le gel, la suspension résultante est chauffée à $400\text{ }^\circ\text{C}$ et $700\text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 2h et 6h respectivement. Un traitement de calcination suivi d'un frittage de $860\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12h. Après avoir des pastilles bien élaborées, des mesures par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), mesures de résistivité en fonction de la température, et mesures de susceptibilité AC en fonction de la température.

Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X (figure IV. 1) montre que le matériau est composé majoritairement de la phase Bi2212 accompagnée de la phase Bi2201 dont l'importance croît avec le taux d'Yttrium. Plusieurs pics de haute intensité de Bi2212 sont observés. Ce sont les pics majeurs de Bi2212. Certains pics de faible intensité sont également observés dans l'intervalle $2\theta=10^\circ\text{-}55^\circ$. L'absence

des pics parasites de l'Yttrium, signifie que cet élément est bien incorporé dans la phase et une solubilité complète de l'Yttrium dans le système. De plus, une augmentation importante des intensités des raies (115) et (117) de l'échantillon Y025 (fort dopage) peut être remarquée.

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par le logiciel JANA2006 dans le groupe d'espace Bbmb. L'augmentation du taux de dopage mène à une diminution du paramètre c qui peut s'expliquer par un rayon ionique du cation Y^{3+} plus petit que celui de Ca^{2+} . Par contre le paramètre a connaît une augmentation pouvant être reliée à la diminution du taux p de porteurs de charge dans le plan ab .

Les observations au MEB montrent que La microstructure de l'échantillon Y0 est remarquablement différente de celle des autres échantillons. La distribution de la taille des grains de cet échantillon peut être clairement observée. La substitution du calcium par l'Yttrium se traduit par une diminution de la taille des grains des échantillons dopés.

Les courbes de la résistivité montrent que l'application du champ magnétique élargit la transition dont la forme dépend du taux d'yttrium. Le dopage avec l'yttrium accroît la largeur de transition et diminue T_{C0} . L'application d'un champ magnétique augmente encore la largeur de la transition, plus dans les échantillons dopés que dans celui non dopé. A 3 Teslas, l'accroissement est environ 7,3 K dans l'échantillon non dopé et varie de 16 K à 7,6 K lorsque le taux de Y augmente. Cet accroissement est presque égal à la diminution de T_{C0} excepté pour l'échantillon non dopé où elle est plus élevée. La forme de la transition varie également de l'échantillon non dopé à ceux dopés et avec le taux de Y. Dans les échantillons dopés, la transition présente une forme de coude beaucoup plus évident dans les échantillons Y0025 et Y025 à environ 30 K. Le coude est également présent à 0 T à environ 50 K pour Y0025 et 45 K pour Y025. Dans les échantillons Y0 et Y010, le coude n'est pas présent à 0T, mais apparaît avec le champ magnétique à environ 60 K dans Y010.

Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Les spectres de DRX montrent que Les indices de Miller correspondant (h k l) appartenant à des pics principales de Bi-2212. Quelques petits pics supplémentaires marqués par le symbole φ ont été détectés. Ils sont attribués à la phase à basse Tc Bi2201. L'absence de pics des phases de Ce dans la série suggère que cet élément ait pénétré complètement la structure cristalline de Bi2212. Les spectres montrent une augmentation des raies (0010) et (0012) avec l'augmentation du contenu en Ce dans les échantillons, et d'autre part une diminution importante de l'intensité des raies (117) et (200).

Les photographies au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons montrent les grains de forme lamellaire et plate qui caractéristique des cuprates supraconducteurs. L'introduction du cérium se traduit par une augmentation sensible de la taille des grains qui passe d'environ 5 μm au maximum dans l'échantillon non dopé à plus de 10 μm dans ceux dopés. La porosité apparente semble très réduite excepté dans les échantillons Ce005 et Ce010 où de nombreux grains se présentant par le tranchant (perpendiculaires au plan de l'image) indiquent une rétro croissance importante avec pour conséquence une plus grande porosité.

Les résistivités électriques des échantillons mesurées entre 120 K et 2 K. Ces résistivités sont normalisées à la valeur mesurée à 120 K où l'échantillon est considéré dans l'état normal de conduction. Les courbes montrent une transition, de l'état normal vers l'état supraconducteur, assez large avec des valeurs comprises entre 30 K et 40 K. la présence du cérium influence surtout la température $T_{c,off}$ et la largeur de transition ΔT , la première diminuant en passant par un maximum relatif, la seconde augmentant en passant par un minimum relatif. Le minimum et le maximum relatifs correspondent au taux de cérium égal à 0,05. La température $T_{c,on}$ ne varie presque pas avec le taux de cérium.

ملخص

Abstract

Résumé

Etude de l'effet de substitution et d'addition dans les supraconducteurs à base de Bismuth par la méthode Sol-Gel

Les échantillons céramiques supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ ont été préparés par la méthode Sol-Gel. L'influence des conditions de préparation de poudre sur les propriétés structurales et supraconductrices ont été étudiés. L'effet de la substitution de Y, Ce dans le site Ca, dans la matrice sont effectuées et discutés par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) équipé d'EDS. Les températures de transition critique T_c ont été déterminées par la résistivité en fonction des mesures de température. Les paramètres de maille des échantillons ont été calculés à partir des diagrammes de XRD. Le gel de polyacrylamide rend le processus de citrate plus facile, plus rapide et offre la possibilité de synthèse des poudres d'oxyde de haute qualité.

Dans les supraconducteurs à haute T_c (HTSC) l'énergie d'activation donne des informations sur les propriétés de l'échantillon sous champ magnétique appliqué. L'ancrage des vortex détermine la densité de courant critique J_c qui est d'une grande importance pour les applications pratiques des HTSC. Plutôt que de mesures magnétiques, l'énergie d'activation peut être calculée à partir des mesures de résistivité réalisée sous champ magnétique. Ce type de mesure a été faite dans ce travail pour Yttrium dopé des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 + d$ (Bi2212) pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué. Les mesures de résistivité ont été faites en utilisant une méthode de quatre sonde classique et un courant continu. Le champ magnétique a été appliqué avec une amplitude constante de 0, 1, 2 et 3 T. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation diminue avec l'incorporation de l'Yttrium, mais présente un maximum relatif lorsque x est égal à 0,1. La diminution de l'énergie d'activation est expliquée par la nature granulaire des échantillons qui favorisent la transition 3D à 2D du réseau de vortex.

Mots-clés: supraconducteurs à haute température, addition, substitution, méthode Sol-Gel, l'énergie d'activation, la transition 3D à 2D.

Study of the effect of the addition and substitution in bismuth-based superconductors by Sol-Gel method

Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ ceramics samples have been prepared by Sol-Gel methods. The influences of the preparation conditions of compound oxide powder on structural and superconducting properties have been investigated. The effect of substitution some of Y and Ce in Ca site, in matrix are performed and discussed by x ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with EDS. The critical transition temperatures T_c have been determined by resistivity versus temperature measurements. Cell parameters samples were calculated from XRD patterns. The polyacrylamid gel makes the citrate process easier, more rapid and affords the possibility of synthesis of high quality oxide powders.

In High T_c Superconductors (HTSC) the activation energy gives information about the pinning properties of the sample under applied magnetic field. Pinning of vortices determines the critical current density J_c which is of great importance for practical applications of HTSC. Instead of magnetic measurements, the activation energy may be calculated from resistivity measurements realized under magnetic field. This kind of measurement has been made in this work for yttrium doped samples of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi2212) for different values of applied magnetic field. The measurements of resistivity were made using a classical four probe method and a DC current. The magnetic field was applied with constant amplitude of 0, 1, 2 and 3 T. The obtained results show that the activation energy decreases with introduction of yttrium, but has a relative maximum when x is equal 0.1. The decrease of the activation energy is explained by the granular nature of the samples which promote 3D transition to 2D of the vortex lattice.

Keywords: High T_c superconductors, substitution, addition, Sol-Gel method, activation energy, 3D to 2D transition.

دراسة تأثير استبدال وإضافة في الفائق الناقلية القائم على البرموت باستخدام طريقة سول جل

ملخص

حضرت العينات المركب الخزفي الفائق الناقلية $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ باستخدام طريقة السول جل. قمنا بدراسة تأثير ظروف تحضير مسحوق المركب على خصائص البنية البلورية ، الكهربائية و المغناطيسية.

تأثير إستبدال ذرات Y و Ce في موقع Ca في نفس المركب تمت مناقشته باستعمال التحليل الطيفي للأشعة السينية DRX و المسح المجهر الإلكتروني MEB مجهزة بالتحليل النوعي من الطاقه الممددة EDS .

تحديد درجة الحرارة الحرجة للمركب Tc من منحنيات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة. حساب ثوابت الشبكة المعينة من نماذج DRX و إنطلاقا من برنامج JANA في الموصلات الفائقة الناقلية ذات الدرجة الحرجة المرتفعة HTSC ، طاقة التنشيط توفر معلومات حول خصائص العينة تحت تأثير حقل مغناطيسي.

إرساء فورتكس يحدد كثافة التيار الحرجة J_c التي تكتسي أهمية كبرى للتطبيقات العملية ل HTSC . بدلا من القياسات المغناطيسية، يمكن حساب طاقة التنشيط من قياسات المقاومة التي تمت تحت مجال مغناطيسي

تم إجراء هذا النوع من القياس في هذا العمل لعينات $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) المطعمة بالإيتريوم لمختلف قيم الحقل المغناطيسي التطبيقية.

أجريت قياسات المقاومة باستخدام طريقة أربعة أجهزة استشعار التقليدية و التيار المتواصل.

تم تطبيق المجال المغناطيسي مع السعة ثابتة من 0 ، 1 ، 2 و 3 T .

النتائج التي تم الحصول عليها تظهر أن طاقة التنشيط تتناقص مع إدماج الإيتريوم، ولكن لديها الحد الأقصى النسبي عندما $x = 0.1$. ويفسر هذا الانخفاض في طاقة التنشيط وفقا لطبيعة حبيبيات العينات التي تشجع على الانتقال من D3 إلى D2 لشبكة فورتكس .

الكلمات المفتاحية: الموصلات الفائقة الناقلية ذات الدرجة الحرجة المرتفعة، طاقة التنشيط، طريقة سول

جل، إستبدال ذرات Y و Ce في موقع Ca وإضافة Ag، الانتقال من D3 إلى D2