

**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :173/Ds/2018**

**Série :14//Phy/2018**

**THÈSE**

Presentée pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences en physique

**Spécialité : Science des matériaux**

**THEME**

**Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur  
l'identification- optimisation- quantification- paramétrique des  
structures cristallines : application aux oxydes  $A_3B_3O_7$   
(A= R, Ba, Ca / B = Cu, Co, Zn).**

**Par**

**M<sup>me</sup> Rabab BENREDOUANE**

Soutenue le : 15/10/2018.

**Devant le Jury :**

<b>Président :</b>	<b>Mr. A. BOUDJADA</b>	Prof. Univ des frères Mentouri de Constantine
<b>Rapporteur :</b>	<b>Mr. C. BOUDAREN</b>	Prof. Univ des frères Mentouri de Constantine
<b>Examineurs :</b>	<b>Mr. B. BOUDINE</b>	Prof. Univ des frères Mentouri de Constantine
	<b>Mr. M. BOUHENGUEL</b>	Prof. Univ de Oum El Bouaghi
	<b>Mr. M. ZAABAT</b>	Prof. Univ de Oum El Bouaghi
	<b>Mr. S. CHAGUETMI</b>	MCA, Univ de Guelma

# REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé dans l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Céramiques de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique) dans le cadre d'un stage de courte durée. Donc, je tiens à exprimer toute ma gratitude, envers mon directeur de thèse Monsieur Chaouki Boudaren, Professeur à l'Université des frères Mentouri, Constantine 1. Je suis très reconnaissante pour lui pour la direction de ce travail de recherche avec beaucoup de patience, disponibilité et de compétences. Je le remercie également de m'avoir laissé mon indépendance scientifique tout en donnant les informations nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma grande reconnaissance à Monsieur le Professeur Maurice Gonon, directeur de Laboratoire des Matériaux Céramiques de la Faculté Polytechnique de Mons (Belgique), de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et fourni d'excellentes conditions de travail. Sans lui, rien n'aurait pu se faire. Je le remercie beaucoup pour sa disponibilité, son soutien et son énorme gentillesse. Il a été avec moi pas à pas dès mon arrivée à Mons.

Je suis très honorée que Monsieur Ali Boudjada, Professeur à l'Université des frères Mentouri, Constantine 1, ait accepté l'évaluation de ce travail et aussi, d'être président du jury.

Je suis extrêmement reconnaissante à Monsieur le Professeur Boubakeur Boudine, de l'Université des frères Mentouri, Constantine 1, de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté de l'évaluer.

Je tiens à remercier Monsieur Moustapha Bouhenguel, Professeur à l'Université de Larbi Ben Mhidi, Oum El Bouaghi, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de thèse en qualité d'examineur.

J'adresse aussi de francs remerciements à Monsieur Mourad Zaabat, Professeur à l'Université de Larbi Ben Mhidi, Oum El Bouaghi, pour sa participation au jury.

Je remercie vivement Monsieur Salem Chaguetmi, Maître de Conférences à l'Université de 08 Mai 1954, Guelma pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je prie le Docteur V. Sciamanna Assistante au Laboratoire des Céramiques à la Faculté polytechnique de Mons, de trouver ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et son aide tout au long la synthèse de mes composés.

Je ne saurais pas oublier M<sup>me</sup> Chahrazed Trifa et M<sup>me</sup> Amira Bouhali, Maîtres de Conférence à l'Université des frères Mentouri, Constantine 1, et membres de l'Unité de Recherche CHEMS pour m'avoir initié à l'utilisation de la méthode d'affinement Rietveld. Je les remercie également pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors des affinements de mes diffractogrammes des rayons X tout au long de ces années d'élaboration de ma thèse.

Que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation boration de ce travail se voient ici remercier du temps qu'ils m'ont accordé et /ou des compétences qu'ils m'ont fait partager. Je voudrais plus particulièrement remercier Dr. Ait Ben Hammou Rajia pour son aide spéciale. Elle m'a fourni les oxydes de terres rares nécessaires pour la synthèse de mes échantillons.

J'aimerais remercier surtout les membres de ma famille : ma mère et mes sœurs, sans oublié mon mari, pour leur soutien tout au long de ces années.

Brièvement, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

*Merci*

DÉDICACE

*À ma famille et  
toutes les  
personnes qui me  
sont chères*

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les cuprates <math>A_3B_3O_7</math> (A=R, Ba, Ca et B= Cu, Zn, Ni, Co...)</b>	
I-1 L'état supraconducteur.....	6
I-2 Le composé supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123).....	8
I-2-1 Structure cristalline.....	8
I-2-2 Évolution de la structure en fonction du taux d'oxygène.....	10
I-2-3 Les phases ordonnées en oxygènes.....	10
I-2-4 Évolution des paramètres crystallographiques du composé Y123 avec la stoechiométrie en oxygène.....	12
I-2-4-1 Évolution des paramètres de maille.....	12
I-2-4-2 Évolution des distances interatomiques et angles de liaisons.....	13
I-3 Diagramme de phase électronique des SHTc.....	14
I-4 Les cuprates $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	16
I-5 Substitutions cationiques du site R dans les cuprates R123.....	19
I-5-1 Le système $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	20
I-5-2 Le système $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ .....	21
I-5-3 Le système $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	22
I-5-4 Le système $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	24
I-6 Substitutions cationiques du site Ba dans les cuprates R123.....	25
I-7 Substitution en site cuivre.....	26
I-7-1 Substitution en site Cu2.....	27
I-7-1-1 Substitution par Zn.....	27
I-7-1-2 Substitution par Ni.....	28
I-7-2 Substitution en site Cu1.....	29
I-7-2-1 Le système $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ .....	29
I-7-2-2 Le système $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ .....	30
I-7-2-3 La substitution complète du site Cu1 : composés à base de Tl.....	31
<b>Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation</b>	
II-1 La synthèse.....	37

II-1-1 Description de la réaction à l'état solide.....	37
II-1-2 Procédure de synthèse.....	39
II-2 Caractérisation structurale de nos composés.....	39
II-2-1 Généralités sur la diffraction de rayons x.....	39
II-2-2 Principe de la diffraction des rayons x.....	40
II-2-3 Loi de Bragg.....	41
II-2-4 Diffraction sur poudre.....	42
II-2-5 Conditions d'enregistrement et dispositif utilisé.....	45
II-2-6 Analyse des diffractogrammes X.....	46
II-3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
II-3-1 Généralités.....	54
II-3-2 Principe de fonctionnement.....	55
II-3-3 Poire d'interaction.....	56
II-3-4 Les composants d'un MEB.....	58
II-3-5 Dispositif expérimental utilisé dans ce travail.....	59
II-4 Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS).....	59

**Chapitre III : Le système  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$  (ZnR123) : étude structurale et morphologique**

III-1 Analyse de la microstructure .....	63
III-1-1 Le système $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ .....	64
III-1-2 Évolution de la microstructure des composés R123 avec la substitution du Zn.....	64
III-2 Diffractogrammes des rayons X.....	67
III-2-1 Diffractogrammes des composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ .....	67
III-2-2 Évolution de la structure des composés R123 avec la substitution de Zn.....	67
III-3 Paramètres de maille.....	70
III-4 Structure cristalline.....	72
III-5 Description de la structure .....	78

**Chapitre IV : Le système  $\text{CoRBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$  (CoR1212) : étude structurale et morphologique**

IV-1 Analyse de la microstructure.....	82
IV-2 Résultats d'analyse EDS.....	85

IV-3	Diffractogrammes des rayons X.....	88
IV-4	Paramètres de maille.....	89
IV-5	Structure cristalline.....	90

## **Chapitre V : Évolution des distances interatomiques et angles de liaisons et calcul BVS**

V-1	Description de la structure cristalline de la phase 123 selon le modèle de Zhang et al.....	101
V-2	Évolution des angles interatomiques et des distances de liaisons dans le bloc pérovskite.....	101
	V-2-1 Angles et distances des atomes centraux (R et Ba).....	101
	V-2-2 Angles et distances entre deux plans Cu <sub>2</sub> O.....	104
V-3	Évolution des angles et distances dans les plans Cu <sub>2</sub> O.....	106
	V-3-1 Évolution des angles de bouclage.....	106
	V-3-2 Les triangles fixes.....	107
V-4	Évolution des angles dans le bloc rock salt.....	109
V-5	Évolution des angles localisés entre le plan Cu <sub>2</sub> O et la couche BaO.....	109
V-6	Évolution des distances entre le bloc pérovskite et le bloc rock salt.....	110
V-7	Calcul BVS .....	113
	V-7-1 Principe du calcul BVS.....	113
	C-7-2 Calcul BVS dans ce travail.....	114
	V-2-3 BVS des composés ZnR <sub>123</sub> .....	115
	<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>121</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
1	Courbe typique de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur.	7
2	Domaine d'existence de la supraconductivité, dépendance $H_c$ - $J_c$ - $T_c$ .	8
3	Représentation schématique de la maille élémentaire du cuprate supraconducteur $YBa_2Cu_3O_y$ .	9
4	Schéma des structures du composé Y123, (a) la structure orthorhombique, (b) la structure tétragonale.	10
5	Représentation schématique des différents ordres observés dans les chaînes Cu1O dans le composé Y123. Ces chaînes sont dirigées, suivant l'axe $\vec{b}$ . Les cercles bleus représentent les atomes d'oxygène et les cercles verts les atomes de cuivre.	11
6	Évolution des paramètres cristallin du composé Y123. (a) les paramètres de maille a, b, et c. (b) le volume de la maille ainsi que le taux d'orthorhombicité.	12
7	Distances interatomiques en fonction de la stoechiométrie en oxygène. (a) Distances entre l'atome Cu1 et ses voisins d'oxygène. (b) Distances entre l'atome Cu2 et ses voisins d'oxygène.	13
8	Distances interatomiques des atomes centraux Y et Ba. (a) Distances dans la couche BaO et entre cette couche et les chaînes Cu1O. (b) Distances entre les atomes centraux et le plan Cu2O.	14
9	Diagramme de phase générique Température-Concentration des porteurs de charges.	15
10	Évolution de la température critique $T_c$ en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	16

11	Évolution des paramètres de maille a et b en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	17
12	Évolution de paramètre de maille c en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	17
13	Évolution du volume de la maille en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	17
14	Évolution de la distance Cu2-Cu2 en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	18
15	Évolution de la distance Cu1-O1 en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	18
16	Évolution de la distance Cu2-O1 en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	19
17	Évolution des angles de bouclage en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123.	19
18	Les paramètres de maille du système $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ déterminés par l'affinement Rietveld. Les cercles vides représentent le paramètre a et les cercles pleins représentent b.	20
19	Évolution du taux d'orthorhombicité du système $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ en fonction de la concentration de Ca.	21
20	Evolution des distances interatomiques dans le système $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ . L'atome O2 sur la figure représente l'atome O1 dans ce travail.	21
21	Effet de la taille des ions R sur : (a) le paramètre cristallin c, (b) le volume de la maille élémentaire.	22
22	Évolution des paramètres cristallins a, b et c/3 à 15 K (symbole ouverts) et à la température ambiante (symbole pleins) des composés (Y-Pr)123 en fonction de la concentration x de Pr.	23
23	Évolution des distances interatomiques dans le système $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ en fonction de concentration x de Pr.	23
24	Évolution des angles interatomiques dans le système $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .	24
25	(a) La température critique normalisée en fonction de la concentration x de Pr pour différents R. (b) Évolution de la Tc en	25

	fonction du rayon ionique de R.	
26	Évolution de la température critique en fonction de concentration x de Sr.	25
27	Évolution de la température critique en fonction de concentration x de Sr.	26
28	Évolution de la température critique Tc en fonction de concentration x de M.	27
29	Évolution des paramètres de maille en fonction de concentration x de Zn.	28
30	Variations de la température critique Tc en fonction du rayon ionique R pour le système $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ (R=terre rare et Y) pour plusieurs concentrations x de Zn.	28
31	Évolution paramétrique en fonction de la concentration x de Co dans le système $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ : (a) Paramètres de maille, (b) volume de la maille.	29
32	Variations des distances interatomiques Cu1-O1 et Cu2-O1 dans le système $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ en fonction de la concentration x de Co. L'atome O2 représente l'atome O1 pour ce travail.	30
33	Évolution paramétrique en fonction de la concentration x de Fe dans le système $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ : (a) Paramètres de maille, (b) volume de la maille.	30
<b>CHAPITRE -II-</b>		
1	La diffraction de rayons X par les plans réticulaires.	40
2	Démonstration de la loi de Bragg.	42
3	Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.	42
4	Formation des pics de diffraction.	44
5	<i>montage (<math>\theta</math>-<math>\theta</math>).</i>	45
6	<i>montage (<math>\theta</math>-<math>2\theta</math>).</i>	45
7	Interaction entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon.	55
8	Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.	56
9	Schéma de la poire d'interaction des électrons incidents avec la	57

	matière de l'échantillon analysé donnant lieu à l'émission de différents signaux dans le microscope électronique à balayage.	
10	Schéma d'un MEB.	58
11	variation des paramètres de maille a, b et c en fonction de $\delta$ pour le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	39
12	courbes isobares de variation thermique des paramètres de maille de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	40
13	variation de la température critique $T_c$ du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie $\delta$	41
14	variations des champ critiques $H_{c1}$ et $H_{c2}$ suivant les deux directions (a, b) et c de la maille $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	43
15	relation entre $J_c$ et $H_c$	43
16	coupe isothermique du diagramme de phases du système ternaire $\frac{1}{6} Pr_6O_{11} - BaO - CuO$ .	46
<b>CHAPITRE -III-</b>		
1	Images de microscopie électronique à balayage des composés $RBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ où R=Nd(a), Gd(b), Y(c), Er(d), Tm(e). La ligne blanche représente l'échelle, et sa valeur est de 100 $\mu$ m.	65
2	Micrographie des composés R123 et $RBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$ .	66
3	Diffractogrammes des composés $ZnR123$ en fonction de la taille de l'élément R. La phase secondaire $BaCuO_2$ est représentée par le symbole *.	67
4	Diffractogrammes de rayon X de Nd123 et $NdBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$ .	68
5	Diffractogrammes de rayon X de Gd123 et $GdBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$ .	68
6	Diffractogrammes de rayon X de Y123 et $YBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$ .	69
7	Diffractogrammes de rayon X de Er123 et $ErBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$ .	69
8	Diffractogrammes de rayon X de Tm123 et $TmBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$ .	69
9	Paramètres de maille a, b et c des composé R123 et $ZnR123$ .	70
10	Volume de la maille élémentaire.	71
11	Le taux d'orthorhombicité.	72
12	Variations de la distance entre les raies (020) et (200).	72
13	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental	74

	(noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	
14	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	75
15	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	76
16	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé $\text{ErBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	77
17	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	78
18	Visualisation de la structure cristalline des composés $\text{ZnR123}$ .	79
<b>CHAPITRE -IV-</b>		
1	Images de microscopie électronique à balayage des composés $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ où $\text{R}=\text{Nd(a), Sm(b), Gd(c), Y(d), Er(e), Tm(f)}$ . La ligne blanche représente l'échelle, et sa valeur est de $100\mu\text{m}$ .	83
2	Images de microscopie électronique à balayage des composés $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ où $\text{R}=\text{Nd(a), Sm(b), Gd(c), Y(d), Er(e), Tm(f)}$ . La ligne blanche représente l'échelle, et sa valeur est de $10\mu\text{m}$ .	84
3	Spectre de l'analyse EDS pour le composé $\text{CoNd1212}$ .	85
4	Spectre de l'analyse EDS pour le composé $\text{CoSm1212}$ .	86
5	Spectre de l'analyse EDS pour le composé $\text{CoGd1212}$ .	86
6	Spectre de l'analyse EDS pour le composé $\text{CoY1212}$ .	87
7	Spectre de l'analyse EDS pour le composé $\text{CoEr1212}$ .	87

8	Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoEr1212.	88
9	Évolution des diffractogrammes des composés CoR123 en fonction de la taille de l'élément R.	89
10	Évolution des paramètres de maille avec le rayon ionique.	89
11	Évolution du volume de la maille élémentaire avec le rayon ionique.	90
12	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa <sub>2</sub> NdCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	91
13	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa <sub>2</sub> SmCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	92
14	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa <sub>2</sub> GdCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	93
15	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa <sub>2</sub> YCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	94
16	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa <sub>2</sub> ErCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	95
17	Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa <sub>2</sub> TmCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.	96
18	Évolution de l'occupation de Co dans les deux site Cu1 et Cu2.	97
<b>CHAPITRE-V-</b>		
1	La structure cristalline du système YBCO selon le modèle de Zhang et al..	101

2	Évolution des angles formés par les atomes centraux et les atomes d'oxygène du plan Cu <sub>2</sub> O.	102
3	Distances entre les atomes centraux (R et Ba) et les atomes du plan Cu <sub>2</sub> O.	103
4	Variations des angles entre l'atome central R et les atomes d'oxygène appartiennent à deux différents plans Cu <sub>2</sub> O.	103
5	Évolution des angles entre les deux plans Cu <sub>2</sub> O.	104
6	Variations des distances entre les deux plans Cu <sub>2</sub> O.	104
7	Variations des distances entre les deux plans Cu <sub>2</sub> O formées par les atomes d'oxygène.	105
8	Variation des angles de bouclage avec le rayon ionique.	106
9	Variation des angles entre l'atome Cu <sub>2</sub> et ses voisins d'atomes d'oxygène dans le plan Cu <sub>2</sub> O.	107
10	Distances formées par les atomes Cu <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , et O <sub>3</sub> .	108
11	Variations de certains angles autour de Ba dans la couche BaO et entre elle et le plan Cu <sub>2</sub> O.	109
12	Variations de certains angles localisés entre la couche BaO et le plan Cu <sub>2</sub> O.	110
13	Distances formées par les atomes Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>1</sub> , Ba, O <sub>4</sub> et O <sub>1</sub> .	111
14	Distances formées par les atomes Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>1</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , O <sub>4</sub> et O <sub>1</sub> .	113
15	BVS des atomes centraux R et Ba dans le système RBa <sub>2</sub> Cu <sub>2,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> O <sub>y</sub> en fonction du rayon ionique des éléments de terre rare.	115
16	BVS des atomes Cu <sub>1</sub> et Cu <sub>2</sub> en fonction du rayon ionique de R.	116
17	BVS des atomes O <sub>1</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , et O <sub>4</sub> en fonction du rayon ionique des éléments de terre rare.	117
18	Les paramètres V <sub>-</sub> et V <sub>+</sub> .	117

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
1	Température critique Tc et paramètres de maille pour le système $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$ .	29
<b>CHAPITRE -III-</b>		
1	Facteurs de reliabilité de l'affinement de nos composés.	73
2	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnNd123.	73
3	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnGd123.	74
4	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnY123.	75
5	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnEr123.	76
6	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnTm123.	77
<b>CHAPITRE -IV-</b>		
1	Concentrations atomiques et massiques en pourcentage des différents éléments de la phase CoR1212.	85
2	Facteurs de reliabilité de l'affinement de nos composés.	91
3	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoNd1212.	92
4	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoSm1212.	93
5	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de	94

	Rietveld du composé CoGd1212.	
6	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoY1212.	95
7	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoEr1212.	96
8	Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoTm1212.	97

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

La cristallographie des oxydes d'éléments de transition (notamment des éléments 3d), est un domaine de recherche qui a été étudié de manière particulièrement intensive au cours des dernières décennies. La synthèse de nouvelles phases dans les systèmes A-M-O (A= Alcalin, alcalino-terreux ou terre rare, M élément 3d), est relativement aisée et l'infinie variété de combinaisons permet aux chimistes de travailler sur des composés dont les propriétés les amènent vers des horizons divers.

Les propriétés d'un matériau, sont conditionnées par sa structure, c'est-à-dire par la manière dont les atomes, les ions et les molécules, sont arrangés au sein de ce matériau. Certaines des propriétés de la matière, dépendent de la nature même du matériau, de sa composition, des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion, de son arrangement structural. Ce sont les propriétés intrinsèques.

Un point important dans la compréhension des phénomènes physiques est la structure cristallographique et l'influence des paramètres de maille ainsi que les distances et les angles inter-atomiques et l'importance de ces derniers sur les liaisons et les interactions qui régissent le comportement du matériau.

D'une manière générale, de très nombreux composés peuvent cristalliser avec des structures différentes qui ont des propriétés physiques différentes. Lorsqu'un composé change de structure, on dit qu'il subit une transition de phase. Si, dans la transition, la conductivité passe d'un caractère métallique à un caractère isolant, on parle d'une transition métal-isolant. À titre d'exemple, les propriétés électriques des supraconducteurs à haute température critique comme les cuprates (oxydes à base de cuivre et de baryum) découverts à la fin des années 80 [1-2] ne peuvent s'expliquer que par une connaissance très précise de leur structure cristalline. Ces matériaux sont caractérisés par la présence de plans  $\text{CuO}_2$  en alternance avec des plans réservoirs de charges.

Depuis plus de 30 ans et malgré de nombreuses recherches, le mécanisme à l'origine de la supraconductivité à haute température critique dans les cuprates, reste un problème ouvert. Ces matériaux ont été découverts par Bednorz et Müller en 1986 [1]. Alors que le record de la température critique était de 23 K dans les supraconducteurs conventionnels

[3-4], cette température atteint maintenant 194K sous pression dans de nouveaux composés [5].

Le composé supraconducteur le plus connu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (noté Y123 ou YBCO) c'est un cuprate dérivé des oxydes pérovskites. Ce composé et ses dérivés, font encore l'objet de nombreuses recherches, car ces nouveaux SHTc présentent des propriétés étonnantes qui posent des problèmes fondamentaux aux chercheurs de la physique de la matière condensée.

Dans les composé Y123, on peut substituer l'ion yttrium par différents ions de terres rares donnant le système  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (noté R123 ou RBCO), dont les propriétés structurales et supraconductrices restent pratiquement interchangeables. Les éléments Ce et Tb donnent respectivement les structures pérovskite  $\text{BaCeO}_3$  et  $\text{BaTbO}_3$  qui sont différentes de celle de Y123. La température critique  $T_c$  dans le système R123 augmente légèrement avec l'accroissement du rayon ionique de 88 jusqu'à 94 K [6-8].

Dans ces dernières années, les recherches concentrent sur la substitution des sites Y, Ba et Cu dans le composé Y123. D'un côté, les études de substitution peuvent être un outil pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité. D'un autre côté, la substitution peut modifier les propriétés de cette famille pour être applicable.

Ces substitutions conduisent à l'apparition d'une nouvelle famille des oxydes cuprates avec une formule générale  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$  ( $\text{A}=\text{Y}, \text{R}, \text{Ba}, \text{Ca}$ , et  $\text{B}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mo}, \text{Fe}, \dots$ ect). Cette famille est très vaste. Elle contient plusieurs composés de structure presque similaires, mais avec des propriétés physiques très différentes.

Ce travail est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de céramiques cuprates de la famille  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$  ( $\text{A}=\text{Y}, \text{R}, \text{Ba}$ , et  $\text{B}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ ). Nous avons choisi deux systèmes différents :  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$  (noté ZnR123) et  $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{7-\delta}$  (noté CoR1212). Le premier résulte de la substitution du composé Y123 par un élément de terre rare R dans le site de Y et la substitution d'une petite quantité de Zinc dans le site de cuivre. Le deuxième est obtenu par la substitution du composé Y123 par un élément R dans le site de Y et par un atome de cobalt à la place d'un atome de cuivre. Le premier système est un supraconducteur alors que le deuxième perd totalement la supraconductivité. La structure cristalline du premier est similaire à celle de Y123 dans l'état supraconducteur par contre le deuxième possède une structure similaire à celle de Y123 dans l'état isolant. Donc, l'étude profonde de la structure cristalline de ces deux systèmes, peut-être un outil efficace pour répondre aux questions qui s'imposent sur l'effet de la structure cristalline complexe de la famille  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$  sur l'apparition et la disparition de la supraconductivité.

La substitution du Zn (atome non magnétique), en site Cu des plans Cu<sub>2</sub>O détruit la supraconductivité plus vite que la substitution par le Ni (atome magnétique). De plus, le système ZnR123 est caractérisé par la réduction rapide de T<sub>c</sub> avec l'augmentation du rayon ionique. La suppression de T<sub>c</sub> est très forte dans le système ZnNd123 avec un taux de suppression égale à 28K/at. % [9]. Cependant, il n'existe pas une explication exacte de la dépression de T<sub>c</sub> dans les cuprates R123 substitués par le zinc. Cet effet est similaire à l'effet de taille sur la T<sub>c</sub> observée dans les systèmes  $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $RBa_2Cu_{3-x}Ga_xO_{7-\delta}$  et  $RBaSrCu_3O_y$  [10].

Le système CoR1212 est caractérisé par la disparition complète de la supraconductivité avec une structure cristalline pareille à celle du composé Y123 dans l'état isolant, où il présente une structure tétragonale.

Dans cette étude, nous avons fait un affinement structural des systèmes synthétisés par la méthode de Rietveld. L'affinement de la structure a pour but de suivre les changements de la structure cristalline en fonction des substitutions effectuées. Ces changements peuvent être un outil efficace pour comprendre le mécanisme de l'apparition ou de la disparition la supraconductivité. L'intérêt majeur d'une telle étude, est justifié par l'insuffisance des travaux publiés sur l'effet de taille de l'élément de la terre rare sur les propriétés cristallographiques.

Cette thèse nous l'avons subdivisé en cinq chapitres :

**Chapitre I :** ce chapitre permet de positionner l'intérêt du sujet dans un contexte général. Où nous avons présenté un aperçu de l'état général des connaissances sur les propriétés structurales des cuprates de la famille  $A_3B_3O_7$  (A=Y, R, Ba, Ca, et B=Cu, Co, Zn, Mo, Fe, .....ect). Nous avons cité aussi les différents paramètres structuraux des différents membres de cette famille. Nous avons procédé également à une comparaison entre les résultats obtenus des échantillons issus des différentes méthodes d'élaboration.

**Chapitre II :** ce chapitre sera consacré à la présentation de la méthode d'élaboration des échantillons et des techniques expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation. Nous avons présenté la technique de diffraction de rayons X (DRX), le logiciel FullProf d'affinement des structures cristallographiques des échantillons par la méthode de Rietveld et la méthode de LeBail, le microscope électronique à balayage (MEB) et enfin l'analyse par Spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).

**Chapitre III :** il sera réservé à l'étude structurale et morphologique des composés ZnR123. Nous avons rassemblé les résultats de l'affinement Rietveld des paramètres de maille ainsi que les paramètres structuraux de nos échantillons. Ces résultats seront analysés et discutés attentivement et approfondiment.

**Chapitre IV :** il portera sur l'étude morphologique et cristallographique des composés CoR1212. Nous avons rassemblé les résultats de l'analyse morphologique par le MEB ainsi que les résultats de l'analyse EDS. Nous présenterons enfin, les paramètres de maille et structuraux déduits de l'affinement Rietveld.

**Chapitre V :** ce chapitre parlera de l'évolution des distances interatomiques et des angles de liaisons, de la structure des composé ZnR123. Nous avons cité d'abord, l'effet de chaque liaison sur la dépression de la supraconductivité. Ensuite, nous avons donné un aperçu général sur les calculs BVS. Enfin, nous avons présenté les résultats du calcul BVS pour nos composés ZnR123.

En définitive, Nous résumons les résultats essentiels de cette étude ainsi que les perspectives ouvertes.

## BIBLIOGRAPHIE

[1] J. G. Bednorz, K. A. Müller,

“Possible High T<sub>c</sub> Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”

Z. Phys. B Condensed Matter **64**, 189-193 (1986).

[2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tarng, P. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, C. W. Chu,

“Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”

Phys. Rev. Lett, **58**, 908-910 (1987).

[3] J. R. Gavaler,

“Superconductivity in Nb-Ge films above 22K”

App. Phys. Lett, **23**, 480-482 (1973).

[4] L. R. Testardi, J. H. Wernick, W. A. Roger.

solid. State. Commun, **15**, 1 (1957).

[5] C. Pagiste.

Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I-, (1994).

[6] J. G. Lin, C. Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao, J. C. Ho,

“Origin of the R-ion effect on T<sub>c</sub> in RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>”

Phys. Rev. B **51**, 12900-12903 (1995).

- [7] G. V. M. Williams, J. L. Tallon,  
“Ion size effects on  $T_c$  and interplanar coupling in  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”  
*Physica C* **258**, 41-46 (1996).
- [8] Z. Chen, J. Zhang, Y. Su, Y. Xue, S. Cao,  
“Effect of rare –earth ion size on local electron structure in  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $R=Tm, Dy, Gd, Eu, Nd$  and  $Y$ ) superconductors : A positron study”  
*Physica C* **434**, 161-166 (2006).
- [9] T. A. Marv, N. R. S. Kumar, U. V. Varadaraju,  
“Influence of Cu-site substitution on the structure and superconducting properties of the  $NdBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7+\delta}$  ( $M=Fe, Co$ ) and  $NdBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7+\delta}$  ( $M=Ni, Zn$ ) systems”  
*Phys. Rev. B* **48**, 16727-16736 (1993).
- [10] V. P. S. Awana, S. K. Malik, C. A. Cardoso, O. F. De Lima, Anurag Gupta, A. Sedky, W. B. Yelon, Ram Prasad, A. V. Narlikar,  
“Strong dependence of superconducting transition temperature ( $T_c$ ) on the rare earth ionic size in  $REBaSrCu_3O_7$  ( $RE= Y, Dy, Nd$  and  $La$ ) series”  
*Modern Physics Letters B* **12**, 361-372 (2000).

# CHAPITRE -I-

## GÉNÉRALITÉS SUR LES CUPRATES $A_3B_3O_7$ (A=R, Ba, Ca et B= Cu, Zn, Ni, Co...)

*« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire. »*

*Marie Curie*

### PLAN DU CHAPITRE

---

I-1 L'état supraconducteur

I-2 Le composé supraconducteur  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

I-3 Diagramme de phase électronique des SHTc

I-4 Les cuprates  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

I-5 Substitutions cationiques du site R dans les cuprates R123

I-6 Substitutions cationiques du site Ba dans les cuprates R123

I-7 Substitutions en site cuivre

---

Le composé  $YBa_2Cu_3O_7$  (noté Y123 ou YBCO), est le premier supraconducteur qui transite à la température de l'azote liquide avec  $T_c=92$  K [1]. Il appartient à la grande famille des oxydes supraconducteurs tels que  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  et  $Tl_2Ca_2BaCu_3O_{10}$ . Tous ces oxydes partagent la même structure cristallographique, soit un cristal de pérovskite. Leurs diagrammes de phase sont riches et variés d'un composé à l'autre. Ils possèdent tous des plans  $Cu_2O$ , qui semblent être responsables de la supraconductivité.

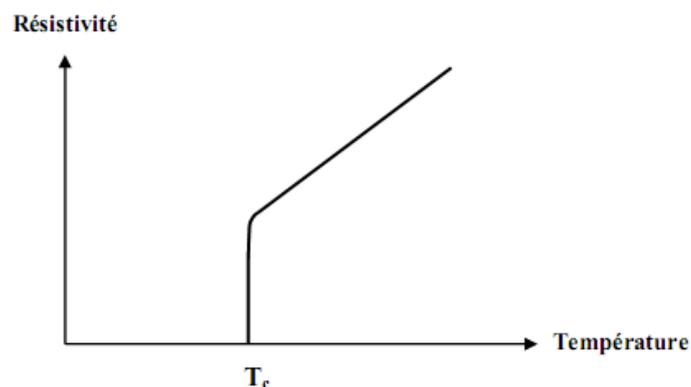
Les différentes substitutions cationiques des sites Y, Ba et Cu dans le composé Y123 conduit à la formation d'une grande famille des composés avec une formule générale  $A_3B_3O_7$  (A=Y, R, Ba, Ca, Sr et B=Cu, Co, Zn, Mo, Fe, Ni, Al.....ect).

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité.

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu général sur les propriétés cristallographiques de la famille  $A_3B_3O_7$ . Dans un premier temps, nous faisons quelques rappels concernant la structure du composé Y123 qui présente le composé père de la famille  $A_3B_3O_7$ . Nous passons ensuite à l'exposition de quelques composés, qui font partie de cette famille et nous citons l'évolution de leurs paramètres cristallographiques avec la réduction de la température  $T_c$ .

## I-1 L'ÉTAT SUPRACONDUCTEUR :

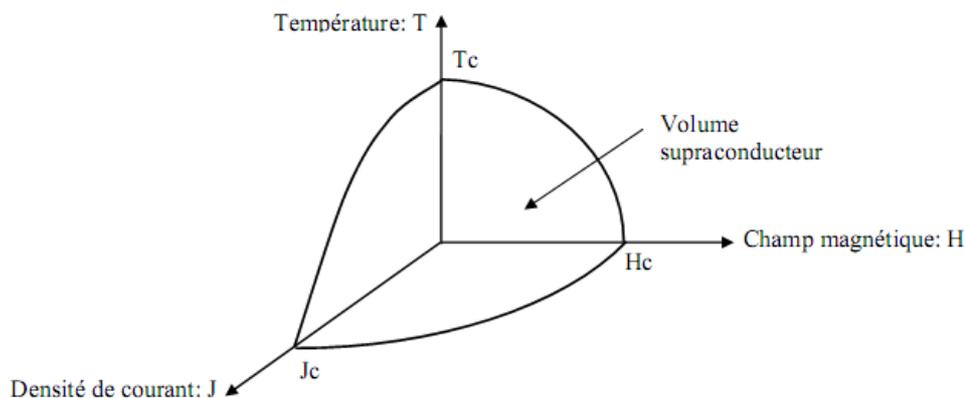
Les supraconducteurs se caractérisent par une chute brutale de leur résistivité qui devient nulle au-dessous d'une certaine température appelée température critique,  $T_c$ . Aux températures ordinaires, les métaux purs présentent une certaine résistance au flux des électrons, due à la vibration des atomes. Mais au fur et à mesure que la température diminue, ces atomes vibrent de moins en moins. La résistance baisse lentement jusqu'à s'annuler dans les métaux purs lorsque la température atteint le zéro absolu. Dans le cas des supraconducteurs, la résistance décroît jusqu'à la température critique ( $T_c > 0$  K) où elle tombe à zéro. Donc, les courants électriques circulent dans les matériaux supraconducteurs parfaits sans aucune perte d'énergie. Un courant peut ainsi circuler indéfiniment dans un circuit supraconducteur à condition de maintenir celui-ci au-dessous de sa température critique (figure I-1).



**Figure I-1 :** Courbe typique de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur.

L'état supraconducteur disparaît lorsque la température devient supérieure à la température critique  $T_c$ , mais aussi à partir d'une valeur critique d'un champ magnétique appliqué,  $H_c$ , ou de celle d'une densité de courant critique,  $J_c$ , traversant le matériau supraconducteur. Ces trois grandeurs « critique » sont interdépendantes et permettent de délimiter une « surface critique » au-delà de laquelle le matériau devient normal (figure I-2).

La résistivité du supraconducteur au-dessous de  $T_c$  s'annule d'une part lorsque la densité de courant, devient inférieure à la densité de courant critique  $J_c$  et d'autre part lorsque le champ magnétique appliqué est inférieur à  $H_c$ .



**Figure I-2 :** Domaine d'existence de la supraconductivité, dépendance  $H_c$ - $J_c$ - $T_c$ .

## I-2 LE COMPOSÉ SUPRACONDUCTEUR $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ :

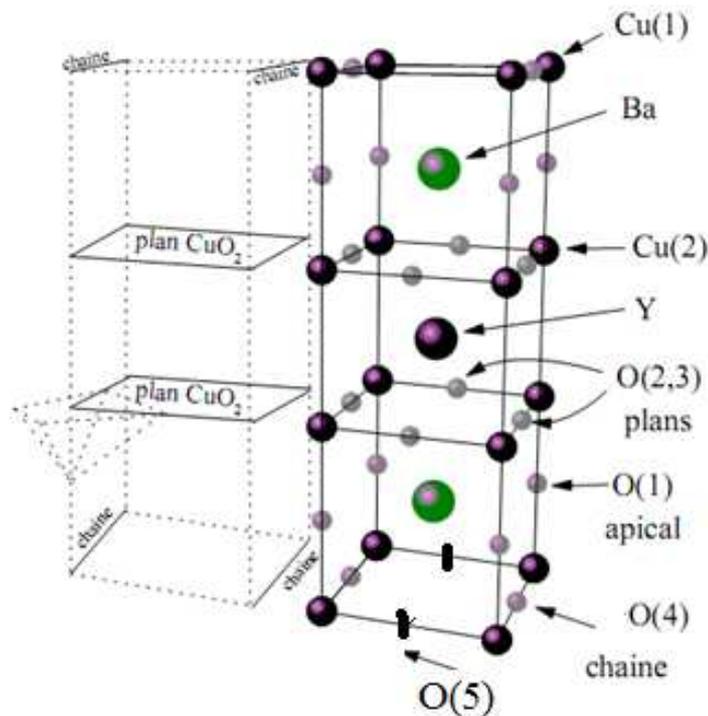
Le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  qui a fait l'objet de milliers de publications, est le plus important des SHTC. Celui-ci est lié à la facilité de sa synthèse (diagramme d'équilibre ternaire) à l'état pur ou presque pur sous forme de monocristaux ou de céramiques polycristallins. Ce composé a été découvert en 1987 par une équipe de recherche de l'Université de Houston [2].

### I-2-1 STRUCTURE CRISTALLINE :

Le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  possède une structure cristalline complexe. Cette structure cristalline peut-être décrite comme celle d'une pérovskite déficitaire en oxygène. Elle est construite à partir de trois cellules pérovskite  $ABO_3$  dans laquelle les sites A sont occupés par les atomes d'yttrium ou de baryum, selon la séquence [-Ba-Y-Ba-] le long de l'axe  $\vec{c}$  et les sites B sont occupés par les atomes de cuivre. En général, cette structure présente un écart à la stoechiométrie, c-à-d une différence par rapport à la formule idéale.

La maille élémentaire du composé Y123, contient deux plans Cu<sub>2</sub>O adjacents, séparés par une couche d'yttrium. Ces plans sont des plans conducteurs. Les atomes d'oxygène situés dans les plans Cu<sub>2</sub>O, sont nommés O(2) et O(3). Ces atomes se trouvent entre deux atomes de cuivre Cu(2) (cuivre du plan), selon l'axe  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  respectivement. Dans cette maille, on trouve également des chaînes Cu<sub>1</sub>O (une chaîne par maille élémentaire). Ces chaînes sont dirigées, selon l'axe  $\vec{b}$ . Elles sont situées au-dessous des plans isolants BaO (l'atome d'oxygène de la couche BaO est nommé O(1)). L'atome de cuivre des chaînes, est identifié comme Cu(1). L'atome d'oxygène situé dans les chaînes, est nommé O(4) (figure I-3).

Dans la structure du composé Y123, il y a deux sortes de lacunes d'oxygène, l'une se présente au site  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  nommée O(5) (dirigé, selon l'axe  $\vec{a}$ ), et l'autre dans le plan de Y (figure I-3). Les oxygènes introduits pour doper le matériau se placent dans les chaînes Cu<sub>1</sub>O.



**Figure I-3 :** Représentation schématique de la maille élémentaire du cuprate supraconducteur YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> [3].

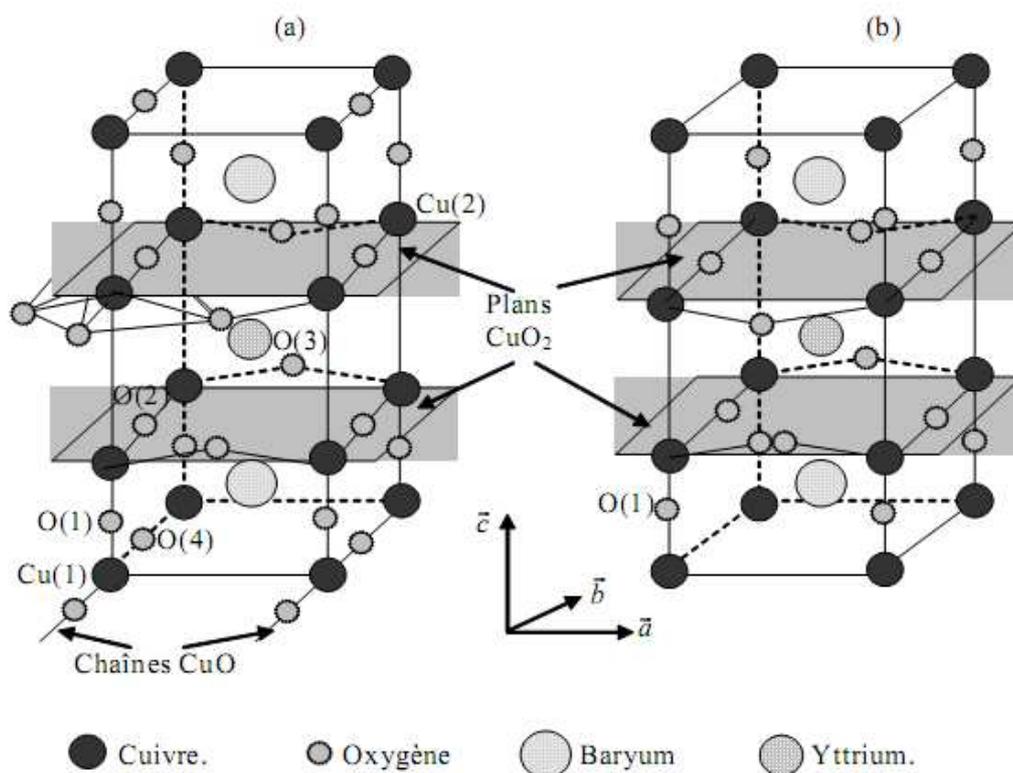
### I-2-2 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE EN FONCTION DU TAUX D'OXYGÈNE :

Pour  $\delta = 0,95$ , le composé présente une structure orthorhombique (figure I-4 (a)). Dans Cette structure, on trouve que Cu(2)-O(3) > Cu(2)-O(2). Donc, le paramètre a est

inférieur à  $b$  ( $a < b$ ) et le site O(4) devient complètement occupé (les chaînes sont pleines) cependant, le site O(5) est presque vide.

Pour  $\delta < 0,35$ , le composé présente une structure tétragonale. Les atomes O(2) et O(3) deviennent identiques. Pour cela, on trouve  $a=b$  et  $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)=\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ . Les deux sites O(4) et O(5) sont vides (figure I-4 (b)).

Quand le dopage est augmenté au-delà de  $\delta > 0,35$ , il y a une transition structurale et la maille s'allonge le long de l'axe  $\vec{b}$ . La structure du composé passe alors de tétragonale à orthorhombique. Ces chaînes jouent alors le rôle de réservoirs de charges pour les plans  $\text{CuO}_2$ .



**Figure I-4 :** Schéma des structures du composé Y123 [4], (a) la structure orthorhombique, (b) la structure tétragonale.

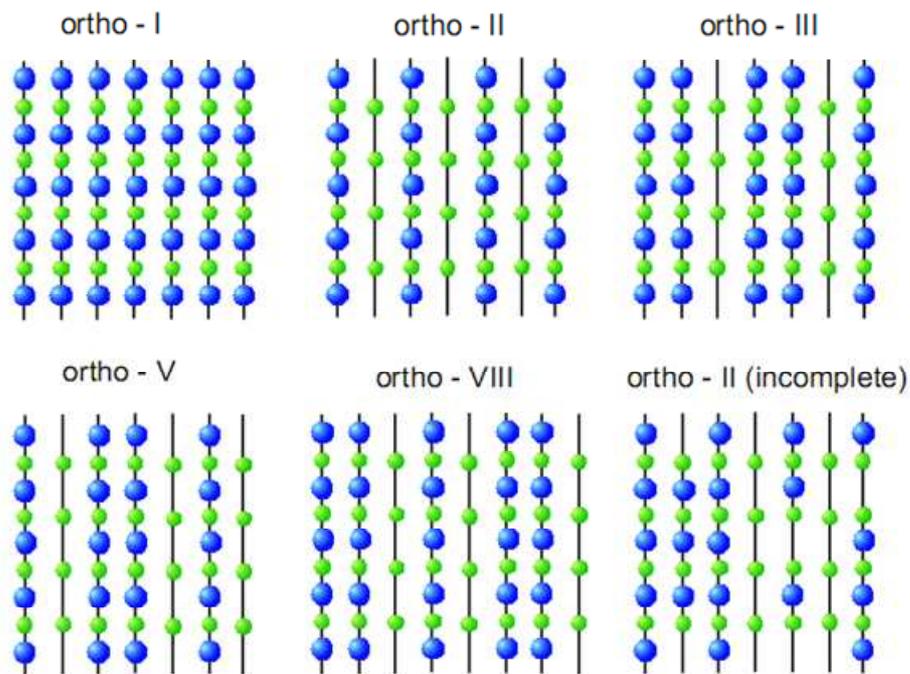
### I-2-3 LES PHASES ORDONNÉES EN OXYGÈNES :

La façon dont les atomes d'oxygène s'ordonnent dans les chaînes, entraîne la formation de superstructures.

Les différents ordres possibles, se répètent suivant l'axe  $\vec{a}$ . Lorsque les chaînes  $\text{Cu}_1\text{O}$  sont complètement remplies (autrement dit, il n'y a aucun site oxygène vacant), on a la structure, notée ortho-I. C'est une structure de type 3D, ordonnée à longue distance. On observe parfois

dans cette structure l'apparition d'une transition de phase à très basse température. Cette transition de phase est caractérisée par une mise en place des chaînes en domaine tournés de  $90^\circ$  (celles-ci peuvent se mettre perpendiculaires les unes aux autres) et causant un doublement de la maille élémentaire suivant l'axe  $\vec{b}$ . Ce phénomène est appelé maillage et ces domaines sont observables avec un microscope à lumière polarisée.

Plusieurs superstructures sont observées en fonction de la concentration en oxygène. Celles-ci peuvent être mises en évidence grâce à des mesures de microscopie électronique (diffraction de rayon-X à haute énergie) [5]. Ces mesures permettent l'observation des réflexions des superstructures avec une périodicité  $ma$ , suivant l'axe  $\vec{a}$  au vecteur du réseau réciproque  $\vec{Q} = (n/m, 0, 0)$ , où  $n$  et  $m$  sont des entiers ( $m$  correspondant à la périodicité de la superstructure). Différents ordres, correspondants à  $m = 2, 3, 4$  et  $5$ , ont ainsi été mis en évidence expérimentalement, appelés ortho-II, ortho-III, ortho-IV et ortho-VIII respectivement. Dans l'espace réel, ces superstructures sont caractérisées par différentes séquences de chaînes Cu-O vides et pleines (figure I-5). Causant un agrandissement de la maille élémentaire d'un facteur  $m$  suivant l'axe  $a$ .



**Figure I-5 :** Représentation schématique des différents ordres observés dans les chaînes Cu<sub>1</sub>O dans le composé Y123. Ces chaînes sont dirigées, suivant l'axe  $\vec{b}$ . Les cercles bleus représentent les atomes d'oxygène et les cercles verts les atomes de cuivre [6].

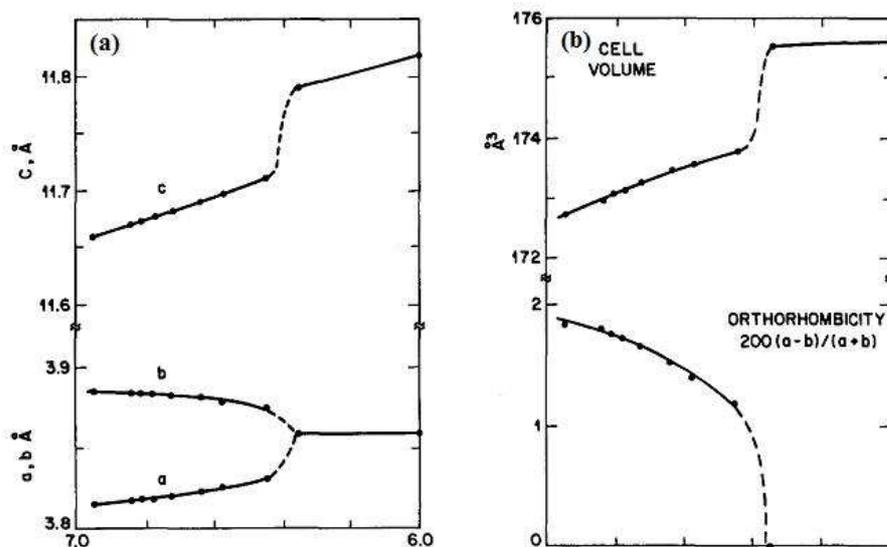
La superstructure ortho-II apparaît pour un taux d'oxygène ( $\delta$ ) varie entre 0,35 et 0,62. C'est une structure stable constituée d'une alternance de chaînes vides et pleines (figure I-5). Cette superstructure présente un ordre 3D à courte distance. Quand le dopage ne correspond pas exactement au demi-remplissage ( $\delta = 0,5$ ), il va y avoir des oxygènes en excès ou en défaut par rapport à cette structure (cette phase s'appelle ortho-II incomplète.) [7-8].

Pour un taux d'oxygène ;  $\delta = 0,62$ , le composé est un mélange de phases ortho-II et ortho-V. En augmentant encore le dopage, le composé présente une superstructure de type ortho-VIII autour de  $\delta = 0,67$ . Entre  $\delta = 0,72$  et  $\delta = 0,82$ , le composé adopte une structure de type ortho-III. Finalement, à fort dopage, le composé va tendre vers une phase de type ortho-I où toutes les chaînes sont remplies.

## I-2-4 ÉVOLUTIONS DES PARAMÈTRES CRYSTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSÉ Y123 AVEC LA STOECHIOMÉTRIE EN OXYGÈNE :

### I-2-4-1 Évolutions des paramètres de maille :

Lorsque la température augmente et la pression partielle d'oxygène ( $PO_2$ ) diminue, le composé Y123 perd l'oxygène [9]. Cette perte d'oxygène cause une transition de phase structurale de la phase orthorhombique vers la phase tétragonale.

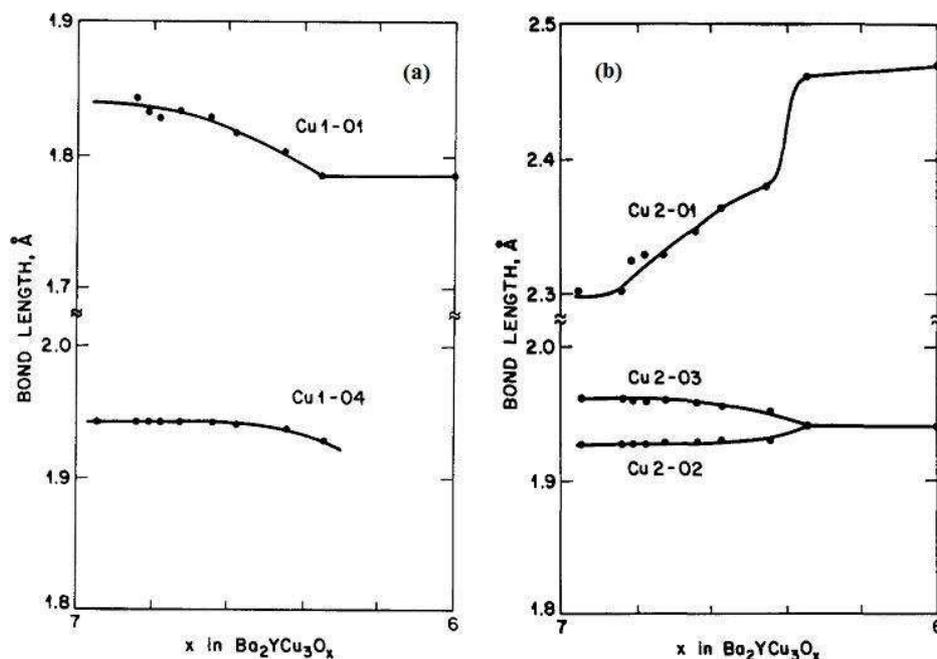


**Figure I-6 :** Évolution des paramètres cristallins du composé Y123 [7]. (a) les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ , et  $c$ . (b) le volume de la maille ainsi que le taux d'orthorhombicité.

Cette transition de phase est accompagnée par des variations des paramètres de maille du composé Y123 (figure I-6). Les paramètres  $a$  et  $c$  augmentent alors que le paramètre  $b$  diminue avec l'abaissement de la teneur en oxygène et la réduction de  $T_c$  (figure I-6(a)). De plus, le volume de la maille augmente et le taux d'orthorhombicité s'abaisse (figure I-6(b)). En effet, la supraconductivité disparaît avec l'apparition de la phase tétragonale pour  $7-x \leq 6,45$  [7].

#### I-2-4-2 Évolutions des distances interatomiques et des angles de liaisons :

Dans le composé Y123, la distance interatomique Cu1-O4 est presque stable alors que la distance Cu1-O1 s'abaisse avec la diminution du taux d'oxygène et la réduction de  $T_c$  (figure I-7(a)). Cette dernière distance est fixe pour la structure tétragonale [7]. Donc, on peut conclure que cette distance est sensible à la transition de phase structurale et la réduction de  $T_c$ .

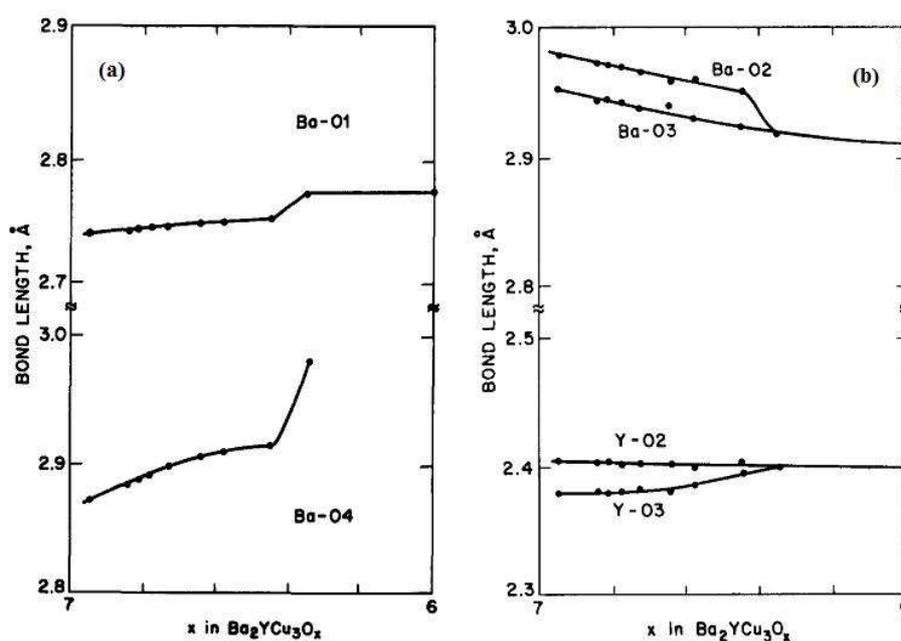


**Figure I-7 :** Distances interatomiques en fonction de la stoechiométrie en oxygène. (a) Distances entre l'atome Cu1 et ses voisins d'oxygène. (b) Distances entre l'atome Cu2 et ses voisins d'oxygène [7].

En outre, les distances entre l'atome Cu2 et ses voisins d'oxygène (Cu2-O(2,3)), sont stables dans la structure tétragonale non-supraconductrice. Avec la diminution du taux d'oxygène et la réduction de  $T_c$ , la distance Cu2-O3 diminue alors que la distance Cu2-O2 augmente légèrement. De plus, la distance Cu2-O1 augmente d'une manière visible avec une

valeur de 0,17 Å (figure I-7(b)) [7]. Il faut aussi citer, la légère augmentation de la distance Ba-O1 en même temps au développement rapide de la distance Ba-O4 (figure I-8(a)). Par conséquent, cette dernière distance est très importante pour contrôler la réduction de Tc. Les deux distances Ba-O2 et Ba-O3 sont égales est presque invariante pour la phase tétragonale. Avec la réduction de Tc par l'abaissement de la teneur en oxygène, ces distances diminuent, mais la distance Ba-O2 est supérieure à Ba-O3 (figure I-8(b)).

Il faut aussi noter la stabilité de la distance Y-O2 (varie entre 2,407 et 2,399 Å). Cependant, la distance Y-O3 augmente jusqu'à devenir égale à la distance Y-O2 pour la structure tétragonale (figure I-8(b)).



**Figure I-8 :** Distances interatomiques des atomes centraux Y et Ba. (a) Distances dans la couche BaO et entre cette couche et les chaînes Cu1O. (b) Distances entre les atomes centraux et le plan Cu2O [7].

### I-3 DIAGRAMME DE PHASE ÉLECTRONIQUE DES SHTC :

Dans les cuprates, la supraconductivité est due aux trous dans les plans Cu2O. Le taux moyen d'occupation des sites d'oxygène dans les chaînes Cu1O, contrôle la densité de ces trous dans les plans Cu2O. Leurs distributions entre les chaînes et les plans, sont stabilisées électrostatiquement par les déplacements à l'intérieur des couches BaO et leurs densités (dans les plans Cu2O) détermine la Tc.

En particulier, la variation de la  $T_c$  en fonction de la densité de porteurs de charges  $p$ , suit une loi à peu près parabolique donnée par [10-11] :

$$T_c = T_{c_{\max}} [1 - 82,6(p - 0,16)^2] \dots\dots\dots(\text{I-1})$$

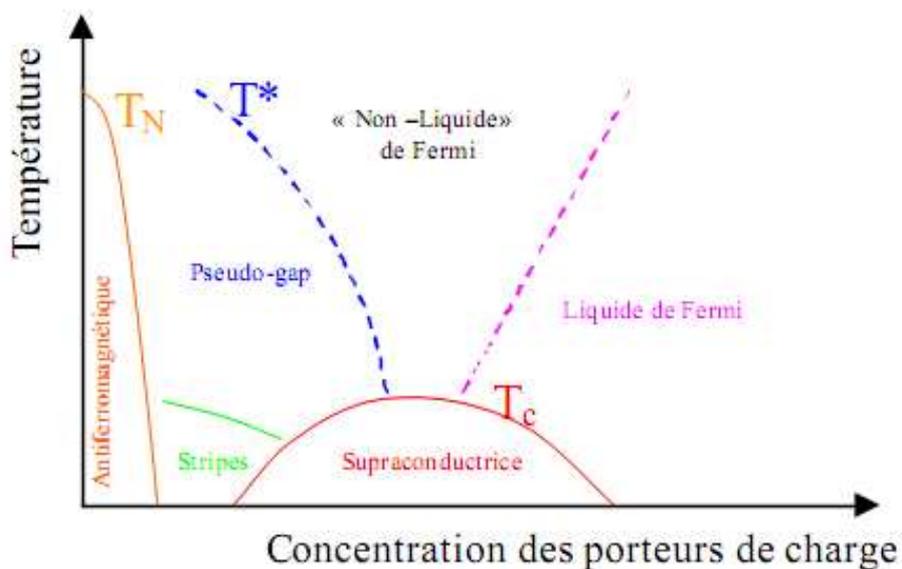
Où  $p$  est la fraction des trous de Cu dans les plans Cu2O.

$T_{c_{\max}}$  est le maximum de la valeur de  $T_c$  pour des composés particuliers (ex :  $T_{c_{\max}} = 92\text{K}$  pour l'YBCO).

En variant le dopage en porteurs de charges  $p$ , on fait varier les propriétés électroniques du système de celles d'un isolant antiferromagnétique (AF) à celles d'un métal en passant par la région supraconductrice (SC).

Au fur et à mesure qu'on augmente le nombre de porteurs de charges  $p$ , la  $T_c$  augmente à partir de zéro jusqu'à une valeur maximale qui correspond au dopage optimal et après elle diminue jusqu'à destruction totale de la supraconductivité et restitution d'un comportement purement métallique lequel n'est pas accessible pour tous les systèmes (figure I-9).

Les régions à droite et à gauche de l'état optimum représentent les états sur-dopés et sous-dopés respectivement. Dans la région sous-dopée, une nouvelle ligne apparaît. Cette ligne correspond à une température  $T^*$  au-dessous de laquelle il y a ouverture de ce qu'on appelle le « pseudo-gap » à l'état normal.

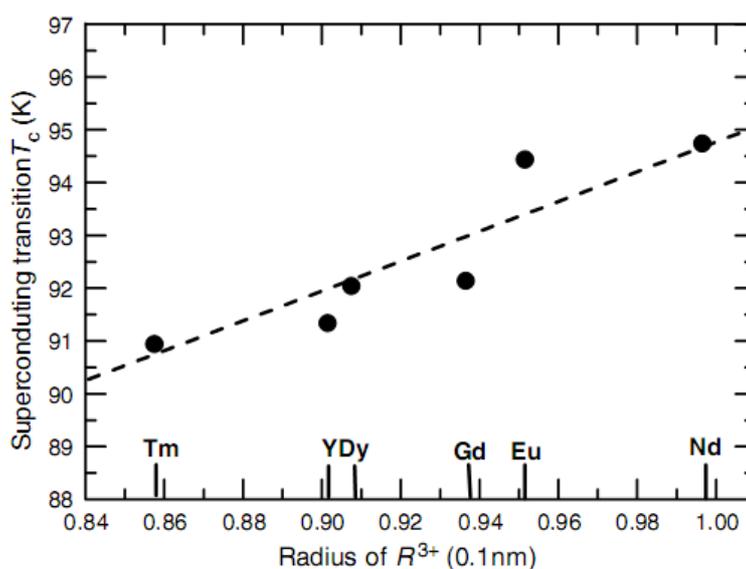


**Figure I-9 :** Diagramme de phase générique Température-Concentration des porteurs de charges [12].

Les états parents des états supraconducteurs sont les états isolants antiferromagnétiques, au-dessous de la température de Néel  $T_N$ . Les propriétés magnétiques proviennent des électrons d, situés sur les cuivres des plans  $\text{Cu}_2\text{O}$ .  $T_N$  diminue avec le dopage jusqu'à la disparition complète de l'ordre magnétique [13]. La supraconductivité apparaît à la valeur de  $p=0,005$  trou/ plan  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

#### I-4 LES CUPRATES $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ :

Les cuprates pérovskites  $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (notés R123, R= élément de terre rare) avec  $\delta=1$  sont des isolants antiferromagnétiques où le spin de cuivre s'ordonne antiferromagnétiquement autour de la température ambiante. Lorsque  $\delta=0$ , ces composés deviennent supraconducteurs avec une température critique  $T_c$  autour de 90 K pour tous les éléments R sauf Ce, Pr, et Tb [14-15]. La valeur de  $T_c$  de composés R123 avec un gros ion R est plus élevée que celle des composés avec un petit rayon ionique de R (figure I-10) [16-17].



**Figure I-10 :** Évolution de la température critique  $T_c$  en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [16].

Les paramètres de maille (a,b,c) et le volume de la maille augmentent linéairement avec l'accroissement du rayon ionique de R (figure I-11, I-12, I-13) [18]. On a deux exceptions : la première c'est le paramètre c du composé Pr123 orthorhombique. Ce paramètre ne suit pas la ligne des paramètres des autres éléments R. La deuxième exception, c'est le paramètre c du composé orthorhombique La123.

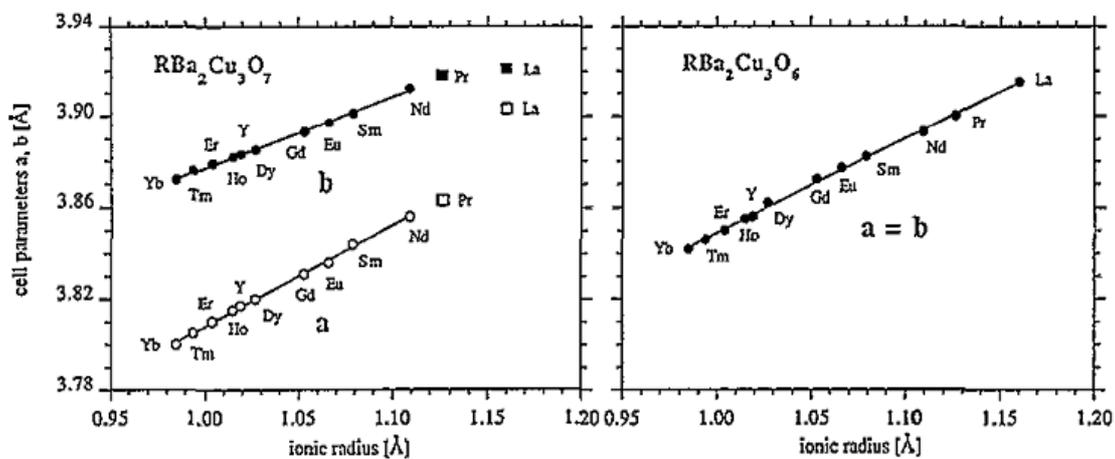


Figure I-11 : Évolution des paramètres de maille a et b en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].

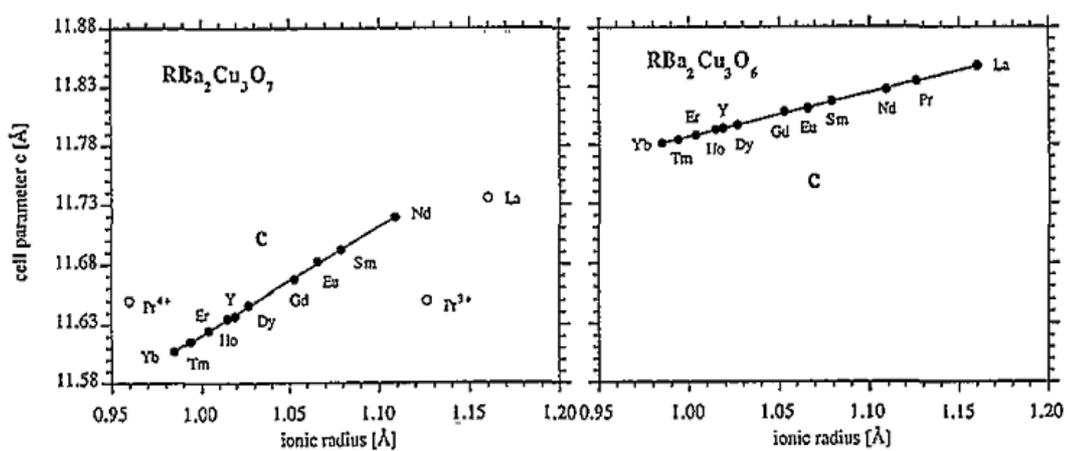


Figure I-12 : Évolution de paramètre de maille c en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].

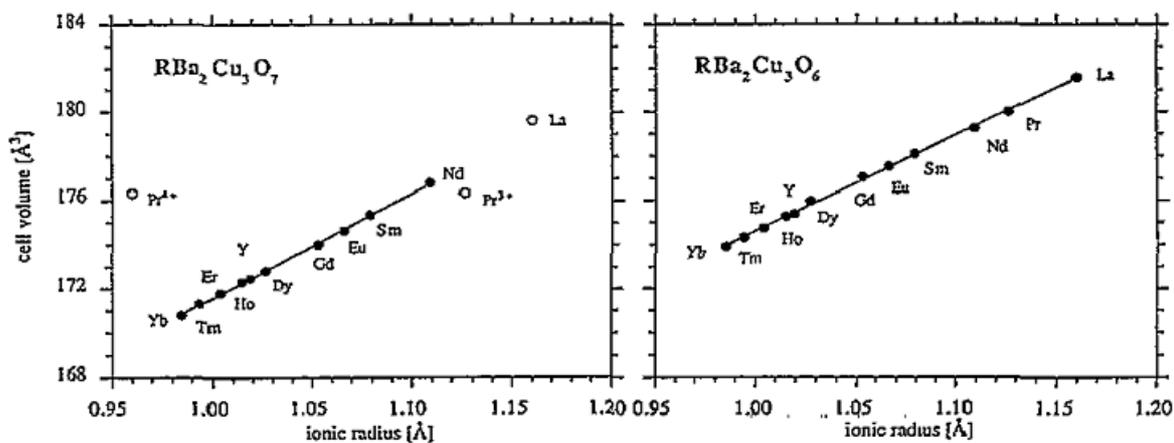
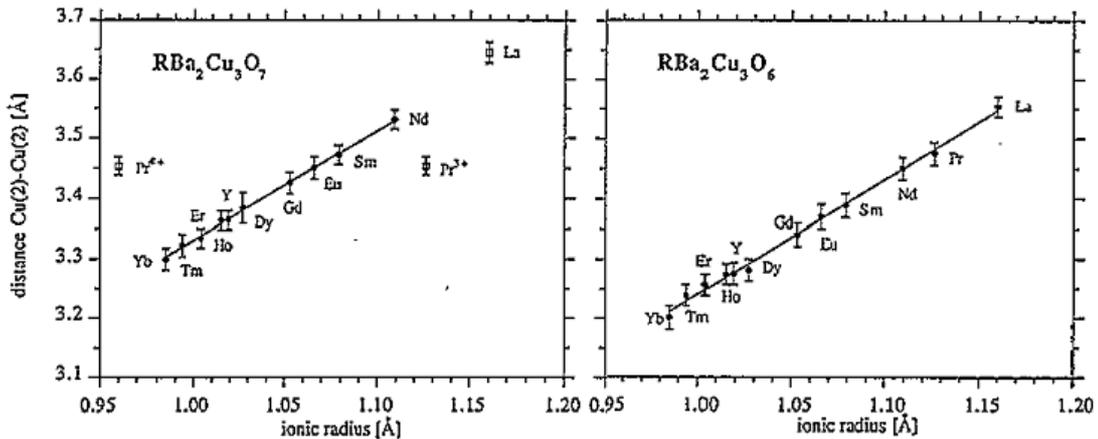
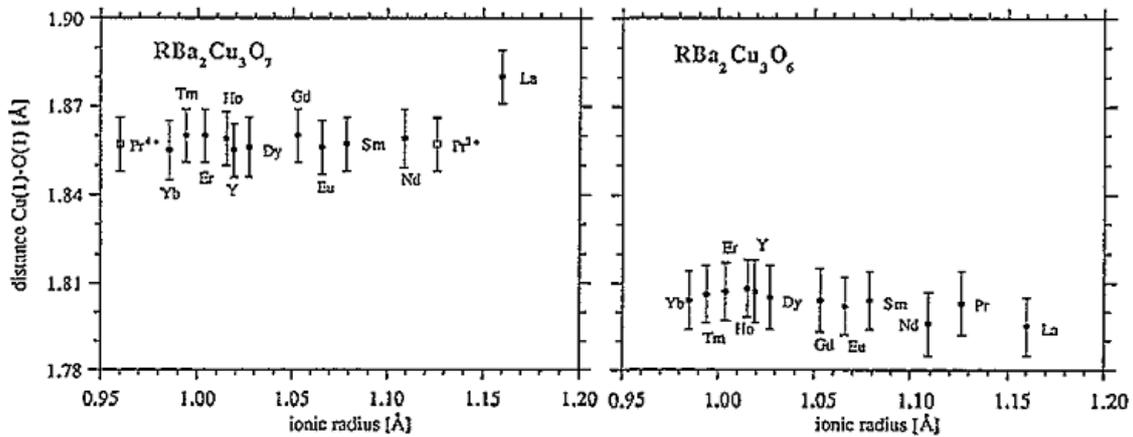


Figure I-13 : Évolution du volume de la maille en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].

La distance entre les deux plans Cu2O, peut-être mesurée par la distance interatomique Cu2-Cu2 [18]. Cette distance augmente avec l'accroissement du rayon ionique de R (figure I-14). Elle est très sensible à la taille de l'ion R qui se trouve entre deux plans Cu2O. De plus, la distance entre l'atome Cu1 des chaînes et l'oxygène apical O1 (appartient à la couche BaO), reste stable (figure I-15). La distance Cu2-O1 diminue linéairement avec l'accroissement du rayon ionique de R (figure I-16).

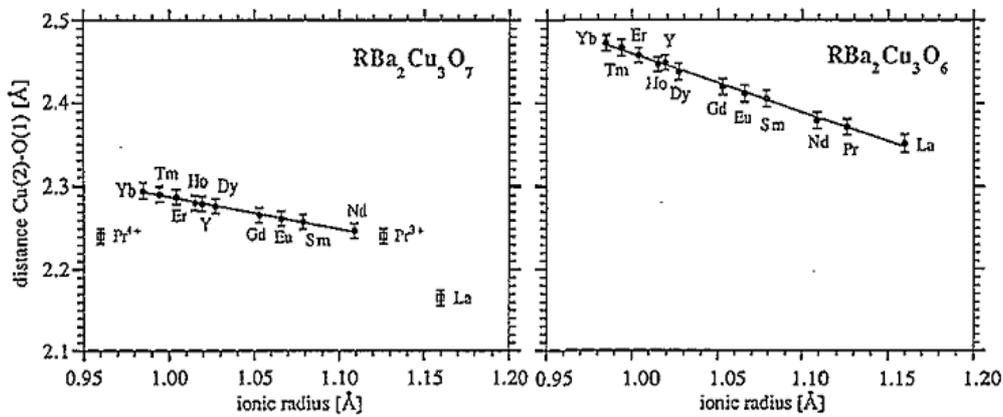


**Figure I-14 :** Évolution de la distance Cu2-Cu2 en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].

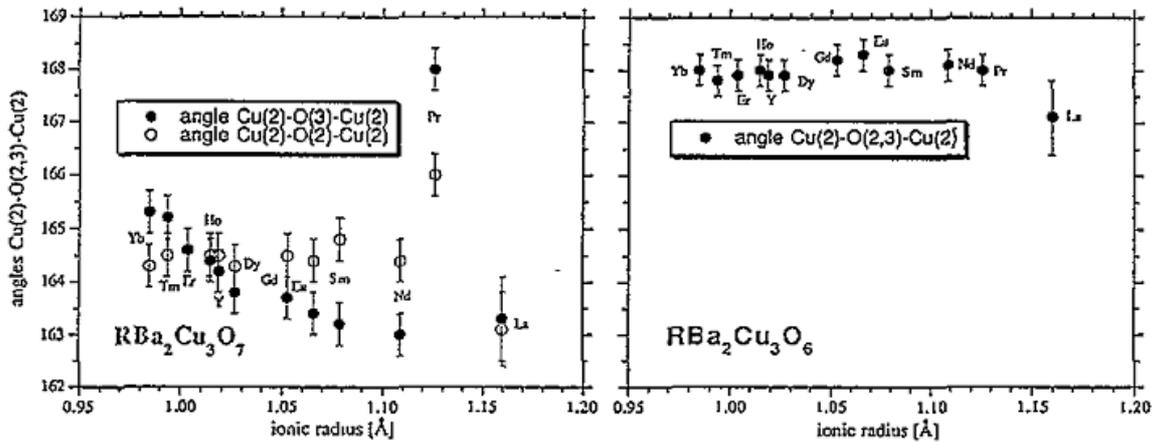


**Figure I-15 :** Évolution de la distance Cu1-O1 en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].

Le bouclage du plan Cu2O est contrôlé par les variations des angles de bouclage Cu2-O2-Cu2 et Cu2-O3-Cu2 (figure I-17). D'un côté, le premier angle reste stable avec les variations du rayon ionique de R avec une valeur de  $164,5^\circ$  avec l'exception des composés Pr123 et La123. De l'autre côté, l'angle Cu2-O3-Cu2 diminue avec l'augmentation du rayon ionique de R [18].



**Figure I-16 :** Évolution de la distance Cu2-O1 en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].



**Figure I-17 :** Évolution des angles de bouclage en fonction du rayon ionique de R dans les cuprates R123 [18].

## I-5 SUBSTITUTIONS CATIONIQUES DU SITE R DANS LES CUPRATES R123 :

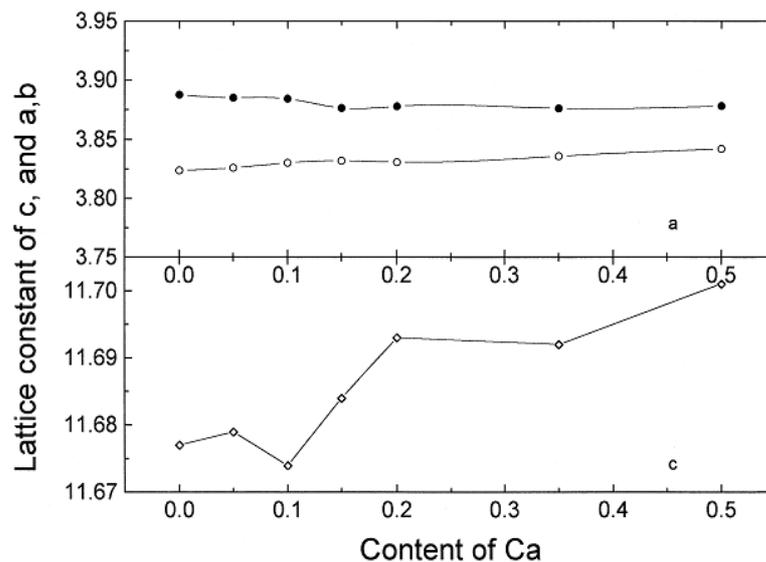
Dans le but de bien comprendre le phénomène de la supraconductivité, le composé Y123 a été le siège de plusieurs substitutions. La plupart de ces substitutions, ont été réalisées sur les sites cationiques de ce composé.

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. De plus, les anomalies

observées pour l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques, constituent un autre outil pour révéler les spécificités des cuprates.

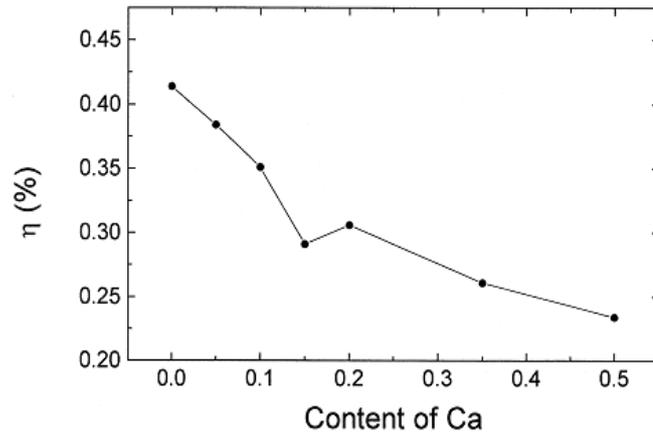
### I-5-1 LE SYSTÈME $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ :

La substitution de  $Y^{+3}$  par  $Ca^{+2}$ , permet d'un dopage en porteurs de charges. Elle conduit pareillement à une diminution de la teneur en oxygène. Cette diminution est accompagnée par une réduction de la température critique  $T_c$  et de l'orthorhombicité [19-20]. Chang et *al.* [21], ont montré que le système  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6,1}$ , reste supraconducteur ( $T_c=20K$ ) contrairement à ceux non dopés qui deviennent semiconducteurs pour  $(7-\delta)<6,4$ . Les porteurs de charges apportés par la substitution de  $Ca^{2+}$ , servent alors à compenser la diminution de la teneur en oxygène ( $7-\delta$ ). Par la suite, il a été démontré à partir des mesures d'EXAFS que la réduction de  $T_c$ , est reliée au désordre causé par le calcium dans la répartition des atomes d'oxygène dans la maille élémentaire [22]. La diminution de la  $T_c$ , est accompagnée aussi d'une réduction de la densité de courant critique  $J_c$  [20].



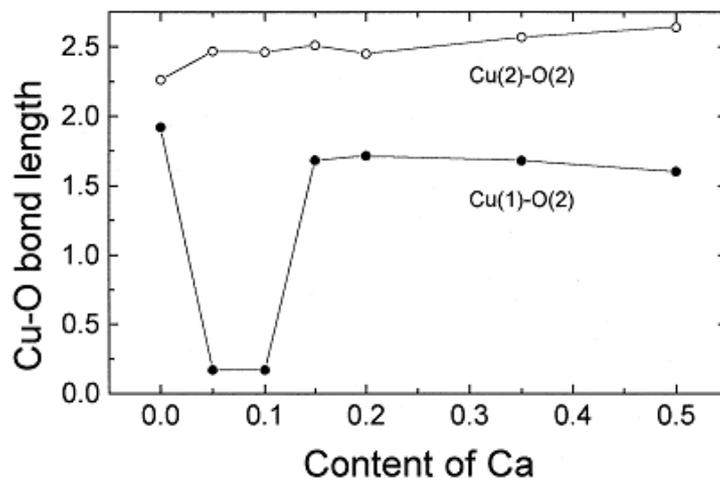
**Figure I-18 :** Les paramètres de maille du système  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  déterminés par l'affinement Rietveld. Les cercles vides représentent le paramètre a et les cercles pleins représentent b [23].

D'un point de vue structural, avec l'augmentation de la concentration de Ca dans la structure, les paramètres de maille (a et c), augmentent alors que le paramètre b (figure I-18) et le taux d'orthorhombicité, diminuent (figure I-19). De plus, le volume de la maille élémentaire augmente légèrement [23]. Donc, cette substitution ne conduit pas à un changement du symétrie cristallin.



**Figure I-19 :** Évolution du taux d'orthorhombicité du système  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  en fonction de la concentration de Ca [23].

Les distances interatomiques Cu1-O1 et Cu2-O2 présentent des légères variations à partir de la concentration  $x=0,15$ . La distance diminue alors que la distance Cu2-O1 augmente avec l'augmentation de la concentration de Ca [23] (figure I-20).

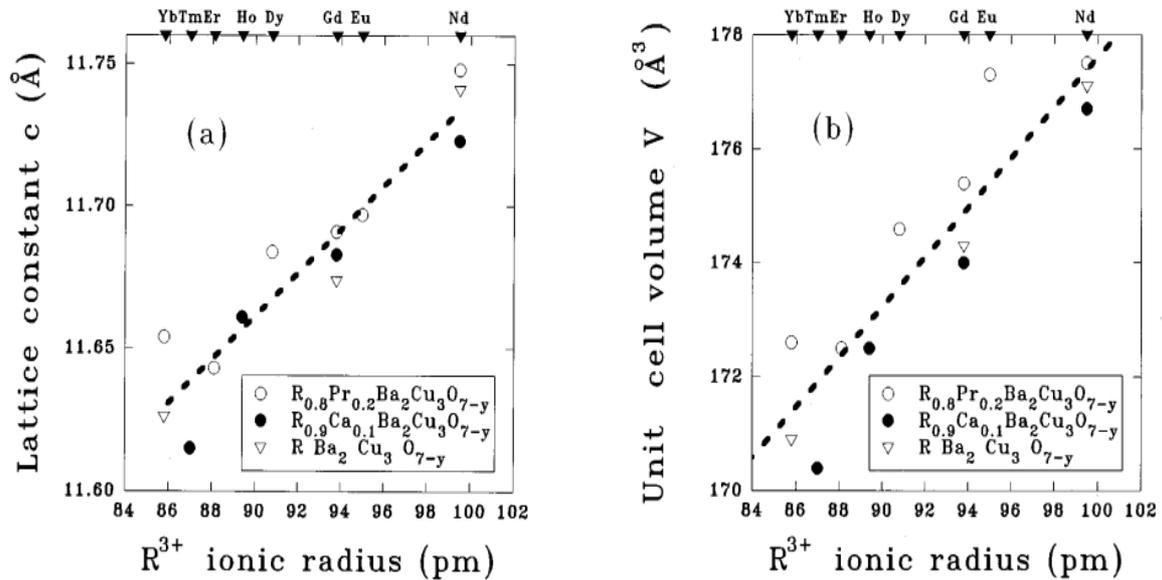


**Figure I-20 :** Evolution des distances interatomiques dans le système  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  [23].  
L'atome O2 sur la figure représente l'atome O1 dans ce travail.

### I-5-2 LE SYSTÈME $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ :

La substitution des éléments de terres rares par l'élément calcium dans les cuprates R123, a attiré beaucoup d'attention à cause de la différence de valence entre  $R^{+3}$  et  $Ca^{+2}$ . Pour le système  $R_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_y$ , le paramètre cristallin  $c$  et le volume de la maille, augmentent linéairement avec l'accroissement du rayon ionique de R. Ces variations de  $c$  et du volume de

la maille, sont pareilles à celles trouvées dans le système pur R123 et le système  $R_{0,8}Pr_{0,2}Ba_2Cu_3O_y$  (figure I-21) [24].



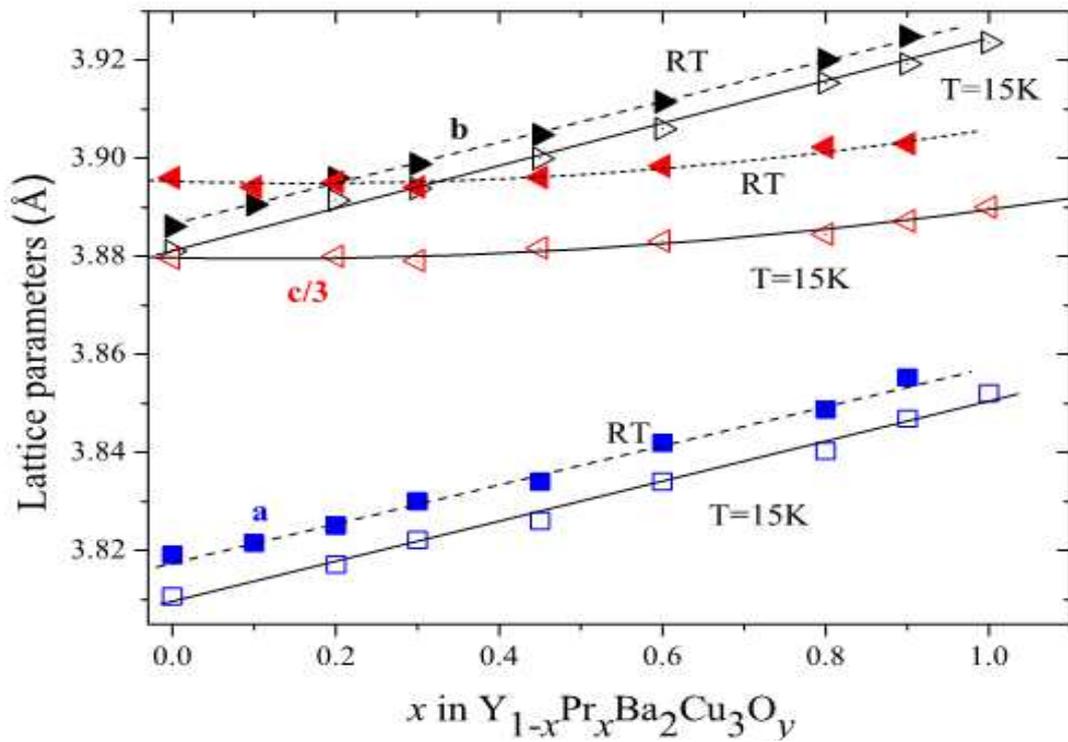
**Figure I-21** : Effet de la taille des ions R sur : (a) le paramètre cristallin c, (b) le volume de la maille élémentaire [24].

### I-5-3 LE SYSTÈME $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ :

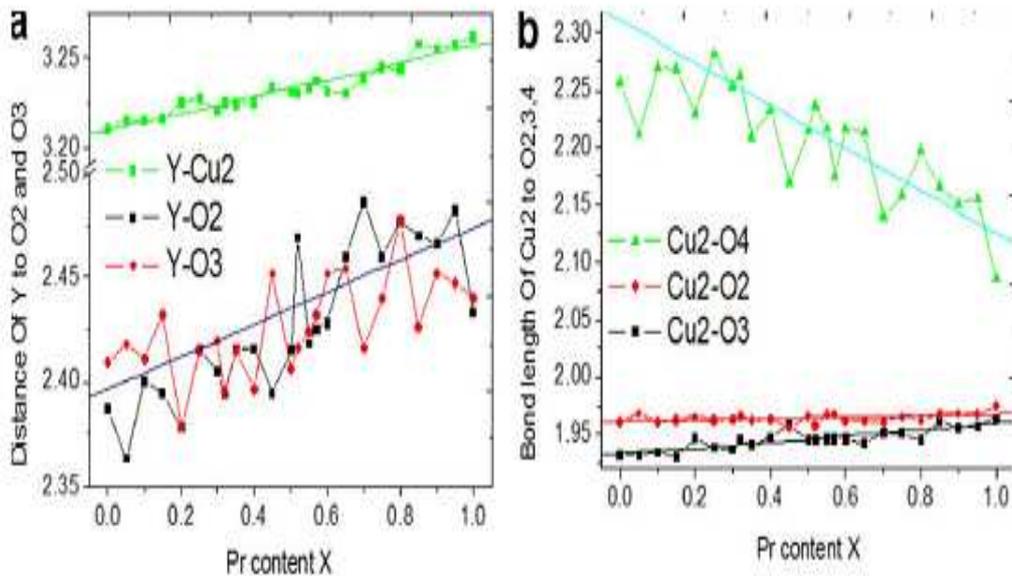
Dans le système  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  (noté (Y-Pr)123), la température  $T_c$  diminue graduellement avec l'augmentation de x (concentration de Pr). Pour  $x=0,52$ , le système devient non-supraconducteur [25]. Dans ce système, la disparition de la supraconductivité est reliée à la diminution des porteurs de charges dans les plans  $Cu_2O$  et à la dissociation des paires.

Dans le système (Y-Pr)123, les paramètres de maille et le volume de la maille élémentaire augmentent avec l'accroissement de la concentration x de Pr, à cause du remplacement de l'ion  $Y^{3+}$  ( $r=1,019$  Å) par  $Pr^{3+}$  ( $r=1,126$  Å) dans la position atomique  $1h(1/2,1/2,1/2)$  au centre de la maille élémentaire (figure I-22) [26]. Les variations des paramètres a et b, sont linéaires (figure I-22).

D'un point de vue structural, avec l'augmentation de la concentration x de Pr et la réduction de  $T_c$  : les distances interatomiques Y-Cu<sub>2</sub>, Y-O<sub>2</sub> et Y-O<sub>3</sub> augmentent (figure I-23). Donc, la distance entre les deux plans  $Cu_2O$ , devient plus grande et le plan  $Cu_2O$  s'approche à la couche Ba-O. Cette dernière conclusion, est aussi confirmée par la diminution de la distance Cu<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> [27].

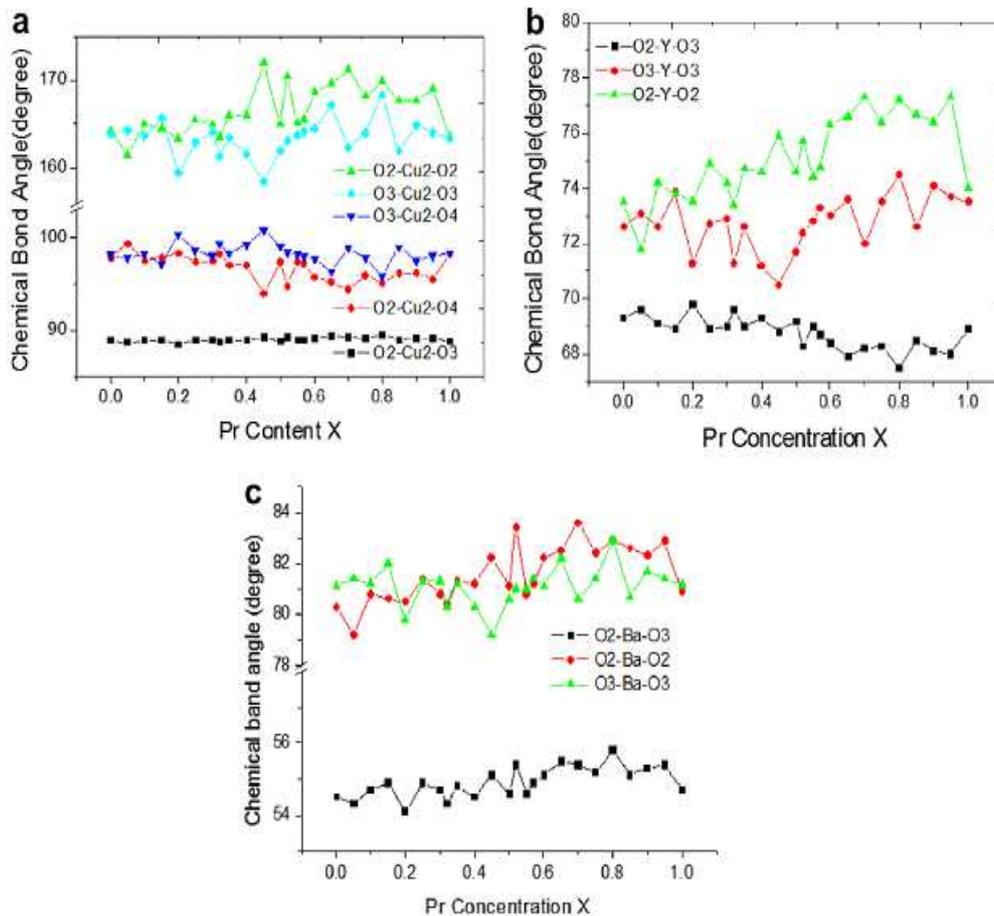


**Figure I-22** : Évolution des paramètres cristallins a, b et c/3 à 15 K (symbole ouverts) et à la température ambiante (symbole pleins) des composés (Y-Pr)123 en fonction de la concentration x de Pr [26].



**Figure I-23** : Évolution des distances interatomiques dans le système  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  en fonction de concentration x de Pr [27].

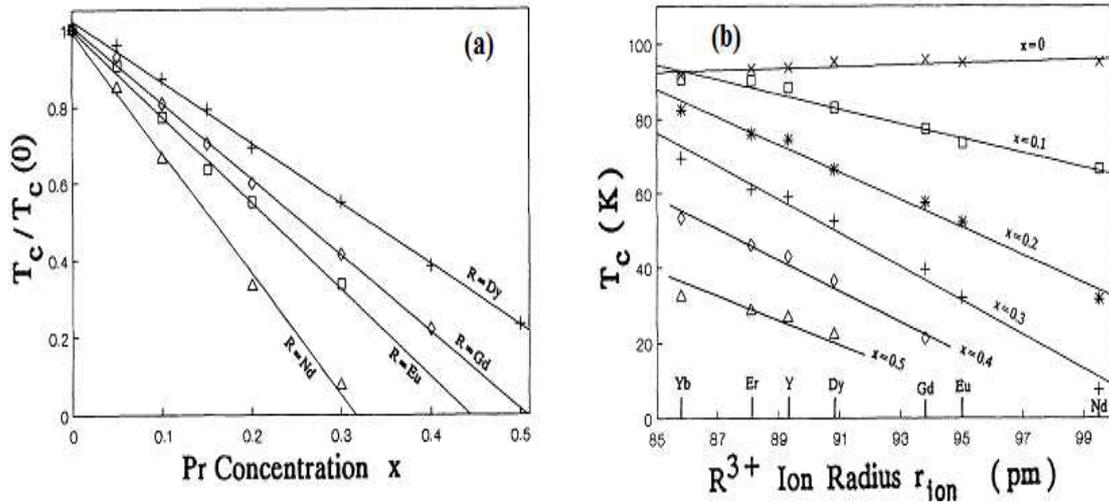
L'angle O3-Cu2-O2 forme un triangle stable ( $88,7^\circ$ - $89,5^\circ$ ) (figure I-24) [27]. Malgré les variations de la concentration  $x$  de Pr et la réduction de  $T_c$ , ce triangle reste invariant. La stabilité de ce triangle, est confirmée par les variations des distances Cu2-O2 et Cu2-O3 (figure I-23). Les autres angles formés par les atomes Cu2, Y et Ba, présentent des variations exceptionnelles (figure I-24). À partir de la concentration  $x=0,5$ , ces angles montrent des vibrations étonnantes. Ces vibrations confirment le désordre induit dans le système avec la réduction de  $T_c$ . De plus, elles montrent l'accroissement du désordre avec la suppression complète de la supraconductivité.



**Figure I-24** : Évolution des angles interatomiques dans le système  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  [27].

#### I-5-4 LE SYSTÈME $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ :

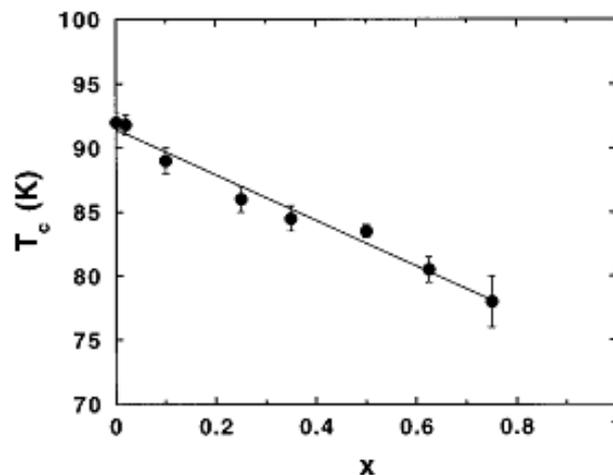
La température critique  $T_c$  du système  $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  (R est un élément de terre rare), diminue monotonement avec l'augmentation de la concentration  $x$  de Pr (figure I-25(a)). À une concentration, constante  $x$ ,  $T_c$  diminue presque linéairement avec l'augmentation du rayon ionique de R [28] (figure I-25(b)).



**Figure I-25 :** (a) La température critique normalisée en fonction de la concentration  $x$  de Pr pour différents R. (b) Évolution de la  $T_c$  en fonction du rayon ionique de R [28].

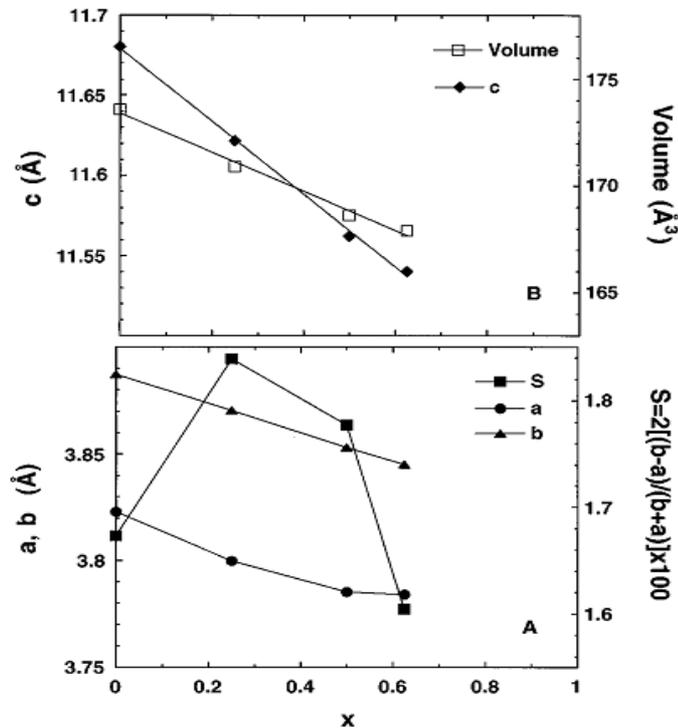
## I-6 SUBSTITUTIONS CATIONIQUES DU SITE Ba DANS LES CUPRATES R123 :

La substitution du site cationique Ba dans le composé Y123 par Sr donne le système  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ . L'étude de l'évolution de la température critique  $T_c$  en fonction de la concentration  $x$  de Sr, montre que  $T_c$  diminue linéairement avec l'augmentation de  $x$  (figure I-26) [29].



**Figure I-26 :** Évolution de la température critique en fonction de concentration  $x$  de Sr [29].

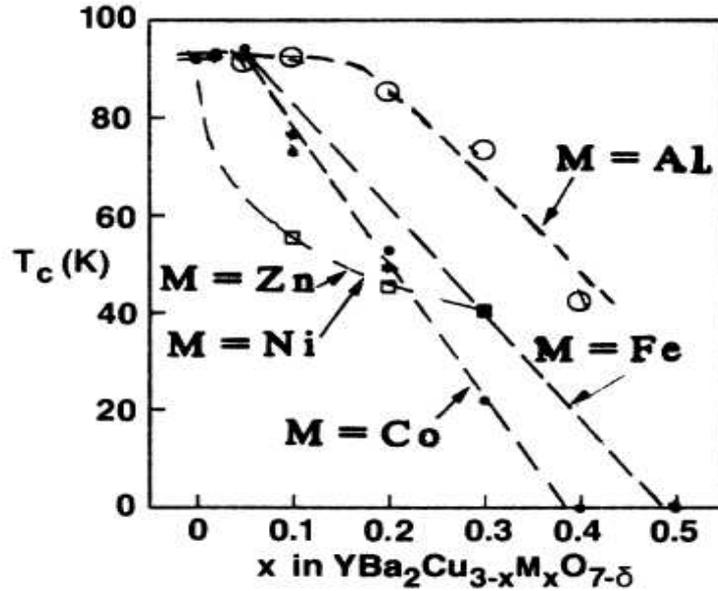
La structure cristalline de ce système reste orthorhombique (avec un groupe d'espace Pmmm). Le taux d'orthorhombicité présente une variation non-linéaire. Il augmente vers un maximum puis diminue avec l'accroissement de x. Les paramètres cristallins a et b, diminuent avec l'augmentation de x. Cependant, la diminution du paramètre c, est linéaire (figure I-27) [29].



**Figure I-27 :** Évolution de la température critique en fonction de concentration x de Sr [29].

### I-7 SUBSTITUTION EN SITE CUIVRE :

Les substitutions en site cuivre dans le composé Y123, peuvent être classées en deux catégories [30]. Une première famille regroupe les substitutions au Fe, Co, Ga et Al qui se substituent préférentiellement en site Cu(1) des chaînes Cu1O et réduisent la température Tc lentement (figure I-28). Une seconde famille rassemble les éléments Zn et Ni qui se substituent préférentiellement en site Cu(2) des plans Cu2O et réduisent la température Tc rapidement (figure I-28) [30-33]. Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaînes LaSrCuO et BiSrCaCuO. Dans ces composés, on trouve seulement la substitution des plans qui réduit la température Tc fortement [34-35]. Ces expériences confirment le rôle essentiel des plans Cu2O dans la supraconduction.



**Figure I-28 :** Évolution de la température critique  $T_c$  en fonction de concentration  $x$  de  $M$  [30].

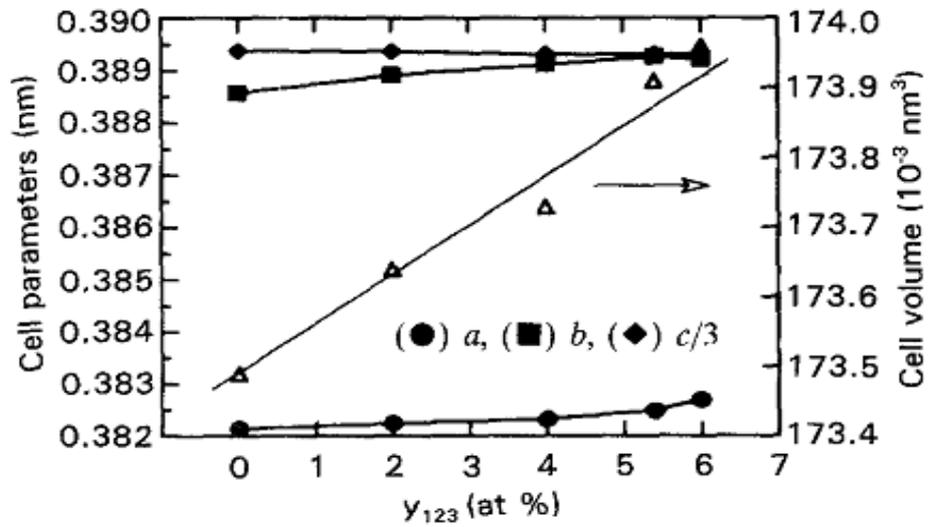
### I-7-1 SUBSTITUTION EN SITE Cu2 :

Les atomes Ni, Cu et Zn se suivent dans la classification périodique des éléments, ce qui assure des rayons ioniques proches pour Ni, Cu et Zn :  $r_{Ni} = 0,81 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cu} = 0,87 \text{ \AA}$ ,  $r_{Zn} = 0,88 \text{ \AA}$ , une valence identique  $2+$ , et un magnétisme très différent :  $S=1$  pour Ni,  $S=1/2$  pour Cu, non-magnétique pour le Zn (bande  $3d^{10}$  pleine). La substitution des ions  $Ni^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  permettra donc l'étude comparée de l'effet sur les plans  $Cu_2O$  d'une perturbation magnétique ou non localement.

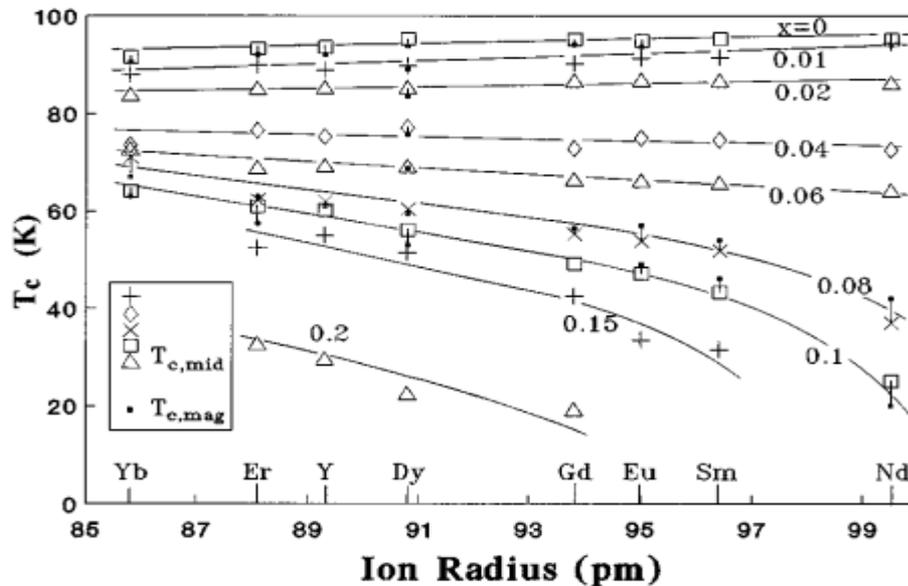
#### I-7-1-1 Substitution par Zn :

Le zinc a peu d'effet sur la structure qui demeure orthorhombique avec une limite de solubilité égale à 7 % [31]. L'étude détaillée des paramètres de maille, montre que la substitution s'effectue dans les plans jusqu'à  $x=4\%$ , mais qu'au-delà, une substitution dans les chaînes, est possible. De plus, les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), sont presque stables avec l'augmentation de la concentration  $x$  de Zn (figure I-29) [36].

Dans le système  $RBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$  ( $R$ =terre rare et  $Y$ ), la température critique  $T_c$ , diminue rapidement avec une allure presque linéaire avec l'augmentation de la concentration  $x$  de Zn ( $x \leq 0,3$ ) et la structure reste orthorhombique (figure I-30). La réduction de  $T_c$  en fonction du rayon ionique de  $R$  dépend fortement de la taille de l'élément  $R$  [37].



**Figure I-29 :** Évolution des paramètres de maille en fonction de concentration x de Zn [36].



**Figure I-30 :** Variations de la température critique  $T_c$  en fonction du rayon ionique R pour le système  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$  (R=terre rare et Y) pour plusieurs concentrations x de Zn [37].

### I-7-1-2 Substitution par Ni :

Les mesures par diffraction de rayons X et de neutrons, montrent que l'effet de Ni sur la structure, est plus grand que celui de Zn. Notamment, le volume de la maille qui réduit fortement. Cependant, la maille demeure orthorhombique avec une légère diminution des paramètres de maille (a, b et c) (tableau I-1) [38].

**Tableau I-1 :** Température critique  $T_c$  et paramètres de maille pour le système  $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_y$  [38].

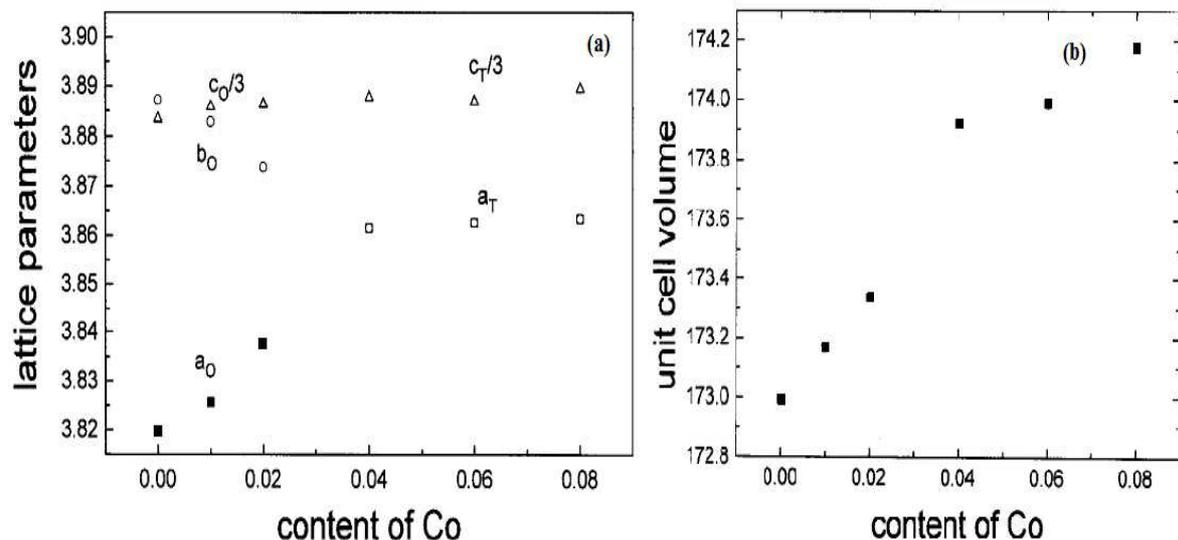
X	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	T <sub>c</sub> [K]
0	3,8237	3,8874	11,657	173,28	91,6
0,25	3,8191	3,8857	11,6571	172,98	63,9
0,50	3,8197	3,8832	11,6470	172,75	52,3

### I-7-2 SUBSTITUTION EN SITE Cu1 :

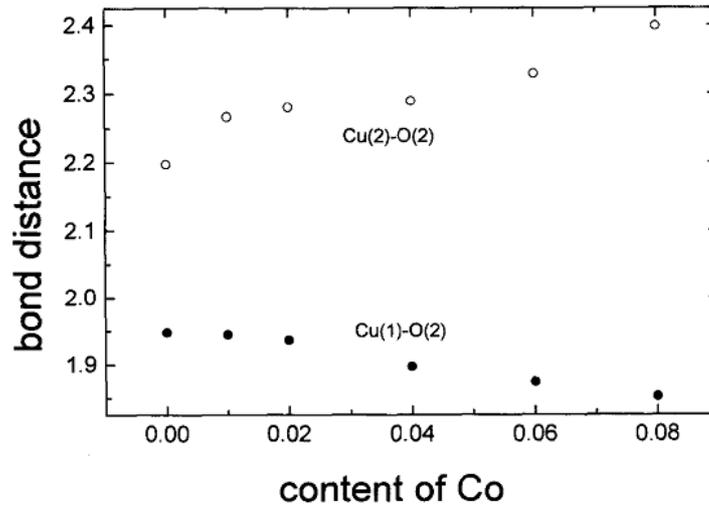
#### I-7-2-1 Le système $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ :

Dans le système  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 0,08$ ), la température critique  $T_c$ , diminue avec l'augmentation de la concentration  $x$  du cobalt [39]. La transition de phase structurale orthorhombique-tétragonale, apparaît dans la région  $0,2 < x < 0,04$ . Avec l'évolution de  $x$ , le paramètre  $a$ , augmente tandis que le paramètre  $b$ , diminue. Ces deux paramètres, deviennent égaux pour  $x > 0,03$ . D'un autre côté, le paramètre  $c$  et le volume de la maille, augmentent (figure I-29(a) et (b)).

Avec l'augmentation de la concentration  $x$  de Co, la distance interatomique Cu1-O1, diminue lorsque la distance Cu2-O1, augmente (figure I-30). Ces variations sont expliquées par la petite électronégativité et le petit rayon ionique de Co par rapport à ceux de Cu. Par conséquent, la force de liaison entre Co et O est plus large que celle entre Cu et O qui induit le déplacement de O1 vers les chaînes Cu1O [39].



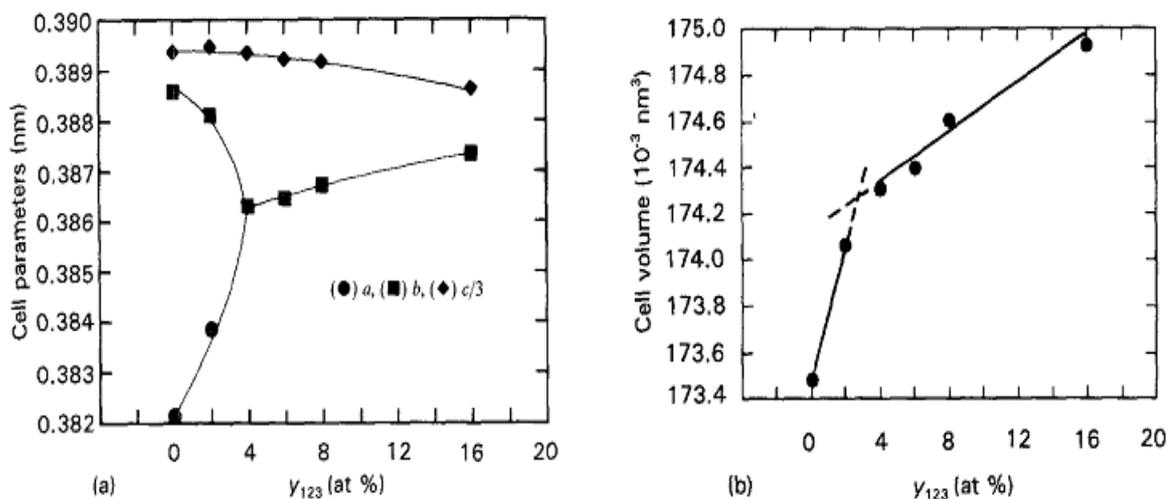
**Figure I-31 :** Évolution paramétrique en fonction de la concentration  $x$  de Co dans le système  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  : (a) Paramètres de maille, (b) volume de la maille[39].



**Figure I-32 :** Variations des distances interatomiques Cu1-O1 et Cu2-O1 dans le système  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$  en fonction de la concentration  $x$  de Co [39]. L'atome O2 représente l'atome O1 pour ce travail.

#### I-7-2-2 Le système $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ :

Dans le système  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ , la limite de solubilité du fer est égale à 19%. La température critique  $T_c$ , diminue légèrement de façon monotone [30,36]. La structure subit une transition de phase de l'orthorhombique au pseudo-tétraгонаle pour  $0,03 < x < 0,04$ . Cette transition de phase structurale est accompagnée par une forte augmentation du volume de la maille élémentaire (figure I-33(b)). Les paramètres de maille  $c$  et  $b$ , diminuent alors que le paramètre  $a$ , augmente clairement (figure I-33(a)) [36].



**Figure I-33 :** Évolution paramétrique en fonction de la concentration  $x$  de Fe dans le système  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  : (a) Paramètres de maille, (b) volume de la maille [36].

### **I-7-2-3 La substitution complète du site Cu1 : composés à base de Tl :**

Les composés 1212 à base de thallium, ont une formule générale  $TlBa_2RCu_2O_{7-x}$  (R=éléments de terre rare et Y). Ces composés présentent une structure tétragonale avec un groupe d'espace  $P4/mmm$  [40]. Cette structure est très proche de la structure tétragonale du composé Y123. La seule différence est la présence de l'atome O4 dans le site  $(1/2,1/2,0)$ . Ce site est vide dans la structure tétragonale de Y123. Pour la structure orthorhombique, le site O4 se trouve dans la position  $(0,1/2,0)$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller,  
“Possible High T<sub>c</sub> Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”  
Z. Phys. B Condensed Matter **64**, 189-193 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tarnag, P. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang,  
C. W. Chu,  
“Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”  
Phys. Rev. Lett, **58**, 908-910 (1987).
- [3] J. Bobroff,  
Thèse de doctorat, Université de Paris sud, (1997)
- [4] Abdelaziz Ramzi.  
These de doctorat, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences d’Agadir, Maroc (2006).
- [5] M. v. Zimmermann, J. R. Schneider, T. Frello, N. H. Andersen, J. Madsen, M. Käll, H. F. Poulsen, R. Liang, P. Dosanjh, W. N. Hardy,  
“Oxygen-ordering superstructures in underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> studied by hard x-ray diffraction”  
Phys. Rev. B **68**, 104515 (pp 13) (2003).
- [6] M. L. Sutherland,  
Ph. D. Thesis, University of Toronto (2004).
- [7] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Pabe, J. J. Drajewski, W. F. Peck Jr, L. W. Rapp Jr.,  
“Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>”  
Physica C **165**, 419-433 (1990).
- [8] M. Marezio,  
“Oxygen Stoichiometry in High-To Superconductors”  
Acta Cryst., **A47**, 640-654 (1991).
- [9] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Jr. Sutton, J. Brynestad, C. R. Hubbard,  
“Experimental and thermodynamic study of nonstoichiometry in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>”  
J. Am. Cerum. Soc., **72**[10],1775-1788 (1989).
- [10] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uoto, S. Ushida, Y. Tokura,

“Superconductor-to-nonsuperconductor transition in  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  as investigated by transport and magnetic measurements”

Phys. Rev. B **40**, 2254-2261 (1989).

[11] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower,

“General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors”

Physica C **176**, 95-105 (1991).

[12] Bruno Pignon

Thèse de doctorat, université de Tours (2005).

[13] A. Aharony, R. J. Birgeneau, A. Coniglio, M. A. Kasner, H. E. Stanley,

“Magnetic Phase Diagram and Magnetic Pairing in Doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ”

Phys. Rev. Lett., **60**, 1330-1333 (1988).

[14] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zharuk, D. Werder,

Nature **329**, 429 (1987).

[15] A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibate, T. Watanabe, Y. Yamada,

“Electronic properties of  $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ ”

Phys. Rev. B **38**, 2910-2913 (1988).

[16] Z. Chen, J. Zhang, Y. Su, Y. Xue, Sh. Cao,

« Effect of rare-earth ion size on local electron structure in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (R=Tm, Dy, Gd, Eu, Nd and Y) superconductors : A positron study”

Physica C, **434**, 161-166 (2006).

[17] B. Büchner, U. Calließ, H. D. Jostarndt, W. Schlabitz, D. Wohlleben,

“Correlation of Spectroscopic and Superconducting properties of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  with the rare earth ionic radius”

Sol. Stat. Comm., **73**, 375-361 (1990).

[18] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trounov

“A systematic low-temperature neutron diffraction study of the  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (R=yttrium and rare earths;  $x=6$  and  $7$ ) compounds”

J. Phys. Condens. Matter, **6**, 7963-7976 (1994).

[19] X. S. Wu, W. S. Tan, Y. M. Xu, E. M. Zhang, J. Du, A. Hu, S. S. Jiang, J. Gao,

“Structure and spin-gap in the normal state of  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$  cuprates”

Physica C **398**, 131-140 (2003).

[20] E. K. Nazarova, A. J. Zaleski, A. L. Zahariev, A. K. Stoyanova-Ivanova, K. N. Zalamova,

“Effects of substituting calcium for yttrium on the superconducting properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  bulk samples”

*Physica C* **403**, 283-289 (2004).

[21] C. W. Chang, J. G. Lin, C. Y. Chang, R. S. Liu, C. Y. Huang,

“Thermoelectric Power Studies on the  $\text{CuO}_2$  Plane Contributions of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  and  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_7$ ”

*Chin. J. Phys.* **36**, 360-364 (1998).

[22] C. L. Chang, C. L. Dong, S. Y. Liu,

“Effects of Ca-doping on local structure in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  systems (R=Y, Gd and Nd)”

*J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114-116**, 689-692 (2001).

[23] X. S. Wu, S. S. Jiang, J. Lin, J. S. Liu, W. M. Chen, X. Jin,

“Microstructural variations of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  doped with Ca at high doping level”

*Physica C* **309**, 25-32 (1998).

[24] W. Guan, J. C. Chen, S. H. Cheng, Y. Xu,

“Normal-state transport behavior in pure, Pr-doped, and Ca-doped  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  systems”,

*Phys. Rev. B*, **54**, (1996).

[25] J. Yu, Y. Zhao, H. Zhang,

*Physica C* **486**, 1198 (2008).

[26] M. Calamiotou, A. Gantis, I. Margiolaki, D. Palles, E. Siranidi, E. Liarokapis

“Phase separation, microstructure and superconductivity in the  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  compounds”

*J. Phys.:Condens. Matter*, **20**, 395224 (15pp) (2008).

[27] J. Yu, W. T. Jin, Y. Zhao, H. Zhang,

“Stable bonds and unstable bonds in Y(Pr)-123 system”

*Physica C* **469**, 967-969 (2009).

[28] Y. Xu, W. Guan,

“Ion-size effect on  $T_c$  in  $(\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  systems (R=Nd, Eu, Gd, Y, Er, and Yb)”

*Phys. Rev. B*, **45**, (1992).

[29] F. Licci, A. Gauzzi, M. Marezio, G. P. Radaelli, R. Masini, C. Chaillout-Bougeroul,

“Structural and electronic effects of Sr substitution for Ba in  $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_w$  at varying w”

*Phys. Rev. B*, **58**, 15208-15217 (1998).

[30] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, S. A. Sunshine,

“Structural and physical properties of the metal (M) substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-y}$  perovskite”

Phys. Rev. B, **37**, 7458-7469 (1988).

[31] X. Liang, T. Nakamura, H. Kawaji, M. Itoh, T. Naakamura,

“Superconductivity, magnetism and oxygen nonstoichiometry of  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3$  (M=Zn and Ni)”

Physica C, **170**, 307-314 (1990).

[32] J. R. Cooper,

“Normal State Magnetic Susceptibility of Some High Tc Oxides”

Supercond. Sci. Technol, **4**, 5181-5183 (1991).

[33] J. Kim, D. Xenikos, A. Thorns,

“Resistivity and Tc measurements on  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  films (M = Ni, Al)”

J. Appl. Phys, **72**, 803-805 (1992).

[34] G. Xiao, M. Cieplak, J. Q. Xiao, C. L. Chien,

Phys. Rev. B, **42**, 8752 (1992)

[35] A. Maeda, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase, K. Uchinokura,

“Substitution of 3d metals for Cu in  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ ”

Phys. Rev. B, **41**, 4112-4117 (1990).

[36] A. Lanckbeen, P. H. Duvigneaud, P. Diko, M. Mehbod, G. Naessen, R. Deltour,

“Effect of zinc and iron on the (micro-)structure and copper charge excess of the YBaCuO superconductor”

J. Mater. Sci., **29**, 5441-5448 (1994).

[37] Y. Xu, S. S. Ata-Allah, M. G. Berger, O. Glück,

“Rare-earth ion size effect on resistivity, susceptibility, and superconductivity of  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$  (R=Yb, Er, Y, Dy, Gd, Eu, Sm, and Nd)”

Phys. Rev. B, **53**, 15245-15253 (1996).

[38] J. M. Tarascon, L. H. Green, B. G. Agle, W. R. Mckinnon, P. Barboux, G. N. Hull

In “Novel Superconductivity”, ed. By S. Wolf, Y. Kresin (Plenum, New York 1987), p. 705.

[39] X. S. Wu, S. S. Jiang, C. C. Lam, D. W. Wang, X. R. Huang, Z. H. Wu, Y. Xuan, X. Jin

“X-Ray Diffraction Studies on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  with Co Substitution”

Phys. Stat. Sol, **157**, 439-447 (1996).

[40] T. Lee, H. Fun, A. Wang, C. Chou, C. Lai, H. C. Ku,

“Structure of the new  $\text{TlBa}_2\text{PrCu}_2\text{O}_{7-x}$  Rietveld analysis”

Chin. J. Phys, **31**, 1255-1260 (1993).

# CHAPITRE –II-

## METHODE DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

*« Le génie est le commencement de grands  
travaux; seul le travail les complète. »*

*Joseph Joubert*

### PLAN DU CHAPITRE

---

#### II-1 La synthèse

II-1-1 Description de la réaction à l'état solide

II-1-2 Notre procédure de synthèse

#### II-2 Caractérisation structurale de nos composés

II-2-1 Généralités sur la diffraction de rayons X

II-2-2 Principe de la diffraction des rayons X

II-2-3 Loi de Bragg

II-2-4 Diffraction sur poudre

II-2-5 Nos conditions d'enregistrement et dispositif utilisé

II-2-6 Analyse des diffractogrammes X

#### II-3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

#### II-4 Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS)

---

Ce chapitre est consacré à la description des procédures d'élaboration ainsi qu'aux techniques de caractérisation utilisées pour étudier les deux types de matériaux ZnR123 et CoR1212 sous forme de poudres. Nous présentons d'abord, très succinctement la méthode d'élaboration utilisée pour la synthèse des matériaux étudiés. Ensuite, nous rappellerons en détail les techniques expérimentales principalement utilisées dans ce travail : la diffraction des

rayons X sur poudre (DRXP) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec l'analyse EDS.

Tous les échantillons étudiés dans ce travail ont été élaborés par la réaction à l'état solide et ont tous subi les mêmes étapes de préparation avec les mêmes températures de calcination.

## **II-1 LA SYNTHÈSE :**

La méthode utilisée pour la préparation de nos échantillons, est la voie solide classique. Cette méthode consiste à faire réagir, à l'état solide par diffusion et à des températures plus ou moins élevées, des réactifs qui sont, en général, des carbonates ou nitrates et des oxydes.

### **II-1-1 DESCRIPTION DE LA RÉACTION À L'ÉTAT SOLIDE**

Différentes méthodes d'élaboration des oxydes à structure pérovskite, sont utilisées. Parmi ces méthodes de préparation, nous citons la méthode de chimie douce basée sur les réactions liquide solide et la méthode conventionnelle de céramiques, basée sur les réactions solide-solide. Cette dernière méthode est connue sous le nom de la réaction à l'état solide. La formation de la pérovskite par cette méthode est le résultat d'un échange de matière entre les grains voisins des composés précurseurs. Cet échange de matière s'effectue par des migrations d'atomes en surface des grains et éventuellement en phase vapeur puis dans le volume pour former de nouvelles phases stables ou transitoires.

Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes est généralement conditionné par le type de microstructure souhaitée ainsi que par les dimensions des échantillons à étudier.

Dans notre travail, nous utilisons la méthode de la réaction à l'état solide, car elle est la plus commune pour fabriquer des poudres d'Y123. Elle permet l'obtention facile de composés homogènes et ne nécessite généralement pas de nombreux matériels.

Le principe de ce procédé de préparation consiste à obtenir, à partir des précurseurs (oxydes de terres rares, carbonate de baryum, oxydes de cuivre, cobalt, et de zinc) des oxydes cuprates de la famille  $A_3B_3O_7$ .

Les différents précurseurs ont d'abord été pesés dans les proportions stoechiométriques afin d'obtenir la composition cationique désirée. Ils ont été ensuite mélangés intimement et finement broyés à sec, dans un mortier en agate. Ce mélange est placé dans des barquettes d'Alumine et chauffé dans un four pendant plusieurs heures à des

températures typiquement comprises entre 900 et 950°C. Cette dernière étape s'appelle chamottage ou calcination. Elle permet de décomposer les carbonates et les oxydes et essentiellement dans le but de ramener à des valeurs voisines les surfaces spécifiques des divers oxydes pour la formation de la phase désirée, selon la réaction simplifiée suivante :



L'étape intermédiaire, est le broyage des constituants pendant plusieurs minutes en milieu sec. Ce broyage conduit à l'obtention des grains fins. L'homogénéité de la poudre finale est obtenue par des calcinations successives entrecoupées de broyages (la calcination et le broyage se répètent jusqu'à 4 à 5 fois).

Après l'obtention de la phase désirée, la poudre est pressée sous forme de pastille d'épaisseur faible de l'ordre de quelques millimètres, pour favoriser les mécanismes d'évaporation, condensation et diffusion lors de la réaction à l'état solide.

Toutefois, ce procédé favorise la croissance de la taille des grains et augmente la distribution de la taille des particules. Plus la taille des particules, est élevée, plus la surface active du matériau est réduite. Pour cela, le frittage des grains est accentué lorsque la taille des particules est très faible (de l'ordre du nanomètre). Un compromis, est donc nécessaire pour limiter le frittage des grains tout en conservant une surface active importante. Des études antérieures, ont montré que des matériaux dont la taille des particules étaient de l'ordre du micromètre, présentaient des propriétés électrochimiques améliorées.

D'autres parts, il a été montré que la formation d'Y123, était contrôlée par la vitesse de décomposition de BaCO<sub>3</sub> qui dans cette gamme de température est relativement lente [1].

Il est évident que pour ce type de réactions, la taille des particules des précurseurs et l'atmosphère de calcination, ont leur importance [2]. Ainsi, la diminution de la taille des particules d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique permet d'abaisser les températures de formation d'Y123 d'environ 150°C. Un effet identique est noté lorsque la pression partielle d'oxygène utilisée dans l'enceinte réactionnelle est abaissée.

De nombreux auteurs constatent la présence de BaCuO<sub>2</sub> en tant que composé intermédiaire [3-6]. Par la suite, des réactions à l'état solide incomplètes peuvent induire des inhomogénéités chimiques telles que BaCO<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et CuO au sein de la poudre synthétisée.

## II-1-2 PROCÉDURE DE SYNTHÈSE :

Les échantillons étudiés tout le long de ce travail, ont été élaborés par la réaction à l'état solide. Cette méthode présente l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre. Cependant, elle nécessite plusieurs cycles de broyage et de recuit à des températures élevées. Pour pouvoir comparer les propriétés cristallographiques des échantillons préparés, ces échantillons ont tous subi les mêmes cycles de traitement thermique.

Cette technique utilise des réactifs en phase solide. La réaction s'effectue entre grains par diffusion intergrains.

Les produits de départ utilisés pour la synthèse des échantillons de cette étude sont :  $R_2O_3$  (R=Nd, Sm, Gd, Y, Er et Tm), CuO, ZnO,  $Co_3O_4$  et  $BaCO_3$ .

Après le pesage, les réactifs sont mélangés puis broyés manuellement à l'aide d'un mortier et pilon en agate. Le traitement thermique s'effectue par paliers de montée puis de descente en température avec un plateau maximum à 900°C pendant 24h. Cette dernière étape est répétée plusieurs fois avec des broyages intermédiaires jusqu'à l'obtention de phases pures.

L'ensemble de nos échantillons fait donc partie de la famille R123. Ces échantillons sont classés, selon trois groupes :

A/ composés purs  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (notés R123). Ils sont des composés de référence.

B/ composés substitués partiellement dans le site de cuivre avec le zinc  $RBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$  (notés ZnR123).

C/ composés à base de Cobalt  $CoBa_2RCu_2O_{7-\delta}$  (noté CoR1212).

## II-2 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE NOS COMPOSÉS :

Nous rappelons d'abord quelques principes fondamentaux de la diffraction et nous nous arrêterons un peu plus longuement sur la diffraction sur poudre.

### II-2-1 GÉNÉRALITÉS SUR LA DIFFRACTION DE RAYONS X :

La diffraction de rayons X (notée DRX) est une méthode de caractérisation physico-chimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Cette méthode est très puissante pour l'investigation des solides cristallins, bien que des études par DRX soient menées sur des verres, et même des liquides. À l'aide de cette technique, on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité

des raies de diffraction obtenues). La diffraction de rayons X, est sensible au nuage électronique : plus un élément sera lourd plus on aura d'information sur lui.

## II-2-2 PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants nommés plans réticulaires (h, k, l). Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 0,15 à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Ces distances sont des constantes caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X. La longueur d'onde des rayons X ( $0,2\text{Å} < \lambda < 2\text{Å}$ ) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å).

Le phénomène de diffraction repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière cristalline. C'est une réflexion sur des séries de plans dans le cristal.

Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé vers un produit cristallisé, une partie (la plus importante) est absorbée, alors qu'une autre est réfléchiée par les plans réticulaires (figure II-1). En effet, ce rayonnement provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau qui va induire une réémission d'une onde électromagnétique de même nature par le biais de la diffusion Rayleigh. Ces ondes réémises interféreront entre elles de manière destructive ou constructive. Selon la direction donnée de l'espace, on va recueillir un flux plus ou moins important de photons X : ces variations, selon la direction constituent le phénomène de diffraction X.

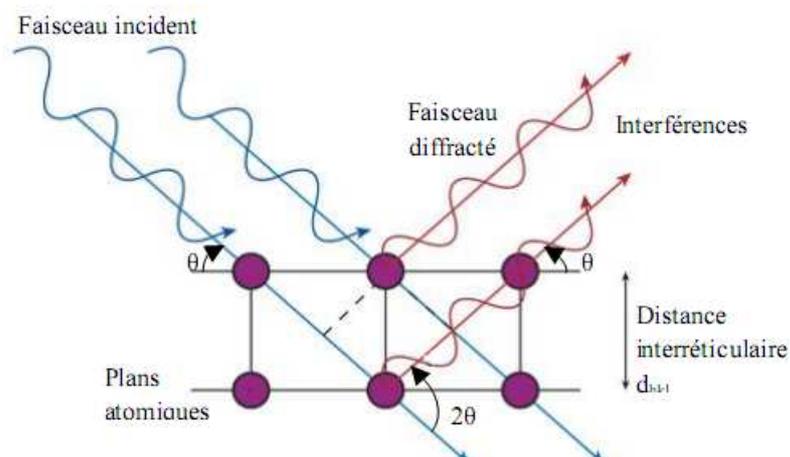


Figure II-1 : La diffraction de rayons X par les plans réticulaires.

## II-2-3 LOI DE BRAGG :

Cette loi établit un lien entre la distance séparant les plans d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal.

**II-2-3-1 Énoncé :**

Le rayonnement diffusé par les différents plans d'atomes, peut interférer de façon constructive permettant l'observation de pics de diffraction (l'intensité présente des maxima). La condition d'interférence constructive, est donnée par la loi de Bragg. Cette loi met en relation la distance interréticulaire des plans diffuseurs d'indices ( $d_{(hkl)}$ ) avec l'angle d'incidence ( $\theta$ ) et la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du rayonnement, ainsi comme l'ordre de la réflexion ( $n$ ) :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta_{(hkl)} = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II-2})$$

Avec :

$d_{(hkl)}$  : distance inter -réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques d'une même famille (distance entre les plans atomiques).

$\theta_{(hkl)}$  : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur "faisceau diffracté") (angle d'incidence du faisceau) (angle de Bragg).

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier).

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

**II-2-3-2 Justification géométrique :**

On a observé qu'il existe une diffraction intense du faisceau X dans une direction symétrique à la direction du faisceau incident. Considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même ligne droite, perpendiculaire à la surface (ces deux atomes appartiennent à deux plans parallèles.) (figure II-2). Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase.

La différence de marche entre deux plans consécutifs, est donnée par :

$$\delta = (DF + FH) - (AB + BC) = EF + FG = \delta_1 + \delta_2 \dots\dots\dots(\text{II-3})$$

Dans le triangle EBF, rectangle en E (figure II-2), on a :  $EF = d \sin \theta = d_1$ . De même :  $FG = d \sin \theta = d_2$ .

D'où :

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(\text{II-4})$$

Or, pour qu'il y ait diffraction intense dans cette direction (on dit aussi réflexion sélective), il faut que le déphasage entre les deux rayons diffusés soit nul (ou multiple de  $2\pi$ ) :

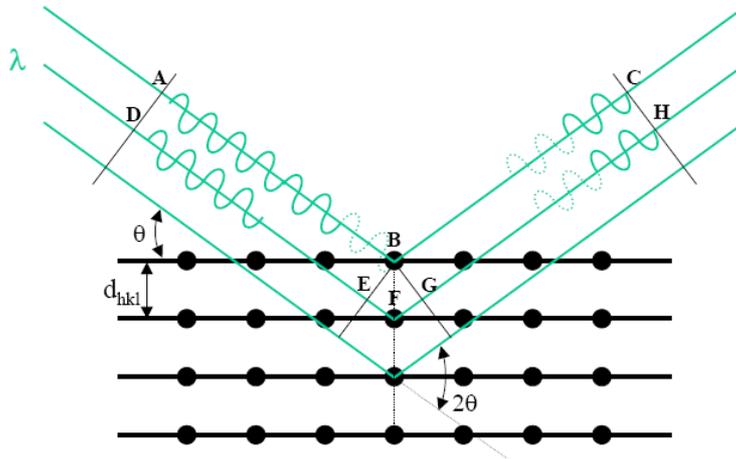
$$\Delta\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi n \dots\dots\dots(\text{II-5})$$

Avec :  $n$  est un entier.

Donc la différence de marche  $\delta$  vaut :

$$\delta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II-6})$$

D'après les équations (II-4) et (II-6), on retrouve la formule de Bragg :  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .



**Figure II-2 :** Démonstration de la loi de Bragg.

**II-2-4 DIFFRACTION SUR POUDRE :**

**II-2-4-1 Généralités :**

La méthode des poudres repose sur l'étude de la diffraction de rayons X par des solides cristallisés sous forme de poudre. Pour cette forme, on considère un nombre très grand de petites cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X, illumine un jeu de plans ( $hkl$ ) sous un angle d'incidence  $\theta$  satisfaisant la relation de Bragg (équation II-2) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre  $n$ . En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue.

Cette méthode permet essentiellement d'identifier les phases cristallisées connues présentées au sein d'un matériau. Elle présente deux avantages : tout d'abord, d'un point de vu matériaux : les poudres sont beaucoup plus faciles à synthétiser. D'autre part, avec une poudre composée d'un très grand nombre de cristaux élémentaires désorientés les uns par rapport aux autres, on est assuré d'avoir toujours une cristallite en position de diffraction. Le

problème principal de cette méthode est que toutes les réflexions qui diffractent au même angle de Bragg ou à des angles voisins se superposent.

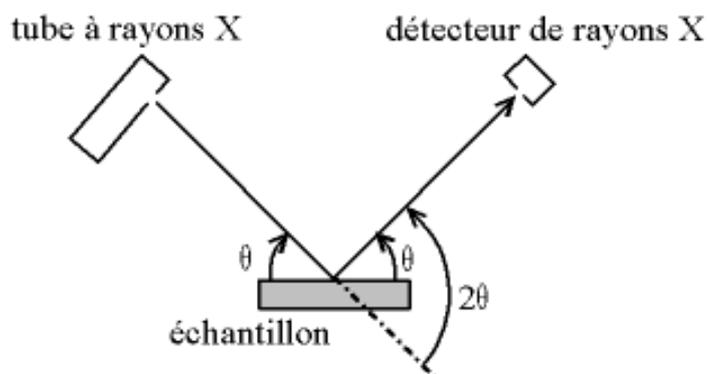
#### **II-2-4-1 Diffractomètre à poudres (Bragg–Brentano ou diffractomètre à deux cercles) :**

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [7] : chambre Debye-Scherrer, chambres à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est fait à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

##### **II-2-4-2-1 Principe de la méthode :**

L'échantillon se présente comme une plaquette : une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans le cas général, l'appareil possède un goniomètre « à deux cercles », c'est-à-dire ne permettant pas de faire varier que deux angles : l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon et l'angle de déviation (figure II-3).



**Figure II-3 :** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Le signal du détecteur est amplifié et intégré, puis commande la déviation  $Y$  d'un enregistreur à défilement continu de bande, de vitesse réglable. On obtient ainsi un diagramme  $I(2\theta)$  formé des pics correspondant aux réflexions  $(hkl)$  (figure II-4) ; la position des pics en  $X$  donne l'angle  $2\theta$  avec une grande précision.

De plus, le diffractomètre à poudres est particulièrement adapté pour travailler avec un monochromateur qui est réglé sur  $K\alpha$  (ou même  $K\alpha_1$ ), ce qui élimine entièrement  $K\beta$  et le fond continu, mais ne supprime pas le fond continu dû à une éventuelle excitation de la fluorescence X de l'échantillon par le rayonnement  $K\alpha$  incident (par exemple : Cu- $K\alpha$

incident et un échantillon contenant Fe ou Co) : grâce à la conception du diffractomètre, il est possible d'employer un monochromateur arrière placé entre l'échantillon et le détecteur donnant un signal proportionnel à l'énergie des photons, la discrimination des hauteurs d'impulsions permet de travailler dans de bonnes conditions, en rayonnement simplement filtré par discontinuité d'absorption.

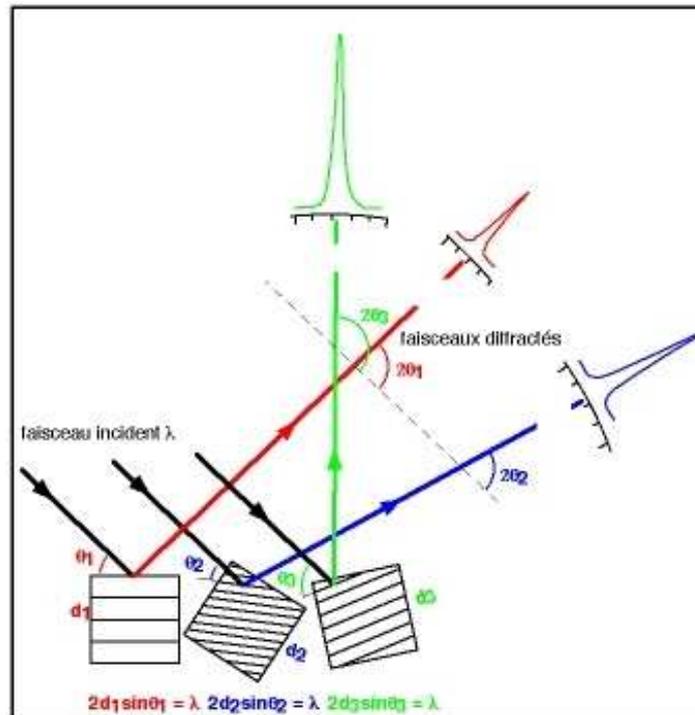


Figure II-4 : Formation des pics de diffraction.

#### II-2-4-2-2 Types de montages Bragg-Brentano :

Il existe deux types de montages :

► **Montage ( $\theta$ - $\theta$ ) :** dans la configuration « $\theta$ - $\theta$ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. L'avantage de ce montage, est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler. De plus, cette position de l'échantillon, facilite le montage. Elle permet ainsi d'ajouter des dispositifs autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (figure II-5).

► **Montage ( $\theta$ - $2\theta$ ) :** comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon (le porte échantillon est motorisé) et le détecteur. On a alors le montage dit « $\theta$ - $2\theta$ », puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$

avec le faisceau incident et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau (figure II-6). Ce montage est le plus simple d'un point de vue mécanique.

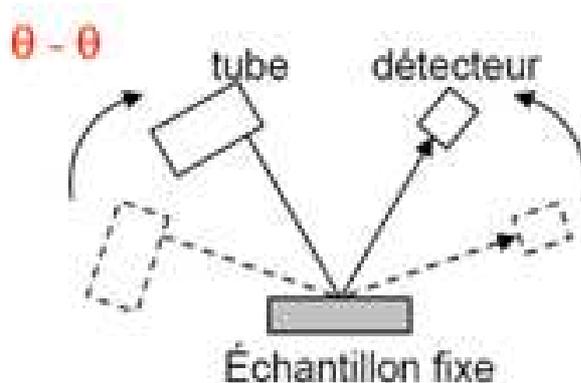


Figure II-5 : montage  $(\theta-\theta)$ .

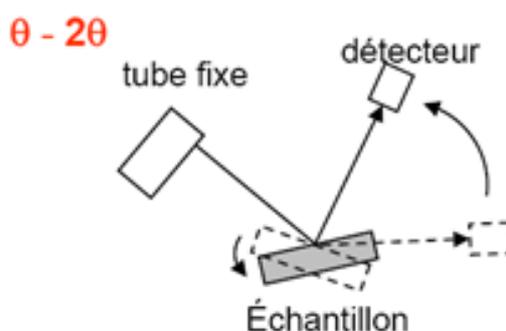


Figure II-6 : montage  $(\theta-2\theta)$ .

### II-2-5 NOS CONDITIONS D'ENREGISTREMENT ET DISPOSITIF UTILISÉ :

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées.

Nos échantillons, élaborés, sous forme de poudres, ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) à la température ambiante. Les diffractogrammes des rayons X sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker de modèle D5000 en géométrie Bragg-Brentano, en  $\theta-2\theta$ . Le diffractomètre est muni d'une anticathode au cuivre  $K\alpha_1 / K\alpha_2$  ( $\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha_2} = 1,5439 \text{ \AA}$  et un rapport de 0,514). L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire  $20^\circ-120^\circ$ . Le diffractomètre fonctionne de façon optimale avec une tension d'accélération de 40 KV et une intensité de courant de 30 mA. Les diffractogrammes

X ont été obtenus avec un pas de  $0,02^\circ$  (en  $2\theta$ ) et un temps de comptage de 10 secondes par pas.

On dépose une fine couche de poudre : l'échantillon a été broyé finement pour augmenter la qualité du diffractogramme.

Un tel appareillage est essentiellement composé de trois parties :

- la source des rayons X.
- l'échantillon.
- le détecteur.

La source est constituée d'un tube à rayons X. Tandis que l'échantillon peut être disposé sur un goniomètre de diamètre égale à 125 mm.

**NB :** du fait de la bonne résolution des rayons X, la diffraction constitue la meilleure méthode pour mettre en évidence de faibles déformations de réseau. Mais un des points faibles de cette technique tient au facteur de forme. En effet, sa décroissance en fonction de  $\sin(\theta)/\lambda$  conduit à une intensité diffractée qui diminue rapidement aux grands-angles. L'augmentation régulière de ce facteur pour les rayons X avec le numéro atomique permet d'étudier essentiellement les atomes lourds dans les structures.

## **II-2-6 ANALYSE DES DIFFRACTOGRAMMES X :**

Nous allons présenter ici les logiciels utilisés pour l'identification, l'indexation des phases et l'affinement des structures cristallines.

### **II-2-6-1 L'identification des phases par le logiciel EVA**

La première fonction de la diffraction de rayons X, est de pouvoir identifier les structures cristallines des échantillons et par conséquent, de distinguer les phases en présence dans les produits obtenus après la synthèse dans les conditions extrêmes.

L'identification des phases présentes a été facilitée par l'utilisation du logiciel EVA. Ce logiciel peut extraire une liste de pics du diffractogramme et comparer ces pics avec des fiches correspondant à différentes phases cristallographiques « fiches-références de bases de données ». Ces fiches sont classées par ordre de correspondance, puis superposées au diffractogramme sous forme de bâtons. L'ensemble de pics analysé correspond à une ou la contribution de plusieurs phases, alors identifiées.

### II-2-6-2 l'indexation :

Pour l'indexation de nos diffractogrammes, nous utilisons le logiciel DICVOL04 [8] qui est basé sur la méthode dichotomique [9]. Ce logiciel permet à partir des positions angulaires des pics de diffraction de calculer la structure équivalente la plus probable en donnant :

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

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

- $M_n$  : facteur de mérite proposé par De Wolff [10] et défini par la relation suivante :

$$M_n = \frac{Q_{Calc}^{max}}{2N_{Calc} \langle \delta \rangle} \dots \dots \dots (II-7)$$

$N_{Calc}$  : nombre de raies distinctes calculées et potentiellement observables jusqu'à la dernière raie utilisée.

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

$d_N$  : distance inter-réticulaire de la raie de diffraction numéro N.

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

- $F_N$  : facteur de mérite introduit par Smith et Snyders [11] et défini par la relation suivante :

$$F_N = \frac{N}{\langle |\Delta 2\theta| \rangle N_{Possible}} \dots \dots \dots (II-8)$$

$N_{Possible}$  : nombre de diffractions observées jusqu'au pic numéro N [12].

Les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs de facteurs de qualité étaient supérieures à vingt.

Le logiciel DICVOL04 [8] possède les propriétés suivantes :

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

### II-2-6-3 L'affinement préliminaire des paramètres de maille par le logiciel

#### Celref V3

Le logiciel utilisé pour l'affinement préliminaire des paramètres de maille est le celref V3. C'est un programme d'affinement des paramètres de mailles cristallines pour les rayons X diffractés par les poudres ou les diagrammes neutroniques. Il a été développé au laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'INPG de l'Université de Grenoble, France. Il est basé sur la méthode non-linéaire des moindres carrés (Gauss) [7].

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

$$\theta = \Delta\theta + \arcsin(\lambda/2d) \dots\dots\dots(\text{II-9})$$

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

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

$$1/d^2 = (ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2 + 2hka^*b^* \cos \alpha^* + 2klb^*c^* \cos \beta^* + 2lha^*c^* \cos \gamma^* \dots(\text{II-10})$$

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

$$R = \frac{|\theta_{obs} - \theta_{calc}|}{M - N} \dots\dots\dots(\text{II-11})$$

Les angles de Bragg mesurés, peuvent être importés d'un logiciel analytique de rayons X (Winfit). Ils peuvent être également appliqués par le clavier ou déterminés avec un programme interne de recherche de pic (Internal Peak Search).

Les paramètres primitifs de la maille, peuvent être importés des fichiers de la base de données. Les positions des raies, peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme sous forme de barres verticales. Sur ce dernier diagramme, on peut juxtaposer le diagramme calculé et, éventuellement, le diagramme observé. Le diagramme calculé est obtenu à partir des paramètres approximatifs de départ. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies, sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement et la simulation du diagramme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté a été levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation.

#### **II-2-6-4 Affinement de la structure par la méthode de Rietveld :**

##### **II-2-6-4-1 Généralités :**

Les techniques de diffraction sur poudre, sont très utilisées pour déterminer les structures cristallines. Elles ont un grand désavantage par rapport aux techniques axées sur des monocristaux, puisqu'un cliché de diffraction de poudre représente une projection en une seule dimension du réseau réciproque qui, lui, est tridimensionnel. Donc, dans le cas de structure de basse symétrie et avec de grandes mailles, il y aura le recouvrement des réflexions. Par conséquent, l'extraction des facteurs de structure correspondants aux réflexions recouvertes, devient difficile. Ces facteurs sont nécessaires dans le processus de résolution ou affinement structural.

Malgré les problèmes mentionnés ci-dessus, cette technique reste parmi les plus utilisées, surtout depuis que Rietveld a développé une méthode analytique, basée sur l'utilisation de l'ordinateur, qui a été ensuite appelée la méthode de Rietveld [13-14]. Pour appliquer cette méthode, il faut savoir la symétrie, les paramètres de maille et éventuellement le groupe d'espace.

#### **II-2-6-4-2 Logiciel utilisé :**

Dans notre cas, nos affinements ont été réalisés à l'aide du programme Fullprof, mis au point par J. Rodriguez-Carvajal [15]. L'interface graphique utilisée, est le programme Winplotr [16]. L'affinement nous permet, d'avoir accès à d'autres caractéristiques telles que : position des atomes, paramètres thermiques, occupation des sites cristallographiques par les atomes...

Tout d'abord, avant d'entamer l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de très bonne qualité, sont nécessaires afin que cette méthode donne des résultats fiables. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels pour l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

- ✓ la position des raies.
- ✓ l'intensité des raies.
- ✓ la forme des raies.
- ✓ le fond continu.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, il y a quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (évite la superposition des raies de diffractions avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible. La surface de l'échantillon doit être plane (géométrie Bragg-Brentano) tout en évitant les orientations préférentielles. En bref, le diffractomètre doit être correctement réglé.

#### **II-2-6-4-3 Méthodes :**

Dans cette thèse, les paramètres de maille et les paramètres de profil ont été déterminés à l'aide d'affinement de profil suivant la méthode de Le Bail [17]. Les positions atomiques, ont été affinées par la méthode Rietveld [13-14].

► ***Affinement de profil par la méthode de Le Bail*** : cette méthode « profile matching » permet d'affiner les paramètres de maille ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Elle est utilisée pour vérifier les solutions données par la procédure d'indexation. Elle permet également l'extraction des intensités. Ce type d'affinement nécessite de connaître, au préalable, le groupe d'espace du composé et d'avoir une bonne estimation des paramètres de maille. Elle consiste à simuler le diagramme expérimental en fonction seulement des paramètres de maille et de profil de raies.

► **Affinement structural par la méthode de Rietveld** : le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diagramme de poudre pris comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg (hkl). Il permet d'ajuster directement le profil global de diagramme expérimental de diffraction, en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon. Ce type d'affinement permet d'obtenir des informations sur les positions atomiques, le taux d'occupation des sites cristallographiques ainsi que sur les coefficients de déplacement isotrope.

Cette méthode repose sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées (appelée résidu), affectées de leur poids statique :

$$M = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2 \dots\dots\dots(\text{II-12})$$

Où  $w_i$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_{iobs}$  mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas avec :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{iobs})} \dots\dots\dots(\text{II-13})$$

Dans laquelle :  $\sigma^2(y_{iobs})$  étant la variance de  $y_{iobs}$  pour la méthode des moindres carrés.

$y_{iobs}$  est l'intensité mesurée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$y_{icalc}$  est l'intensité calculée pour un angle  $2\theta_i$ .

Cette fonction peut converger facilement vers le premier minimum rencontré même s'il s'agit d'un faux minimum comme toutes les autres techniques locales d'optimisation. Il est donc souvent nécessaire de connaître qualitativement la structure avant de pouvoir l'affiner quantitativement.

La sommation porte sur tous les points du diagramme. L'intensité calculée au point  $i$  est déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point, elle est donnée par la relation :

$$y_{calc} = y_{iBF} + S \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \dots\dots\dots(\text{II-14})$$

Avec :

$y_{iBF}$  intensité du fond continu à la position  $2\theta_i$ .

$S$  le facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase.

$L_h$  le facteur de polarisation de Lorentz et de multiplicité.

$P_h$  la fonction décrivant éventuellement l'orientation préférentielle des cristallites.

$A_h$  la fonction d'asymétrie.

$2\theta_h$  l'angle de diffraction pour la réflexion  $h$ .

$2\theta_i$  l'angle de diffraction pour l'abscisse  $i$ .

$F_h$  facteur de structure.

$h$  représente les indices de Miller  $h, k, l$  des réflexions.

$(2\theta_i - 2\theta_h)$  représente l'intervalle dans lequel on considère la contribution des réflexions.

$\Omega(x)$  la fonction de profil pour la réflexion  $h$  tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux. La fonction de forme normalisée  $\Omega$  modélise la répartition de l'intensité autour du pic  $h$  à la position  $2\theta_h$ . La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{ih}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H) \dots \dots \dots \text{(II-15)}$$

Avec :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_h} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_h}{H_h} \right)^2 \right]^{-1} \dots \dots \dots \text{(II-16)}$$

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_h} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_h}{H_h} \right)^2 \right] \dots \dots \dots \text{(II-17)}$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui est la somme d'une lorentzienne et d'une gaussienne.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés sont :

✓ Paramètres structuraux :

- paramètres de maille.
- positions atomiques.
- taux d'occupation.
- facteurs de déplacement atomique.

✓ Paramètres de profil des raies :

➤  $\eta_0$  si  $\Omega$  est une fonction de type pseudo-Voigt. Dans ce cas  $\eta_0$  représente la proportion de Gaussienne et Lorentzienne  $\Omega = \eta_0 L + (1 - \eta_0)G$ .

➤  $U$ ,  $V$ , et  $W$  paramètres de variation de la largeur à mi-hauteur  $H_h$ .  $H_h$  est fonction de l'angle et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment

utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci, elle conduit à l'affinement de trois paramètres  $U$ ,  $V$ , et  $W$  [G. Caglioti, A. Paleotti, F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958)] :

$$LMH = U \tan^2(2\theta_i) + V \tan(2\theta_i) + W \dots\dots\dots(\text{II-18})$$

► paramètres d'asymétrie des raies intervenant dans la fonction  $A_h$ .

✓ Paramètres du fond continu :

L'intensité du fond continu ( $y_{iBF}$ ) est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynômiale.

La qualité d'un affinement de profil de type Rietveld peut être évaluée par les facteurs de confiance qui permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle et de déterminer l'accord entre les mesures expérimentales et calculées. Néanmoins, l'examen visuel soigneux de la courbe différence ( $y_{iobs} - y_{ical}$ ) en fonction de  $2\theta$  reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter. Les quantités les plus employées sont le facteur de profil pour tout le diagramme de diffraction  $R_p$  ( $R_{pattern}$ ) et le facteur de profil pondéré pour tout le diagramme de diffraction  $R_{wp}$  ( $R_{Weighted\ pattern}$ ) :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}} \dots\dots\dots(\text{II-19})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i W_i y_{iobs}^2}} \dots\dots\dots(\text{II-20})$$

D'un point de vue purement mathématique,  $R_{wp}$  est le plus significatif des  $R$  car le numérateur contient les résidus à minimiser [18].

Les autres facteurs d'accord de profil sont :

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs} - y_{iBF}} \dots\dots\dots(\text{II-21})$$

$$cR_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i W_i (y_{iobs} - y_{iBF})^2}} \dots\dots\dots(\text{II-22})$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i W_i y_{iobs}^2}} \dots\dots\dots(\text{II-23})$$

Pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, le facteur « R de Bragg » est utilisé :

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcal}|}{\sum_k I_{kobs}} \dots\dots\dots(\text{II-24})$$

$I_{kobs}$ , représente l'intensité intégrée « observée » de la raie k. Le facteur  $R_{Bragg}$  constitue globalement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Parmi les autres mesures de la « qualité » d'un affinement, on peut également mentionner le « goodness-of-fit » (g.o.f)  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \dots\dots\dots(\text{II-25})$$

Le paramètre  $\chi^2$  est aussi très utile, sa valeur doit diminuer et tendre vers 1 pour un bon affinement.

Dans la notation ci-dessus, N est le nombre de ponts utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètre variables, C est le nombre de contraintes et N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté du système.

Le fichier de sortie du calcul contient les déviations standards estimées (sigmas) des paramètres affinées, celles-ci sont souvent utilisées comme indicateurs de précision des affinements. Ces déviations standard données par le programme d'affinement rietveld sont en général sous-évaluées par rapport aux valeurs réelles d'un facteur deux à trois [19]. La méthode de Rietveld sous-estime les erreurs systématiques. Un simple calcul prenant en compte les corrélations locales, peut fournir une bonne approximation des valeurs d'incertitude. Il faut tenir compte du fait que ces déviations standards sont seulement issues de l'application du modèle théorique sur un jeu de données, mais ne prennent pas en compte les vraies erreurs expérimentales [18].

## **II-3 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) :**

### **II-3-1 GÉNÉRALITÉS :**

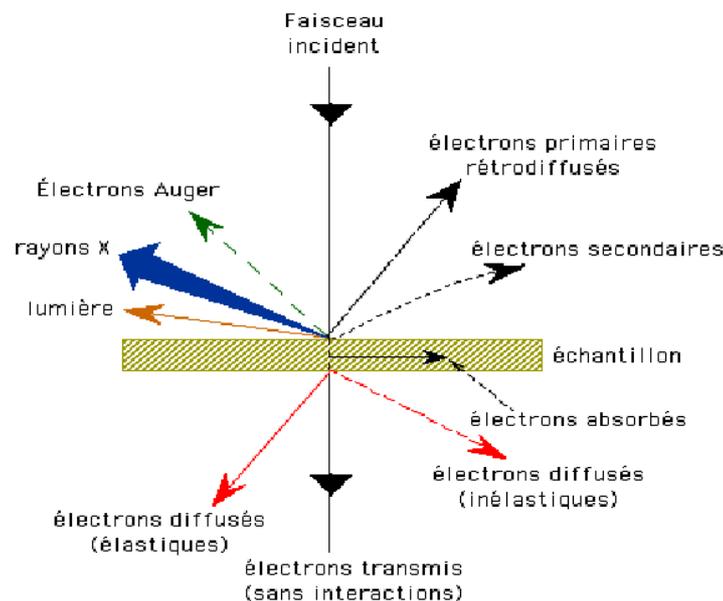
La microscopie électronique à balayage est une technique complémentaire d'analyse et de caractérisation des échantillons en science des matériaux. Elle peut fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Elle permet

d'avoir des images détaillées (à l'échelle de la dizaine de nanomètres) d'un échantillon sur une grande profondeur de champ.

Lors du balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent [7] (figure II-7) :

- ✓ émission d'électrons secondaires.
- ✓ rétrodiffusion d'électrons primaires.
- ✓ émission d'électrons Auger.
- ✓ émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger.
- ✓ émission de photons UV-visible.

Toutes ces radiations sont produites simultanément. Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons-matière. Par conséquent, l'image est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant de l'échantillon. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.



**Figure II-7 :** Interaction entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon [20].

### II-3-2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

Le principe de l'appareillage repose sur le balayage point par point de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons très fin.

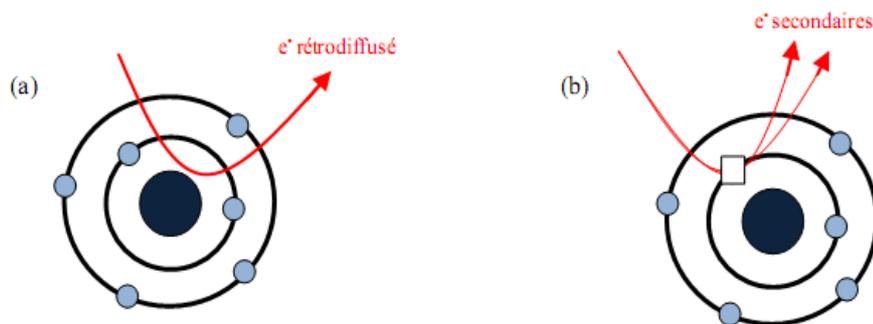
Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons

secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

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

Les électrons rétrodiffusés résultent d'une collision élastique entre les électrons du faisceau incident et les noyaux des atomes de l'échantillon, aboutissant à la réémission des électrons incidents dans une direction proche de leur direction d'origine (figure II-8). La quantité d'électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique ce qui nous donne une image présentant un « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites, mais on perd l'information sur le relief de la surface.

Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des atomes sous l'effet du faisceau incident, donc d'électrons expulsés depuis les couches externes des atomes de l'échantillon (figure II-8). Ils sont de faible énergie (<50 eV) avec un maximum d'intensité vers 5 à 10 eV. Par conséquent, ils ont un parcours libre moyen et une profondeur d'échappement très faible, de 5 à 20 nm.



**Figure II-8 :** Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.

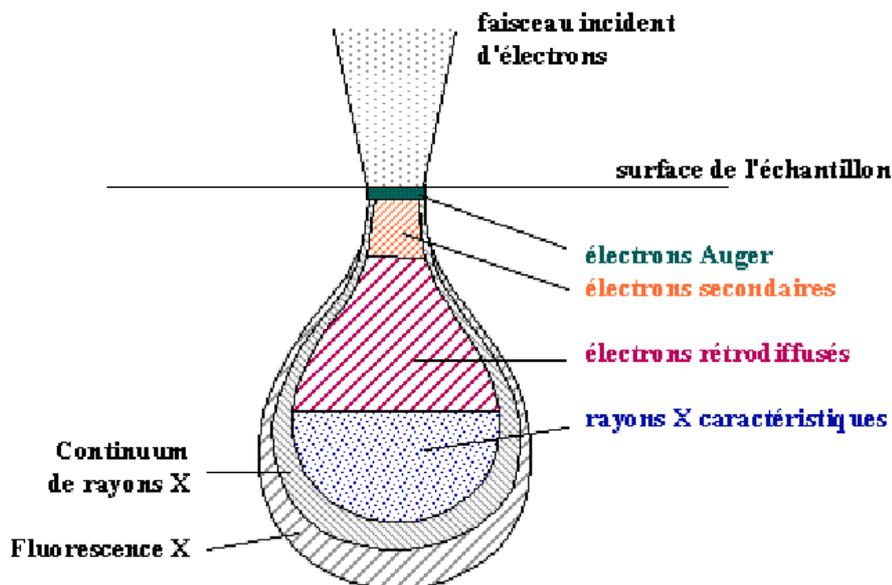
### II-3-3 POIRE D'INTERACTION :

Les électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction » (figure II-9). La forme de ce volume dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de

l'échantillon. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau, vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- ✓ réémission d'électrons et de photons.
- ✓ absorption d'électrons.
- ✓ courants induits.
- ✓ potentiels électriques.
- ✓ élévation de température locale.
- ✓ vibration du réseau.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.



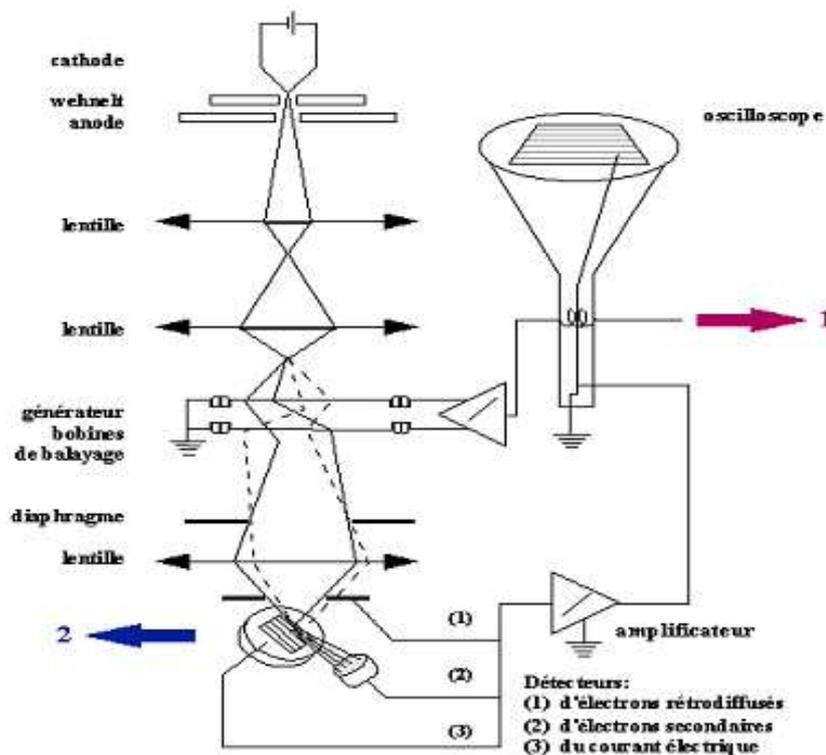
**Figure II-9 :** Schéma de la poire d'interaction des électrons incidents avec la matière de l'échantillon analysé donnant lieu à l'émission de différents signaux dans le microscope électronique à balayage.

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image due à des décharges

soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone, transparente aux électrons.

### II-3-4 LES COMPOSANTS D'UN MEB :

La source d'électron peut être un filament de tungstène placé sous vide, un cristal de LaB6 ou un canon à effet de champ. Le faisceau électronique résultant, est accéléré par l'application d'une tension d'accélération de 5 à 40kV. La focalisation et le balayage du faisceau d'électrons, sont assurés par des lentilles « électroniques », jouant le même rôle que les lentilles optiques pour la lumière dans un microscope optique (figure II-10). Plus précisément, les lentilles sont des bobines parcourues par du courant. Enfin, 2 paires de bobines de balayage vont imprimer une réflexion rapide du faisceau permettant un balayage, selon X et Y d'une portion de la surface de l'échantillon.



1 **Visualisation des images électroniques**

2 **Détecteur de rayons X**

**Analyse qualitative**  
(identification)  
**Analyse quantitative**  
(concentration)  
**Cartes de répartition**  
(localisation des éléments détectés)

**Figure II-10 : Schéma d'un MEB.**

### **II-3-5 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL UTILISÉ DANS CE TRAVAIL :**

Les propriétés physiques des échantillons préparés sous forme de poudre sont très liées à leur microstructure granulaire. L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) est donc nécessaire. Les observations sur nos échantillons ont été faites en mode électrons secondaires sur un MEB de type JEOL JSM-5900 au laboratoire des céramiques à la faculté polytechnique de Mons (Belgique). La tension d'accélération des électrons, est 30kV avec un agrandissement entre 1000 et 4000 fois.

### **II-4 SPECTROMÉTRIE À DISPERSION D'ÉNERGIE (EDS)**

L'analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de l'énergie d'un faisceau d'électrons après interaction avec la matière. Cette technique permet l'analyse chimique d'un échantillon pour confirmer l'incorporation des atomes dopants dans les grains des échantillons synthétisés. Le système EDS est couplé au MEB.

#### **II-4-1 PRINCIPE :**

Le principe de cette technique, est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon sous bombardement d'électrons [7]. Les électrons énergétiques du faisceau incident interagissent avec les électrons de cœur (couches internes) des atomes de l'échantillon et lorsqu'un atome est ionisé, une désexcitation radiative très rapide se produit. Un électron des couches supérieures de l'atome rejoint la couche inoccupée d'énergie inférieure. Afin de conserver un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon. Il faut noter ici la difficulté liée aux analyses quantitatives en présence d'éléments légers tels que l'oxygène (faible probabilité d'émission des rayons X à cause du nombre réduit des électrons).

Le détecteur du microscope est équipé d'une diode en silicium. Si un photon X pénètre la diode, il crée des paires électron-trou en cédant une énergie égale à celle de la création de ces paires. Le nombre de paires est donc proportionnel à l'énergie du photon incident selon la relation :

$$E_x = n.E_c \dots\dots\dots(\text{II-26})$$

Avec :

$E_x$  : l'énergie du photon X incident.

$E_c$  : l'énergie de formation d'une paire électron-trou.

Sous l'application d'une différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur, les paires créées induisent un courant électrique d'intensité proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un analyseur multicanaux comptabilise le nombre de photons détectés en fonction de l'énergie, ce qui permet d'obtenir un spectre d'intensités en fonction de l'énergie des photons incidents et donc représentatif de la composition chimique de l'échantillon.

La Spectrométrie d'Énergie Dispersive (EDS) est une technique semi-quantitative de détermination de composition chimique en cela que le calcul de la teneur en éléments chimiques s'effectue en comparaison de références issues d'une bibliothèque de valeurs, dont les conditions d'acquisition n'ont pas été les mêmes que celles de la mesure en cours. Pour les éléments légers tels que l'oxygène et l'azote, la mesure est entachée d'une erreur élevée, qu'on peut estimer à  $\Delta(\text{éléments léger})_{\text{atomique}} \approx 5$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Ruckenstein, N. L. Wu,  
« A two-step calcination method for preparing  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  powders »  
Mater. Lett., **7**, 165-168 (1988).
- [2] J. L. Sobolik, H. Wang, W. J. Thomson,  
« Effect of particle size on binary reactions common to the Y-Ba-Cu-O system »  
J. Am. Ceram. Soc., **77** [10], 2738-2746 (1994).
- [3] X. P. Jiang, J. G. Huang, G. W. Qiao, Z. Q. Hu, C. X. Shi,  
« Study on solid state reaction process of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  compound »  
Mater. Lett., **7**, 250-255 (1988).
- [4] V. Milonopoulou, K. M. Forster, J. P. Formica, J. Kulik, J. T. Richardson, D. Luss,  
« Influence of oxygen partial pressure on the kinetics of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  formation »  
J. Mater. Res., **9**[2], 275-285 (1994).
- [5] E. Ruckenstein, N. L. Wu,  
« A two-step calcination method for preparing  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  powders »  
Mater. Lett., **7**, 165-168 (1988).
- [6] J. L. Sobolik, H. Wang, W. J. Thomson,  
« Effect of particle size on binary reactions common to the Y-Ba-Cu-O system »  
J. Am. Ceram. Soc., **77** [10], 2738-2746 (1994).
- [7] **J. P. Eberhart.**  
“Structural and Chemical Analysis of Materials”  
John Wiley and Sons, (1991).
- [8] A. Boultif, D. Louër  
J. Appl. Cryst., **37**, 724-731, (2004).
- [9] D. Louër, M. Louër,  
J. Appl. Cryst., **5**, 271 (1972).
- [10] P. M. DeWolff,  
J. Appl. Cryst., **1**, 108, (1968).
- [11] G. S. Smith, R. L. Synder,  
J. Appl. Cryst., **12**, 60 (1979).
- [12] P. E. Werner, L. Ericsson, M. Westdahl,

J. App. Cryst., **15**, 542-545 (1988).

[13] Rietveld, H. M.

“Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement”.

Acta Cryst., **22**, 151 (1967).

[14] H. M. Rietveld,

Appl. Cryst., **2**, 65 (1969).

[15] Rodríguez-carvajal, J.

“Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction”

Physica B, **192** (1-2), 55-69 (1993).

[16] J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel,

« Fullprof 98 and Winplotr new windows 95/NT applications for diffraction »

Commission for powder diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter, **20**, (1998).

[17] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet,

Mat. Res. Bull., **23**, 447-452, (1988).

[18] R. A. Young,

« The Rietveld Method », IUCr-Oxford University Press, (1996).

[19] J. -F. Berar, P. Lelann,

« E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations »

J. Appl. Crys, **24**, (1991).

[20] C. L. Gressus,

« Microscope électronique à balayage »

Vol P1, pp. 865 1-3, Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France (1995)

# CHAPITRE –III-

## LE SYSTEME $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ : ÉTUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE

*« La phrase la plus excitante à entendre en science, celle qui annonce de nouvelles découvertes, n'est pas « Eureka », mais plutôt « Tiens, c'est marrant..... »  
Isaac Asimov*

### PLAN DU CHAPITRE

---

#### III-1 Analyse de la microstructure

##### III-1-1 Le système $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ :

##### III-1-1 Évolution de la microstructure des composés R123 avec la substitution du Zn :

#### III-2 Diffractogrammes des rayons X

##### III-2-1 Diffractogrammes des composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ :

##### III-2-2 Évolution de la structure des composés R123 avec la substitution de Zn :

#### III-3 Paramètres de maille

#### III-4 Structure cristalline

#### III-5 Description de la structure

---

Ce chapitre relate les résultats de l'étude structurale et morphologique du système  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$  (noté ZnR123 avec R=Nd, Gd, Y, Er, Tm). Ces résultats sont comparés avec ceux des composés R123 purs considérés comme des composés de référence. Ces derniers sont élaborés avec les mêmes conditions que ceux de ZnR123.

### III-1 ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE :

Il est bien connu que la microstructure des échantillons, a une grande influence sur certaines propriétés physiques et structurales. Elle est caractérisée par la taille moyenne des grains et par leurs polydispersités.

Les caractéristiques microstructurales sont également importantes dans le processus de résolution et/ou affinement structural, surtout lorsqu'il s'agit de structures cristallines complexes présentant de grandes mailles et donc, un recouvrement important des réflexions, car les cristallites ayant une taille moyenne inférieure à 5-10  $\mu\text{m}$ , induisent un élargissement des raies de diffraction.

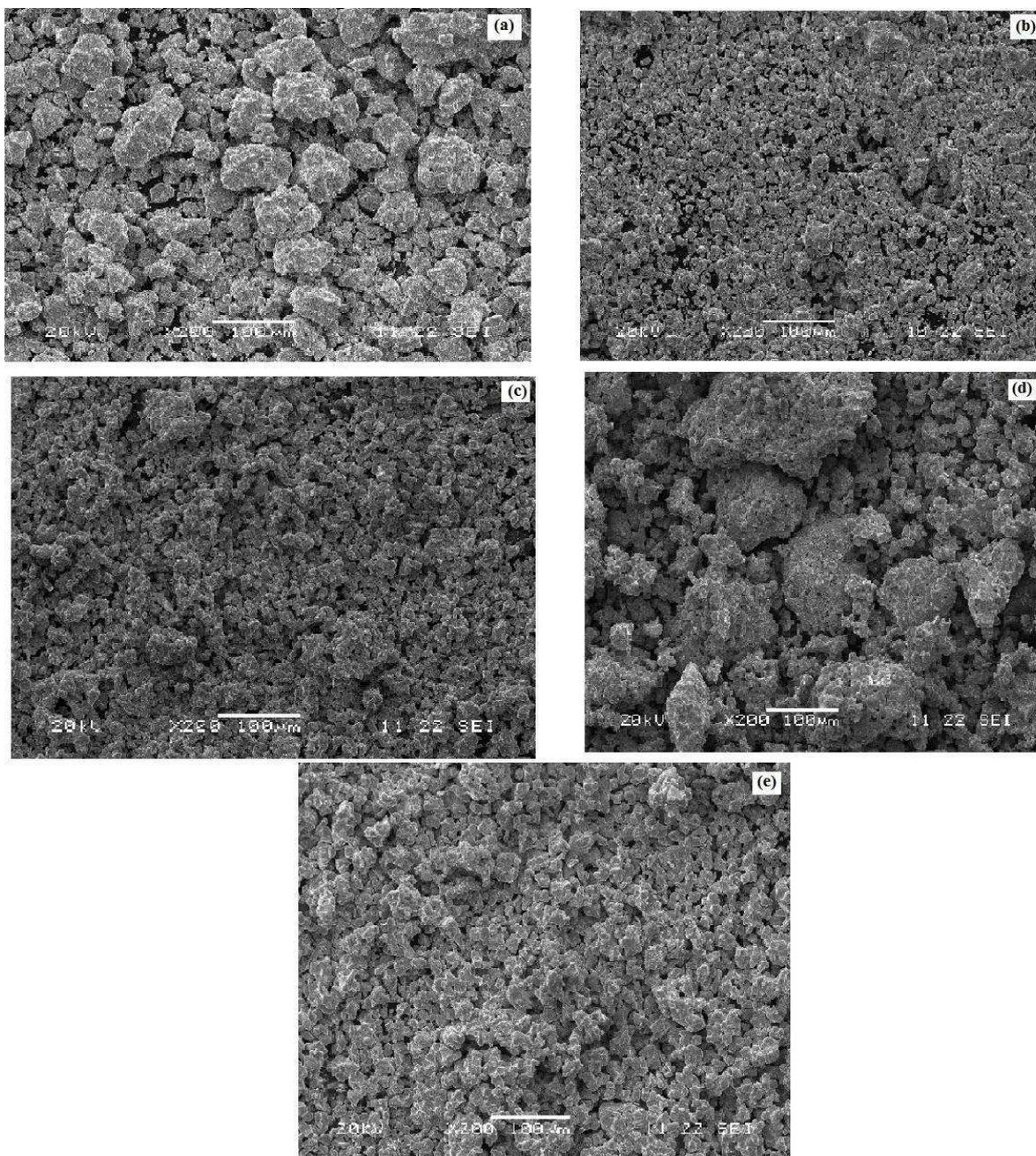
### **III-1-1 LE SYSTÈME $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ :**

La microstructure des échantillons, est observée par le microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires.

Les photographies des poudres synthétisées, sont représentées sur la figure III-1 en utilisant le grossissement x 100. L'examen de chaque micrographie, révèle des grains de formes variées, mais majoritairement aplaties avec différentes géométrie et une distribution aléatoire. Il est bien clair que la taille des particules, est homogène pour les composés ZnGd, ZnY et ZnTm (Figure III-1 (b), (c) et (e)). Cependant, les composés ZnNd et ZnEr, présentent des agrégats (Figure III-1 (a) et (d)).

### **III-1-2 ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DES COMPOSÉS R123 AVEC LA SUBSTITUTION DU Zn :**

La figure III-2 montre la micrographie MEB des échantillons de référence R123 et des échantillons ZnR123, préparés dans les mêmes conditions, en utilisant le grossissement x 1000. Cette figure permet de remarquer que l'incorporation du Zn conduit à un changement de la taille et de la forme des grains qui semblent être mieux interconnectés. De plus, nous remarquons le passage d'une forme généralement presque sphérique à une forme aplatie.



**Figure III-1** : Images de microscopie électronique à balayage des composés  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$  où  $\text{R}=\text{Nd}(\text{a}), \text{Gd}(\text{b}), \text{Y}(\text{c}), \text{Er}(\text{d}), \text{Tm}(\text{e})$ . La ligne blanche représente l'échelle, et sa valeur est de  $100\mu\text{m}$ .

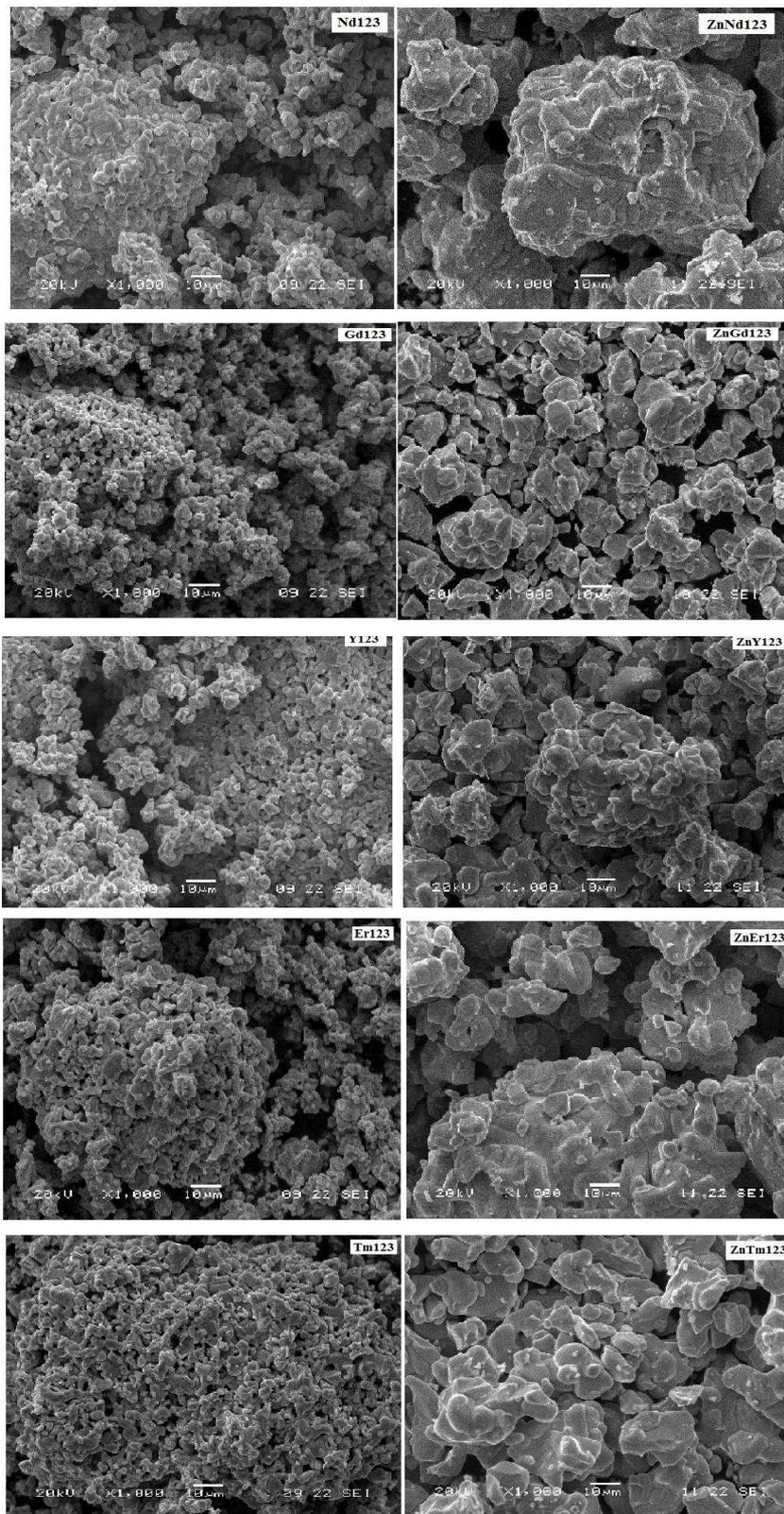


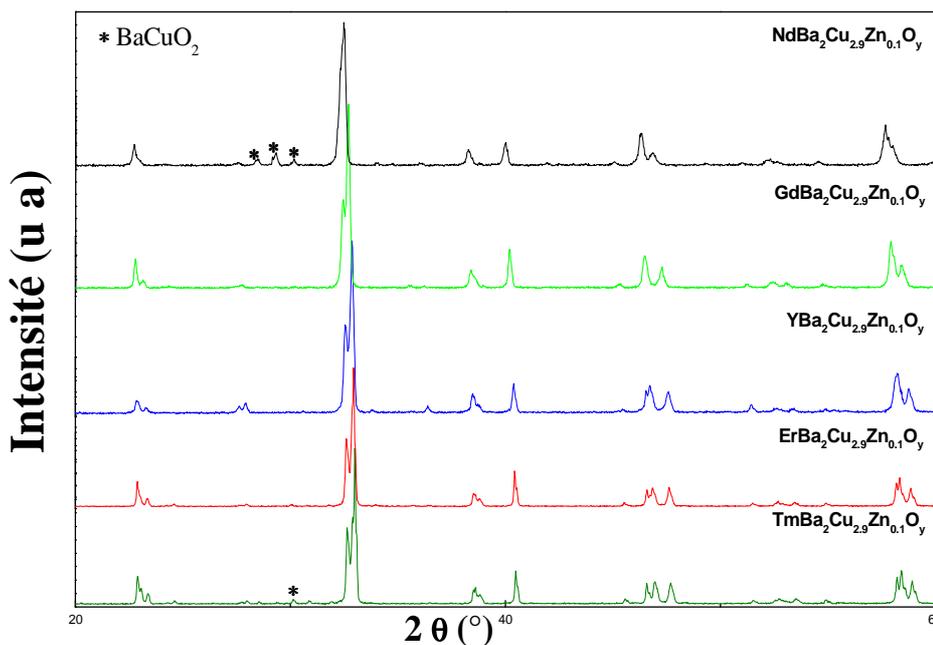
Figure III-2 : Micrographie des composés R123 et  $\text{ZnR}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ .

## III-2 DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X :

### III-2-1 DIFFRACTOGRAMMES DES COMPOSÉS $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ :

Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre (DRXP) des échantillons élaborés ZnR123, sont superposés et regroupés dans la figure III-3. Ces diffractogrammes indiquent que tous les composés sont monophasés. La comparaison entre ces diffractogrammes montre la forte similitude entre eux. Ces composés possèdent une structure orthorhombique de type  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Cela est en bon accord avec d'autres travaux publiés [1-4].

Pour les composés ZnNd123 et ZnTm123, on remarque la présence des pics additionnels correspond à la phase  $\text{BaCuO}_2$  (notée 011) (Figure III-3). Les raies de cette dernière phase, sont visibles à  $2\theta \approx 28^\circ - 30^\circ$  et sont représentées par le symbole \*.



**Figure III-3 :** Diffractogrammes des composés ZnR123 en fonction de la taille de l'élément R. La phase secondaire  $\text{BaCuO}_2$  est représentée par le symbole \*.

### III-2-2 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE DES COMPOSÉS R123 AVEC LA SUBSTITUTION DE Zn :

Chaque figure de la série des figures III-4, III-5, III-6, III-7, et III-8, représente le diagramme de diffraction de rayon X d'un composé de référence avec le composé dopé par

une concentration  $x$  de Zn égale à 0,1. Les diffractogrammes des composés de référence R123, indiquent que ces composés sont monophasés. La comparaison entre ces diffractogrammes montre la forte similitude entre eux.

Ces composés possèdent une structure orthorhombique de type  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Dans ces diffractogrammes, on remarque l'apparition de la plupart des principaux pics de phase Y123. Cette phase est caractérisée par la présence des pics à  $2\theta=22,9-32,5-32,8-40,08-46,5-46,8-58,3-58,8^\circ$ [5].

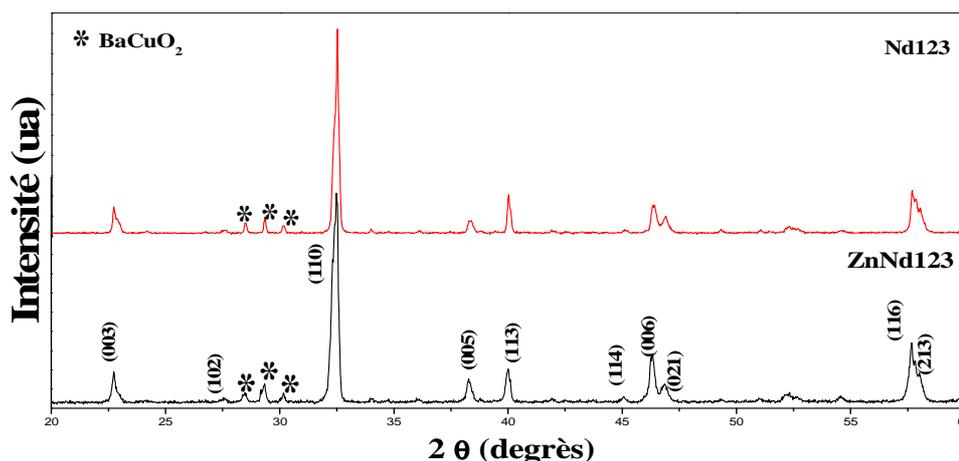


Figure III-4 : Diffractogrammes de rayon X de Nd123 et  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ .

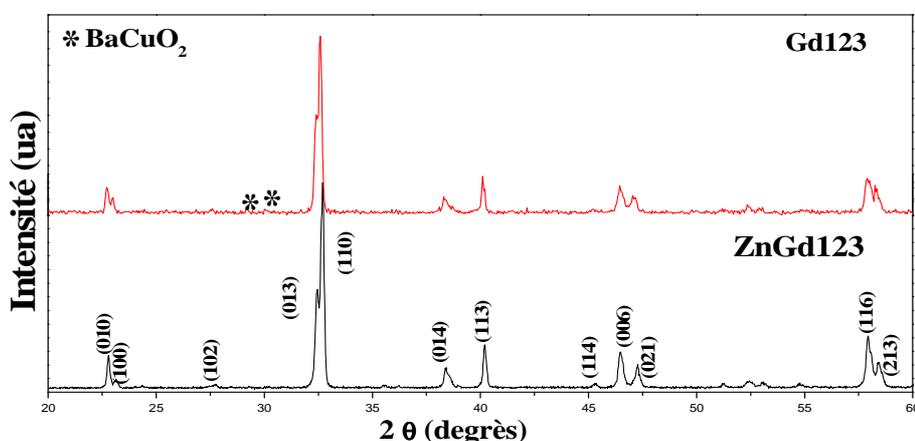


Figure III-5 : Diffractogrammes de rayon X de Gd123 et  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ .

Nous remarquons la présence de la phase secondaire  $\text{BaCuO}_2$  (011) dans les composés Nd123, Gd123, et Tm123 avec une concentration considérable pour le composé Nd123 (figure III-4) et une quantité moyenne pour Tm123 (figure III-8) et des traces pour le composé Gd123 (figure III-5). Cette phase disparaît avec la substitution du Zn dans le composé Gd123 (figure III-5). De plus, sa concentration diminue avec la substitution du Zn pour le composé

Tm123 (figure III-8). Cependant, pour le composé Nd123, la quantité de phase (011) augmente avec la substitution du Zn (figure III-4).

Nous ne trouvons aucune trace de ZnO, ni aucun autre composé apparenté à cet élément. Par conséquent, on peut conclure que ZnO a entièrement réagi, permettant ainsi l'incorporation totale du zinc dans cette phase.

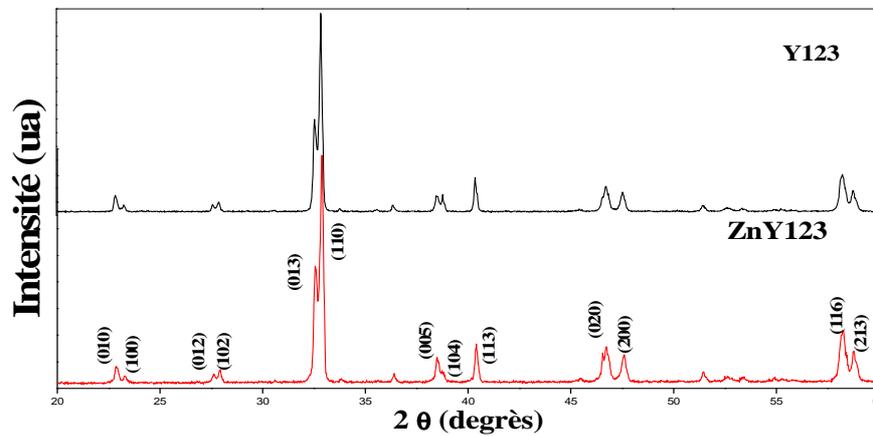


Figure III-6 : Diffractogrammes de rayon X de Y123 et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ .

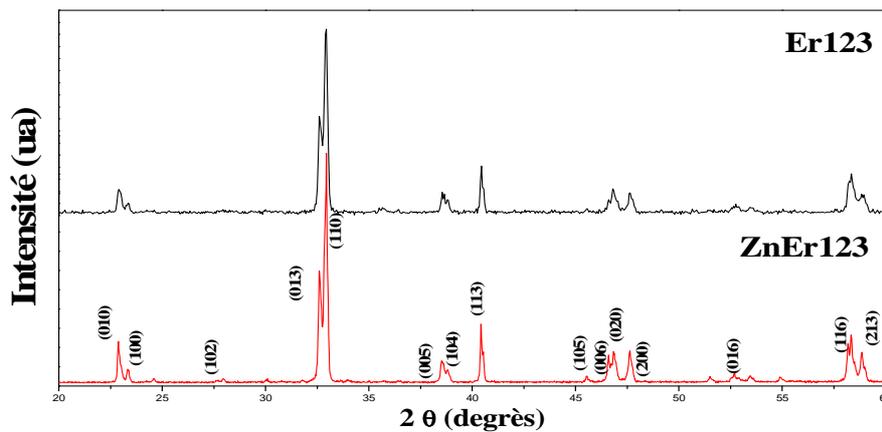
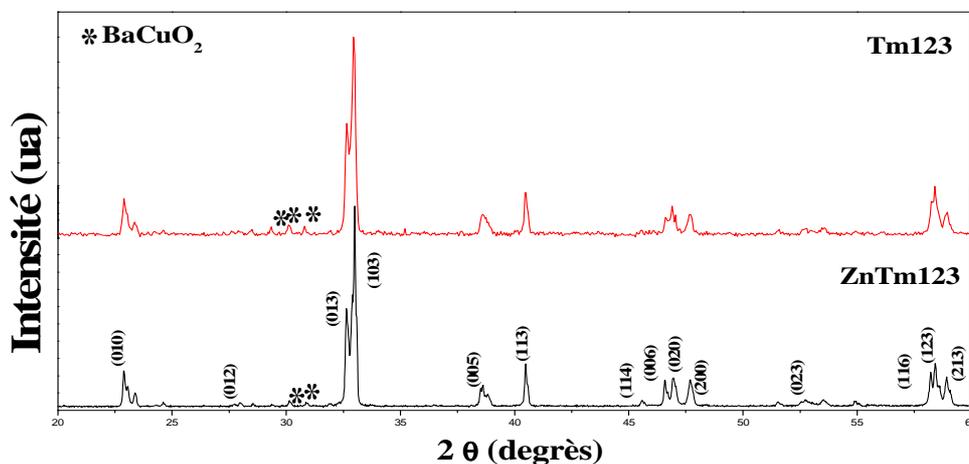


Figure III-7 : Diffractogrammes de rayon X de Er123 et  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ .



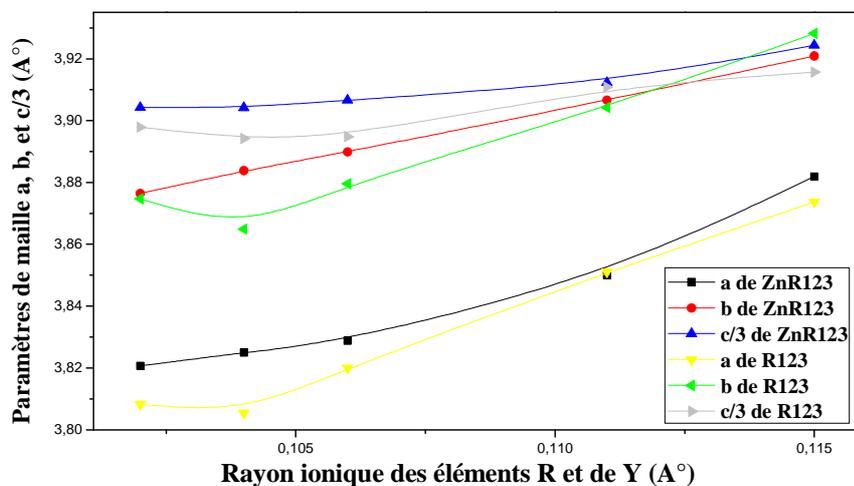
**Figure III-8 :** Diffractogrammes de rayon X de Tm123 et TmBa<sub>2</sub>Cu<sub>2,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>7-δ</sub>.

### III-3 PARAMÈTRES DE MAILLE :

Les paramètres de maille du système RBa<sub>2</sub>Cu<sub>2,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>y</sub> (R=Y, Nd, Gd, Er et Tm), sont calculés par le logiciel DicVol. Ces paramètres sont affinés pour la première fois par le logiciel Cellref V3. En plus, nous avons fait un affinement par la méthode de Le Bail pour raffiner les paramètres de maille et déterminer les paramètres instrumentaux. L'affinement de ces paramètres est fait dans le réseau orthorhombique de groupe d'espace Pmmm.

Notons bien que les paramètres de maille (a, b, c) et le volume V de la maille élémentaire des composés R123 et ZnR123, augmentent avec l'augmentation du rayon ionique de R (figure III-9 et figure III-10 respectivement). Cette augmentation est liée à l'effet de taille ionique qui résulte de la variation du rayon ionique de l'élément R dans la structure. Nous observons que les paramètres de maille (a, b, c) augmentent légèrement avec la substitution du Zn.

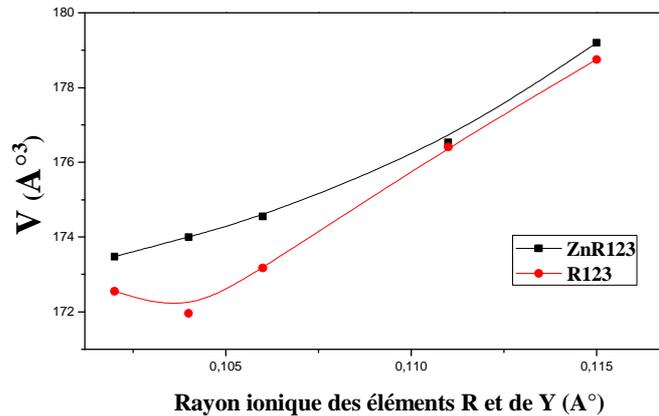
L'élargissement du paramètre c, est lié à la diminution légère du taux d'oxygène par l'incorporation du Zn parce que nos échantillons de référence R123 sont élaborés en même temps que les échantillons ZnR123 avec les mêmes conditions de synthèse. Cette diminution du taux d'oxygène est rapportée par Lanckbeen et al. [3] pour le système YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, avec une valeur du taux d'oxygène de 6,93 pour le composé pur jusqu'à 6,89 pour le composé avec une concentration de Zn égale à 0,06. Cette légère diminution est aussi rapportée par Mary et al. [6] dans le système NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> avec une valeur du taux d'oxygène entre 6,88 et 6,85 pour le composé Nd123 et NdZn123 (x=0,1) respectivement.



**Figure III-9:** Paramètres de maille a, b et c des composé R123 et ZnR123.

L'augmentation du volume de la maille élémentaire, peut être expliquée par le rayon ionique de  $Zn^{2+}$  qui est légèrement supérieur à celui de  $Cu^{2+}$  ( $Cu^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$ ,  $Zn^{2+} = 0,68 \text{ \AA}$ ) [2,6].

Les paramètres de maille des composés ZnR123 et R123 sont en bon accord avec ceux cités dans la littérature [4, 7-14].

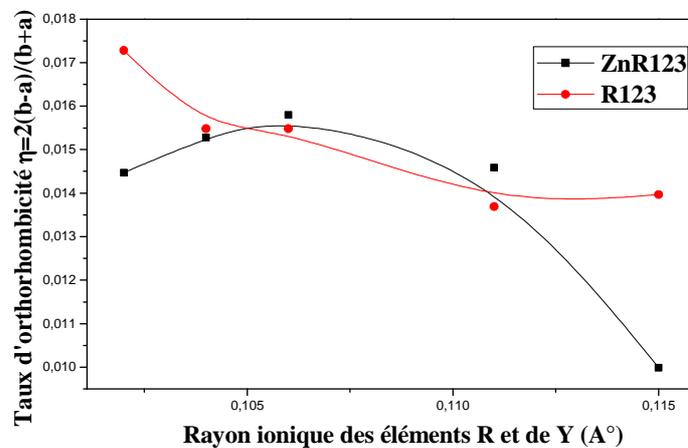


**Figure III-10:** Volume de la maille élémentaire.

Le changement relatif au paramètre cristallin a par rapport à b définit le taux d'orthorhombicité  $\eta$  donné par la formule suivante :

$$\eta = 2(b - a) / (b + a) \dots\dots\dots(III-1)$$

Ce taux d'orthorhombicité augmente puis diminue avec l'augmentation du rayon ionique (Figure III-11). Cette variation est en désaccord avec sa variation dans les composés de référence R123 où il diminue avec l'augmentation du rayon ionique.



**Figure III-11 :** Le taux d'orthorhombicité.

La variation de ce paramètre peut se voir aussi sur les diffractogrammes à partir de la position des raies (020) et (200) des échantillons (figure III-12). La diminution de la distance entre ces deux raies en fonction du rayon de R confirme la réduction de ce taux d'orthorhombicité.

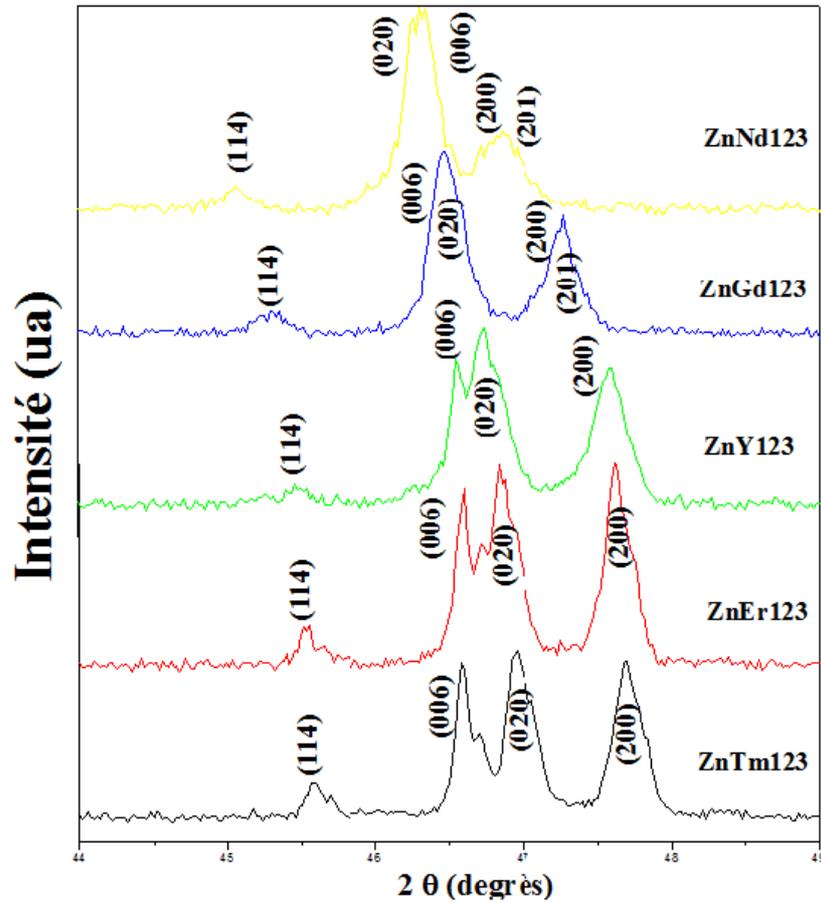


Figure III-12 : Variations de la distance entre les raies (020) et (200).

### III-4 STRUCTURE CRISTALLINE :

L'affinement de la structure cristalline est réalisé avec le modèle de la structure du composé supraconducteur Y123 [5]. La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace Pmmm. Cet affinement conduit à un acceptable accord entre les différences  $Y_{obs} - Y_{cal}$  ainsi que les facteurs de reliabilité convenables (Tableau III-1). Les paramètres d'agitation thermique isotropes  $B_{iso}$  correspondent au site d'oxygène, ont été fixés d'une manière identique.

**Tableau III-1** : Facteurs de reliabilité de l'affinement de nos composés.

	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	$R_B$	$R_F$
ZNd123	33,2	27,4	1,57	9,339	7,556
ZGd123	28,4	23,6	1,41	6,842	8,298
ZY123	27,2	28,9	7,015	7,557	7,457
ZEr123	26,7	23,0	1,98	6,881	6,956
ZTm	28,0	23,7	2,062	8,105	8,899

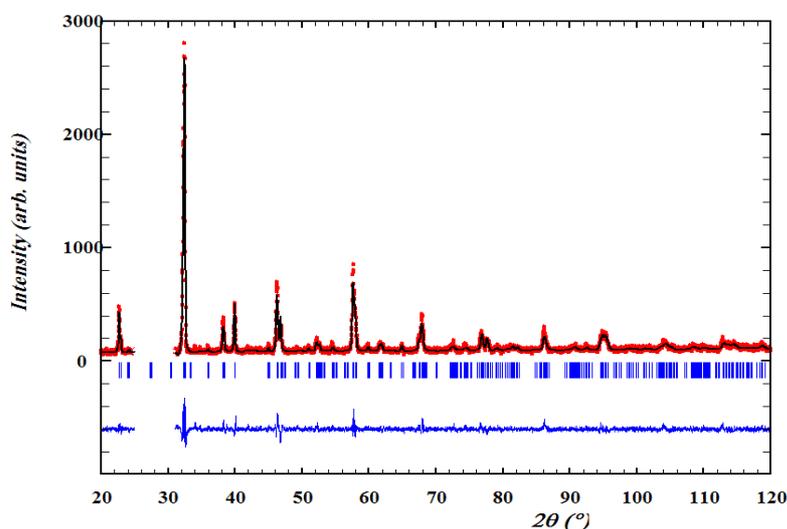
L'ensemble des valeurs affinées des différents paramètres structuraux (position atomique, taux d'occupation, coefficient d'agitation thermique) pour l'ensemble de la série ZnR123 (R=Nd, Gd, Y, Er et Tm) est consigné dans les tableaux III-2, III-3, III-4, III-5 et III-6. Les figures III-13, III-14, III-15, III-16 et III-17 représentent les diffractogrammes expérimentaux et calculés, ainsi que la fonction différence de la série de nos composés étudiés, issus par la méthode de Rietveld.

**Tableau III-2** : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnNd123.

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
		X	y	Z		
Nd	2t	0,5	0,5	0,5	1	0,12(15)
Ba	2t	0,5	0,5	0,1877(3)	1	0,28(11)
Cu1	1a	0	0	0	1	1,3(4)
Cu2	2q	0	0	0,3497(8)	1,016(24)	0,1(15)
Zn	2q	0	0	0,3497(8)	0,040(24)	0,1(15)
O1	2q	0	0	0,158(4)	1	0,4
O2	2r	0	0,5	0,38(2)	1	0,4
O3	2s	0,5	0	0,35(2)	1	0,4
O4	1 <sup>e</sup>	0	0,5	0	1,120(640)	0,4
O5	1b	0,5	0	0	0,160(560)	0,4

On va pas discuter l'occupation des atomes d'oxygène à cause de l'énergie de dispersion faible de l'atome d'oxygène. Cependant, selon l'étude de Liyanawaduge *et al.* [15],

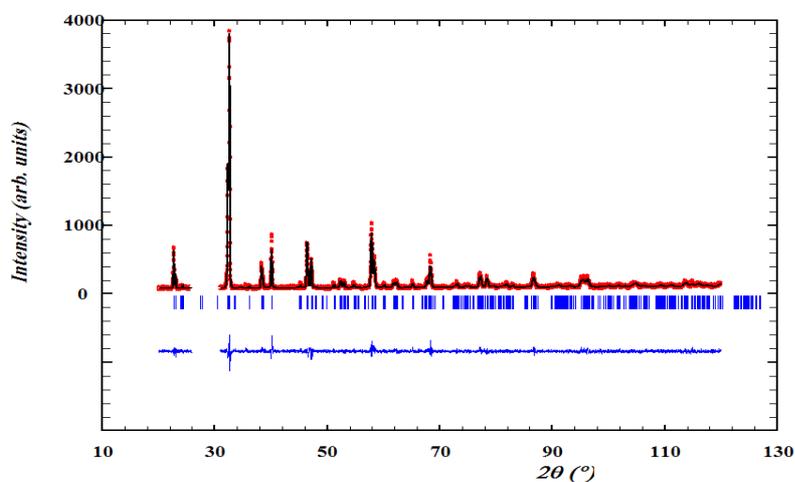
on peut conclure que nos échantillons synthétisés sous air, sont déficitaires en oxygène. De plus, la teneur en oxygène de nos échantillons est constante pour toute la série des composés étudiés parce qu'ils sont synthétisés dans les mêmes conditions.



**Figure III-13** : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau III-3** : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé  $\text{ZnGd}123$ .

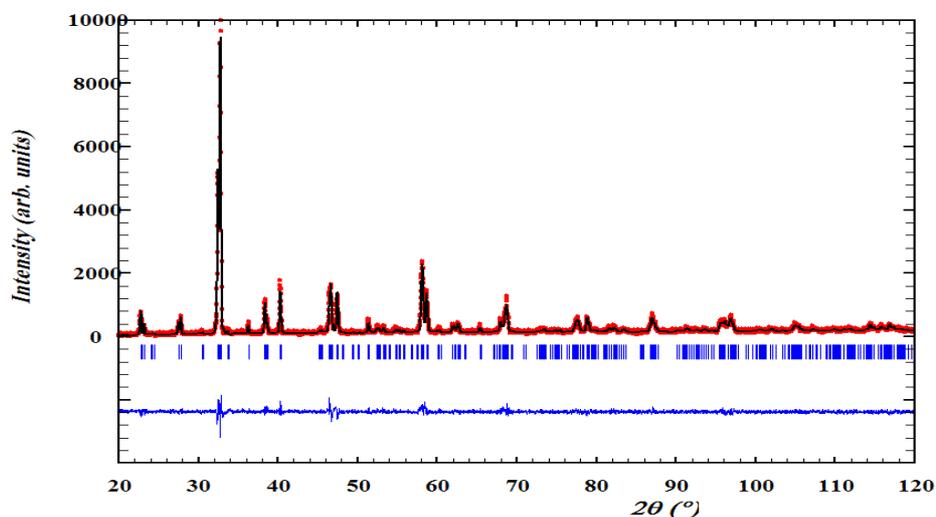
Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		X	y	z		
Gd	2t	0,5	0,5	0,5	1	0,61(6)
Ba	2t	0,5	0,5	0,18640(20)	1	0,21(5)
Cu1	1a	0	0	0	1	0,7(2)
Cu2	2q	0	0	0,3544(6)	0,996(20)	0,59(16)
Zn	2q	0	0	0,3544(6)	0,040(20)	0,59(16)
O1	2q	0	0	0,157(2)	1	0,4
O2	2r	0	0,5	0,371(2)	1	0,4
O3	2s	0,5	0	0,3791(19)	1	0,4
O4	1 <sup>e</sup>	0	0,5	0	0,880(400)	0,4
O5	1b	0,5	0	0	0,080(400)	0,4



**Figure III-14** : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau III-4** : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnY123.

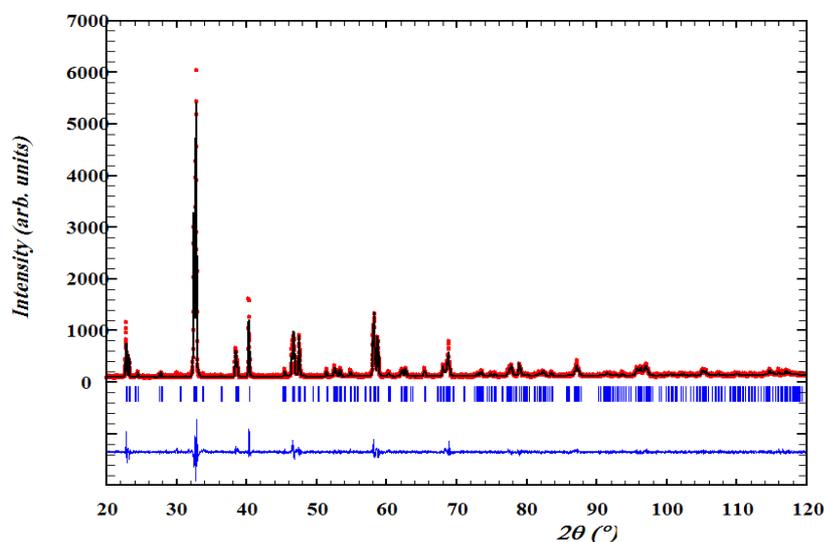
Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		X	y	z		
Y	2t	0,5	0,5	0,5	1	0,39(14)
Ba	2t	0,5	0,5	0,18660(20)	1	0,59(6)
Cu1	1a	0	0	0	1	0,4(2)
Cu2	2q	0	0	0,3560(5)	0,996(20)	0,47(16)
Zn	2q	0	0	0,3560(5)	0,040(20)	0,47(16)
O1	2q	0	0	0,155(2)	1	0,4
O2	2r	0	0,5	0,3723(19)	1	0,4
O3	2s	0,5	0	0,3790(17)	1	0,4
O4	1 <sup>c</sup>	0	0,5	0	0,880(400)	0,4
O5	1b	0,5	0	0	0,080(400)	0,4



**Figure III-15 :** Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau III-5 :** Paramètres structuraux déduits de l’affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnEr123.

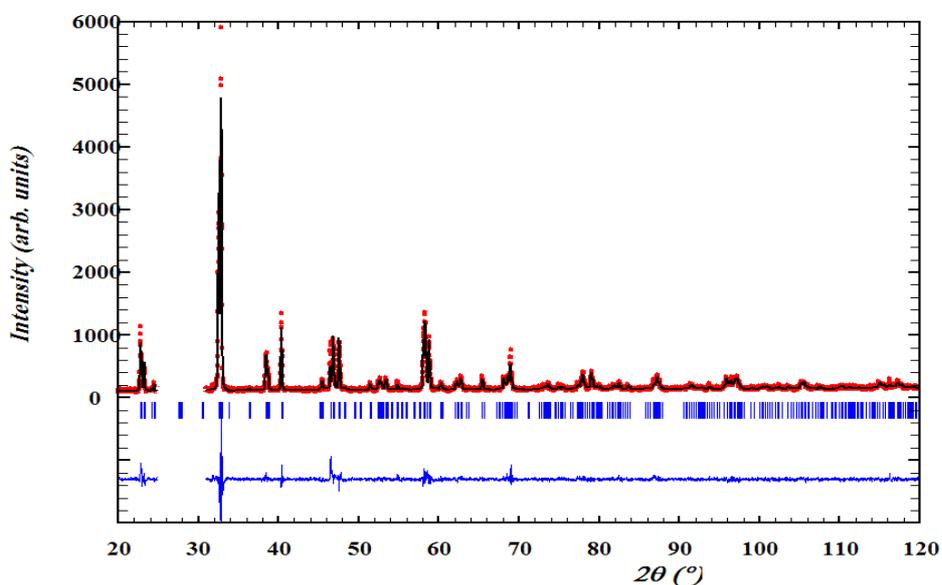
Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d’occupation	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
		X	y	z		
Er	2t	0,5	0,5	0,5	1	0,44(10)
Ba	2t	0,5	0,5	0,18695(19)	1	0,39(7)
Cu1	1a	0	0	0	1	1,1(2)
Cu2	2q	0	0	0,3591(6)	0,964(16)	0,37(15)
Zn	2q	0	0	0,3591(6)	0,028(16)	0,37(15)
O1	2q	0	0	0,161(2)	1	0,4
O2	2r	0	0,5	0,3721(17)	1	0,4
O3	2s	0,5	0	0,3827(16)	1	0,4
O4	1 <sup>e</sup>	0	0,5	0	0,800(400)	0,4
O5	1b	0,5	0	0	0,160(320)	0,4



**Figure III-16 :** Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau III-6 :** Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé ZnTm123.

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		X	y	z		
Tm	2t	0,5	0,5	0,5	1	0,48(9)
Ba	2t	0,5	0,5	0,18812(18)	1	0,36(6)
Cu1	1a	0	0	0	1	0,47(16)
Cu2	2q	0	0	0,3614(5)	0,954(16)	0,45(24)
Zn	2q	0	0	0,3614(6)	0,034(16)	0,45(24)
O1	2q	0	0	0,163(2)	1	0,4
O2	2r	0	0,5	0,3918(15)	1	0,4
O3	2s	0,5	0	0,3945(15)	1	0,4
O4	1 <sup>e</sup>	0	0,5	0	0,685(400)	0,4
O5	1b	0,5	0	0	0,061(320)	0,4



**Figure III-17 :** Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

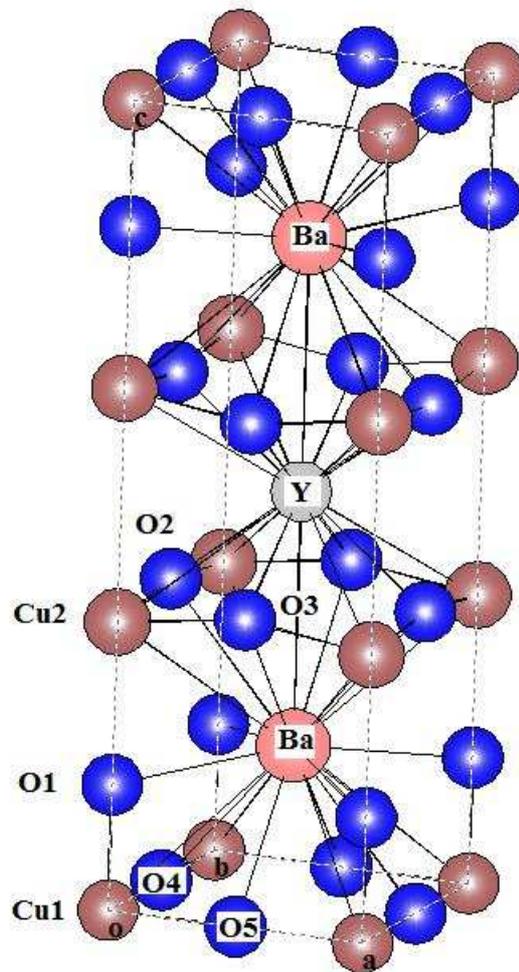
### III-6 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE :

La maille élémentaire des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_7$ , peut être décrite schématiquement par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe  $c$  (figure III-18) :

- une couche Cu1-O4 qui présente deux lacunes d'oxygène par rapport à la pérovskite de départ. L'atome Cu1 possède une coordinence 4, plan carré et forme des chaînes Cu1O le long de l'axe  $b$  de la maille.
- une couche Ba-O1.
- un plan de composition fixe CuO2 où le cuivre Cu2 est en coordinence 5.
- une couche R qui possède 4 lacunes en oxygène.

La suite de la maille est symétrique par rapport à cette couche d'ions R.

En résumé, on peut décrire cette structure orthorhombique comme un plan carré  $\text{CuO}_4$  séparant des pyramides  $\text{CuO}_5$  qui sont reliées entre eux par des plans de R.



**Figure III-18** : Visualisation de la structure cristalline des composés ZnR123.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Mehbod, W. Biberacher, A. G. M. Jansen, P. Wyder, R. Deltour, P. H. Duvigneaud, « Influence of Zn impurities on the superconducting Y-Ba-Cu-O compound » *Phys. Rev. B*, **38**, 11813-11815 (1988).
- [2] X. Liang, T. Nakamura, H. Kawaji, M. Itoh, T. Naakamura, “Superconductivity, magnetism and oxygen nonstoichiometry of  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3$  (M=Zn and Ni)” *Physica C*, **170**, 307-314 (1990).
- [3] A. Lanckbeen, P. H. Duvigneaud, P. Diko, M. Mehbod, G. Naessen, R. Deltour, “Effect of zin and iron on the (micro-)structure and copper charge excess of the YBaCuO superconductor” *J. Mater. Sci.*, **29**, 5441-5448 (1994).
- [4] H. Shimizu, T. Kiyama, J. Arai, « Influence of Fe, Co, Ni and Zn substitution on critical temperature and structural change of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ” *Physica C*, **196**, 329-334 (1992).
- [5] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Pabe, J. J. Drajewski, W. F. Peck Jr, L. W. Rapp Jr., “Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ ” *Physica C* **165**, 419-433 (1990)
- [6] T. A. Mary, N. R. S. Kumar, U. V. Varadaraju, « Influence of Cu-site substitution on the structure and superconducting properties of the  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  (M=Fe, Co) and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  (M=Ni,Zn) systems” *Phys. Rev. B*, **48**, 16727-16736 (1993).
- [7] S. Mazumder, H. Rajagopal, A. Sequeira, J. Singh, A. K. Rajarajan, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, “Structural and superconducting behaviour of Mg- and Zn-substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ” *Phase Transition* **19**, 97-105 (1989).

- [8] A. Podlesnyak, V. Kozhevnikov, A. Mirmelstein, P. Allenspach, J. Mesot, U. Staub, A. Furrer, R. Osborn, S. M. Bennington, A. D. Taylor,  
“Neutron spectroscopic studies of crystalline electric fields in high-Tc  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  doped with Zn and Ni”  
*Physica C* **175**, 587-594 (1991).
- [9] Y. Xu, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh, Y. Zhu, S. –G. Shyu, M. Suenaga, K. W. Dennis, R. W. McCallum,  
“Substitutions for Cu in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3$  (M= Fe, Co, Al, Cr, Ni and Zn)”  
*Physica C* **169**, 205-216 (1990).
- [10] H. Zhenhui, Z. Han, S. Shifang, C. Zuyao, Z. Qirui, X. Jiansheng,  
“ Electronic State and Superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$  System”  
*Sol. Stat. Comm.*, **66**, 1215-1218 (1988).
- [11] T. A. Jamadar, A. Roy, A. K. Ghosh,  
« Suppression of critical temperature and charge localization in underdoped  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$  »  
*Physica C*, **492**, 59-63 (2013).
- [12] J. M. Tarascon, L. H. Green, B. G. Agle, W. R. Mckinnon, P. Barboux, G. N. Hull,  
In “Novel Superconductivity”, ed. By S. Wolf, Y. Kresin (Plenum, New York **1987**), p. 705.
- [13] B. Büchner, U. Calließ, H. D. Jostarndt, W. Schlabitz, D. Wohlleben,  
“Correlation of Spectroscopic and Superconducting properties of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  with the rare earth ionic radius”  
*Sol. Stat. Comm.*, **73**, 375-361 (1990).
- [14] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trounov,  
“A systematic low-temperature neutron diffraction study of the  $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (R=yttrium and rare earths; x=6 and 7) compounds”  
*J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 7963-7976 (1994).
- [15] N. P. Liyanawaduge, S. K. Singh, A. Kumar, V. P. S. Awana, H. Kishan,  
“Superconducting and magnetic properties of Zn-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”  
*J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1599-1605 (2010).

# CHAPITRE –IV-

## LE SYSTEME $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_y$ : ÉTUDE STRUCTURALE ET MORHOLOGIQUE

*« Il ne s'agit pas seulement de faire ce qu'il faut, il faut aussi le faire au bon moment. »*

*Mackenzie King*

### PLAN DU CHAPITRE

---

IV-1 Analyse de la microstructure par MEB

IV-2 Analyse de la composition par EDS

IV-3 Diffractogrammes des rayons X

IV-4 Paramètres de maille

IV-5 Structure cristalline

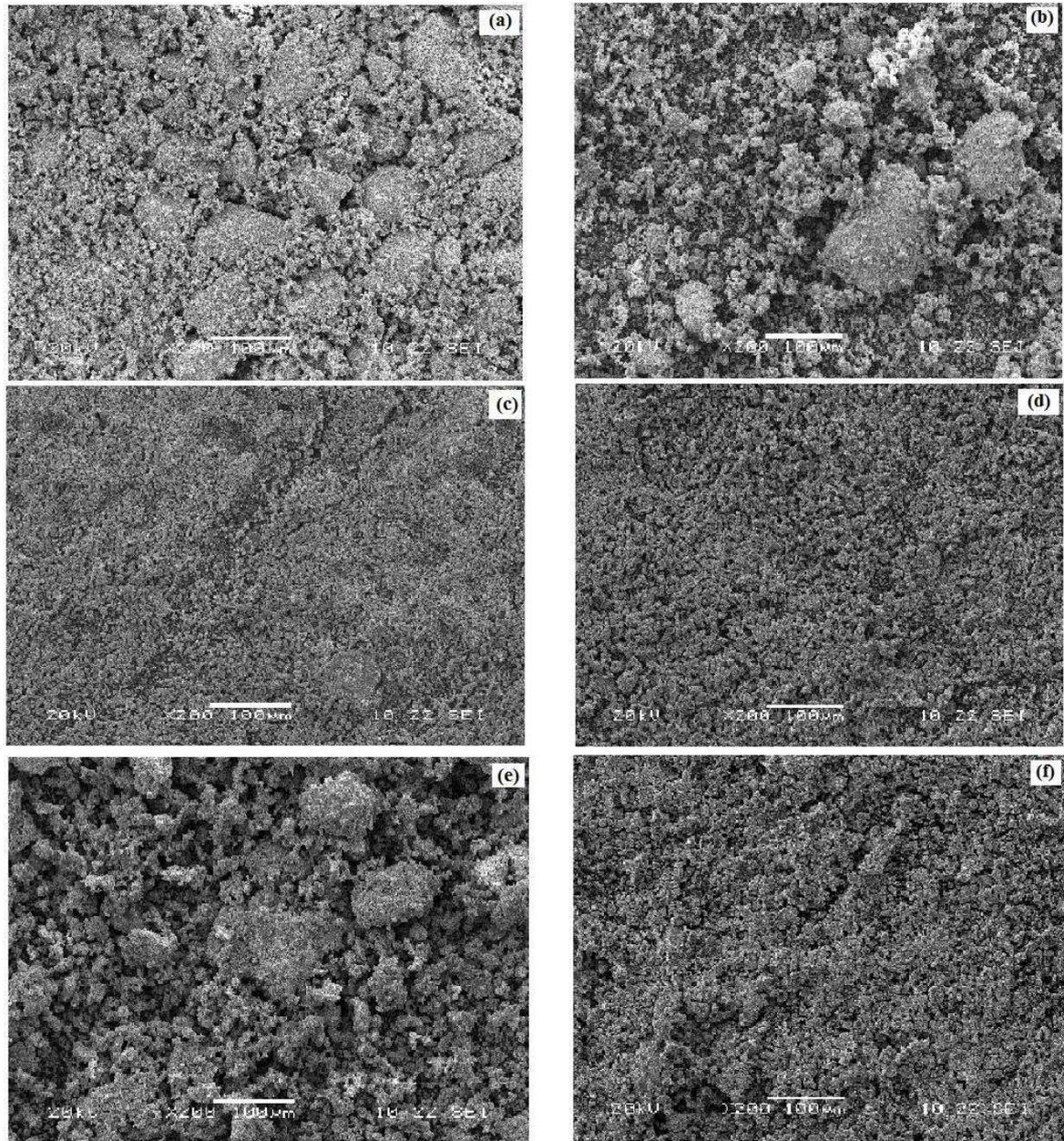
---

Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus sur les échantillons  $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_y$  (noté CoR1212). Dans un premier temps, l'évolution de la microstructure, sera suivie de la microscopie électronique à balayage couplé à des analyses EDS. Ces caractérisations seront complétées par une étude de la structure cristalline au moyen de la diffraction de rayons X.

### IV-1 ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE :

Sur la figure IV-1 sont représentées des images de la microscopie électronique à balayage réalisées sur les composés CoR1212 étudiés pendant cette thèse. On remarque que la taille des grains, est homogène pour les échantillons CoGd, CoY et CoTm. Pour le reste des échantillons, on observe la présence des agrégats. Cette observation est la même remarquée pour la série des échantillons ZnR123 (figure III-1). D'un autre côté, ces agrégats n' existent

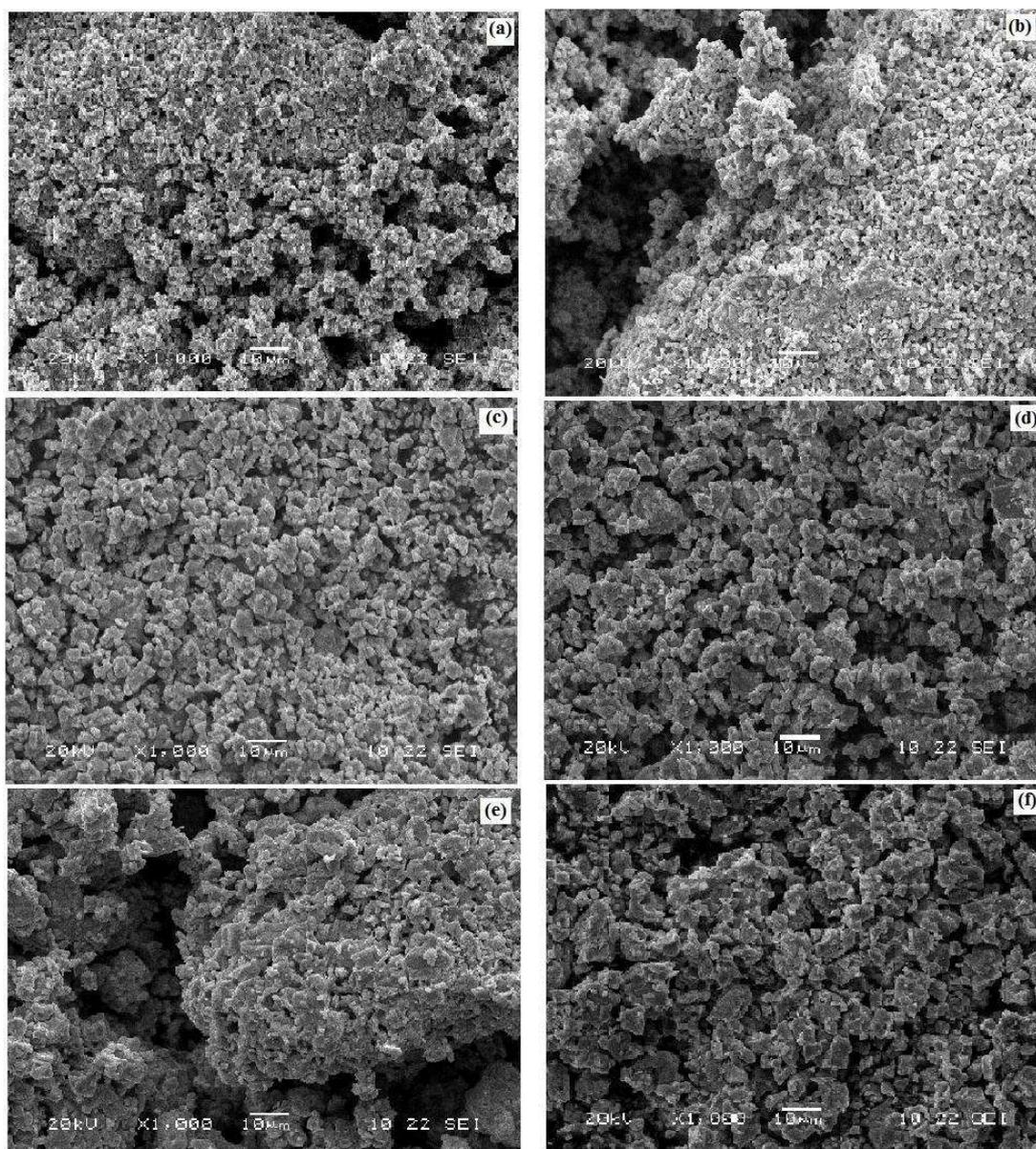
pas dans les composés de référence R123 (figure III-2). On peut expliquer cela par la réponse de la structure à la substitution du cuivre et la particularité de chaque ion de terre rare vers cette incorporation.



**Figure IV-1** : Images de microscopie électronique à balayage des composés  $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{7-\delta}$  où  $\text{R}=\text{Nd}$ (a),  $\text{Sm}$ (b),  $\text{Gd}$ (c),  $\text{Y}$ (d),  $\text{Er}$ (e),  $\text{Tm}$ (f). La ligne blanche représente l'échelle, et sa valeur est de  $100\mu\text{m}$ .

Pour plus de détails sur la forme et la taille des grains, nous avons fait d'autres images MEB avec un autre agrandissement (X1000). On se concentre sur les grains et sur un agrégat en même temps (Figure IV-2). On observe que la taille des grains est inférieure à  $10\mu\text{m}$  et

cette taille augmente avec la diminution du rayon ionique. De plus, tous les échantillons présentent des grains avec des formes similaires.



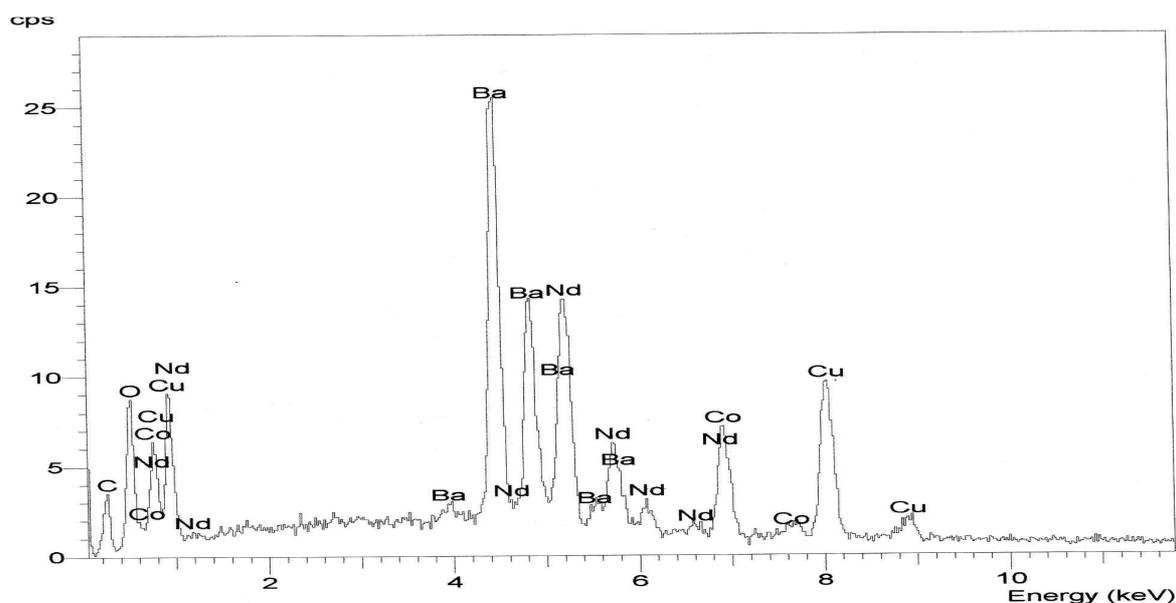
**Figure IV-2 :** Images de microscopie électronique à balayage des composés  $\text{CoBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{7-\delta}$  où  $\text{R}=\text{Nd}$ (a),  $\text{Sm}$ (b),  $\text{Gd}$ (c),  $\text{Y}$ (d),  $\text{Er}$ (e),  $\text{Tm}$ (f). La ligne blanche représente l'échelle, et sa valeur est de  $10\mu\text{m}$ .

## IV-2 ANALYSE DES ÉCHANTILLONS PAR EDS :

L'incorporation du cobalt dans les grains des échantillons, a été confirmée par la technique d'analyse dispersive (EDS) couplée au microscope électronique à balayage.

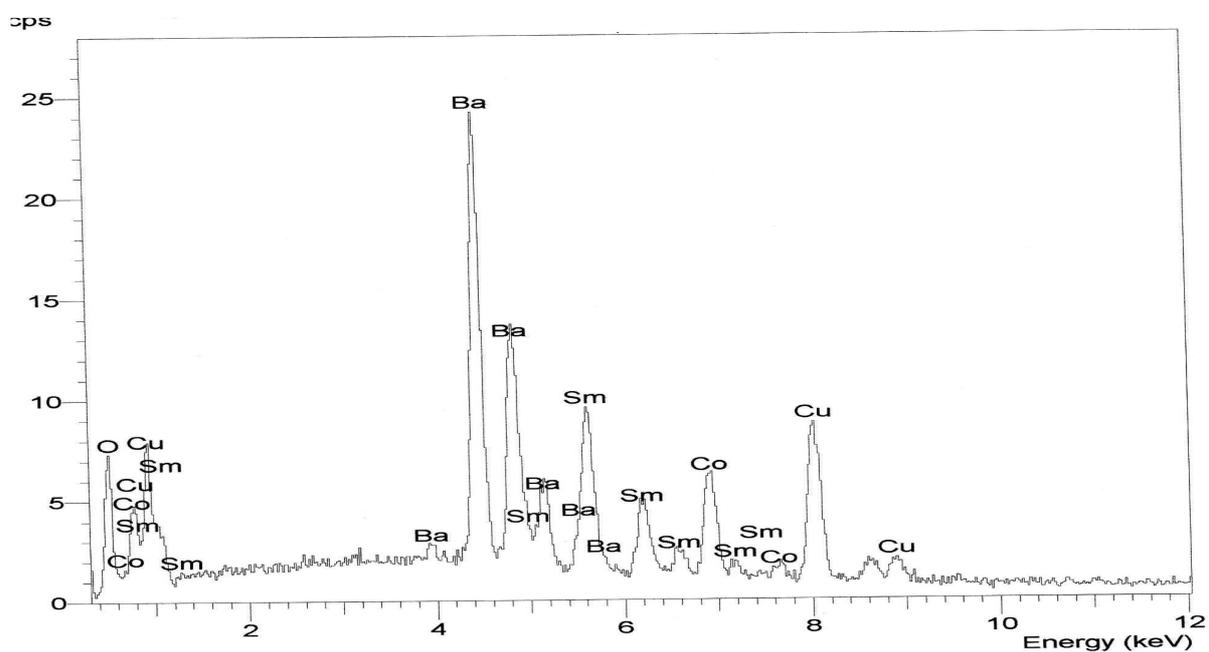
**Tableau IV-I :** Concentrations atomiques et massiques en pourcentage des différents éléments de la phase CoR1212.

		R	Ba	Cu	Co	O
R=Nd	A%	7.11	16.29	16.84	7.98	51.78
	W%	18.21	39.72	19.00	8.36	14.71
R=Sm	A%	7.31	16.34	16.47	8.06	51.83
	W%	19.30	39.42	18.38	8.34	14.56
R=Gd	A%	8.16	15.92	16.37	7.51	52.04
	W%	22.18	37.79	17.98	7.65	14.39
R=Y	A%	5.55	16.63	17.69	8.74	51.39
	W%	9.42	43.60	21.46	9.83	15.69
R=Er	A%	8.22	15.88	15.78	8.07	52.05
	W%	23.43	37.17	17.09	8.11	14.20
R=Tm	A%	7.91	15.69	15.83	8.59	51.98
	W%	22.91	36.93	17.24	8.67	14.25

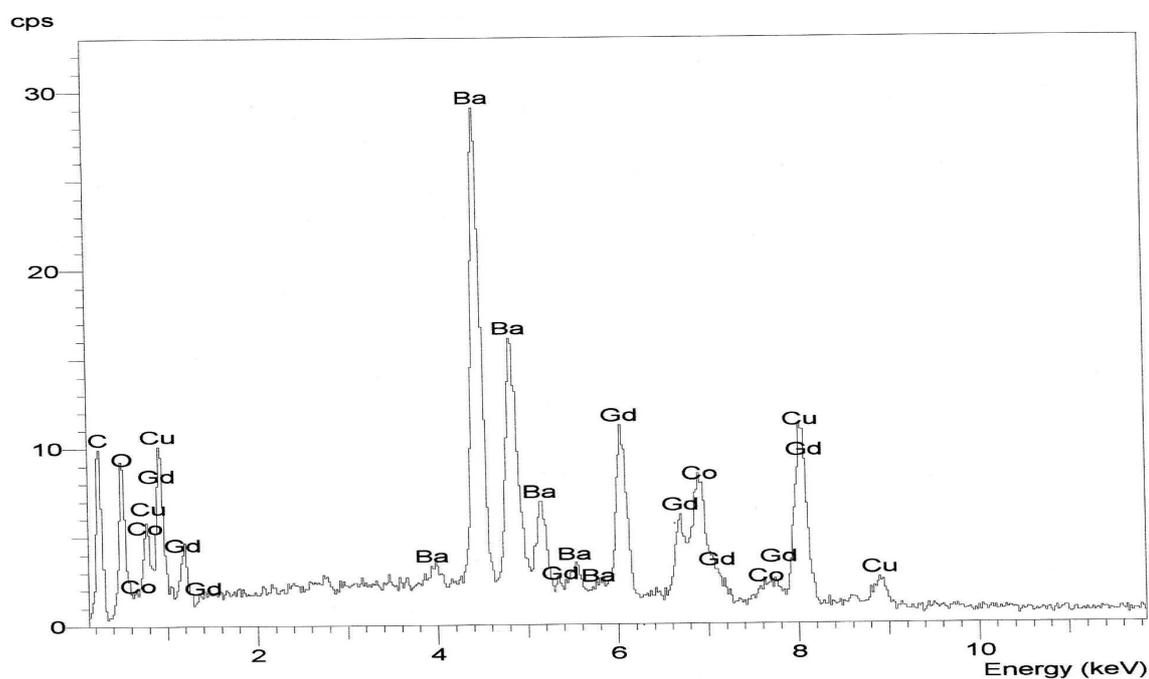


**Figure IV-3 :** Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoNd1212.

Les spectres obtenus, ne présentent que des pics d'éléments contenus dans l'échantillon (i. e. yttrium, baryum, cuivre, cobalt et oxygène) et non dans l'appareillage, comme par exemple du fer ou du carbone.



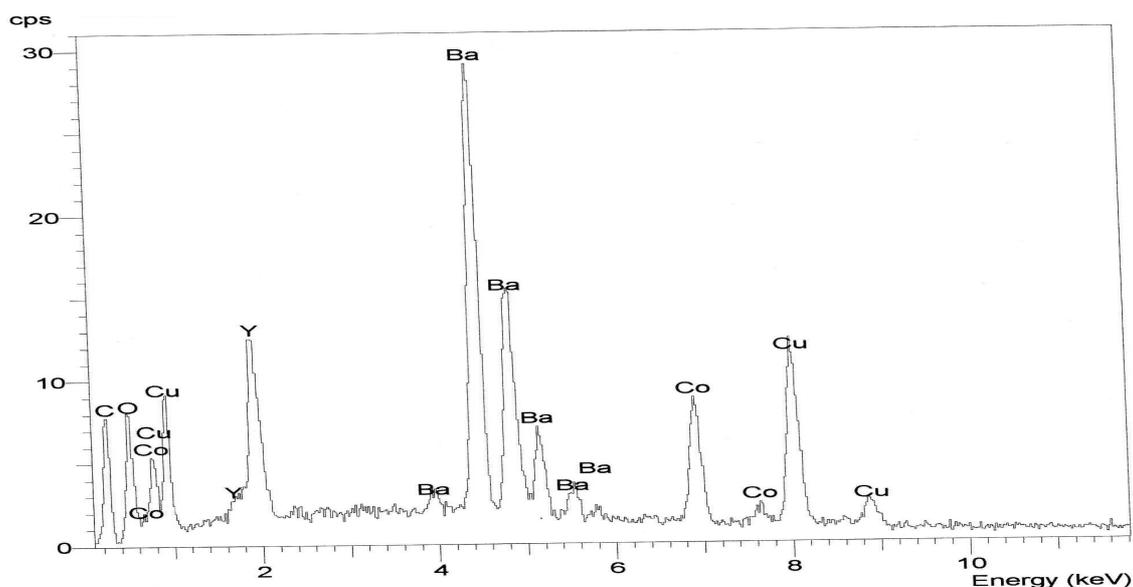
**Figure IV-4 :** Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoSm1212.



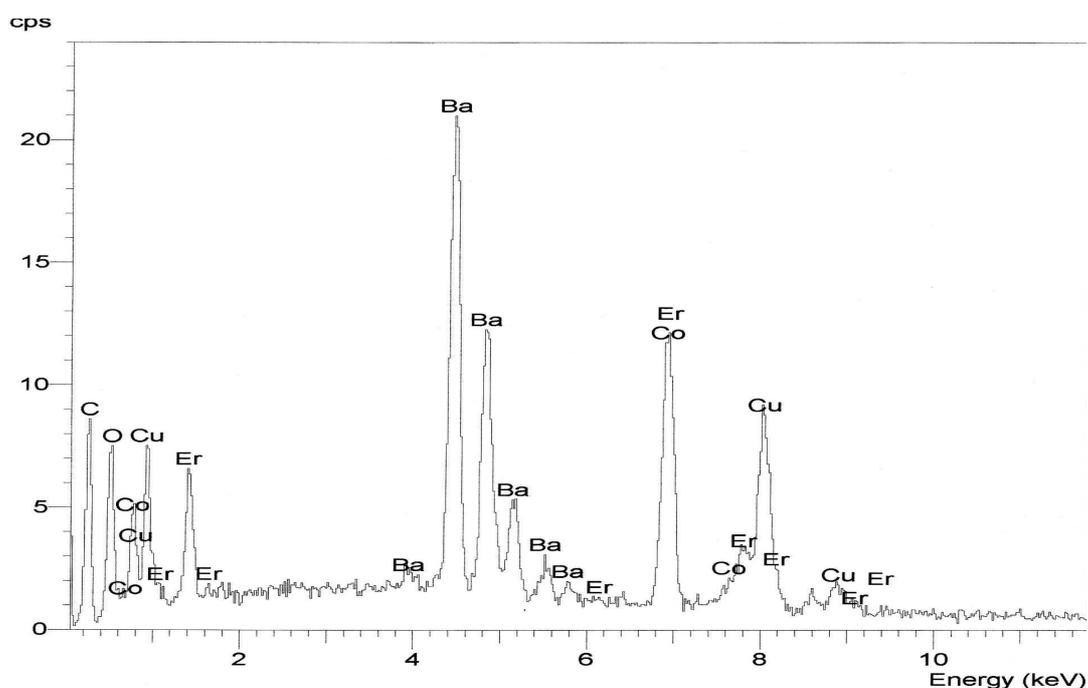
**Figure IV-5 :** Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoGd1212.

Les résultats d'analyse EDS montrent une distribution homogène des cations et confirment la stoechiométrie 1 :2 :1 :2 des éléments Co :Ba :R :Cu (Tableau IV-1). Il est à

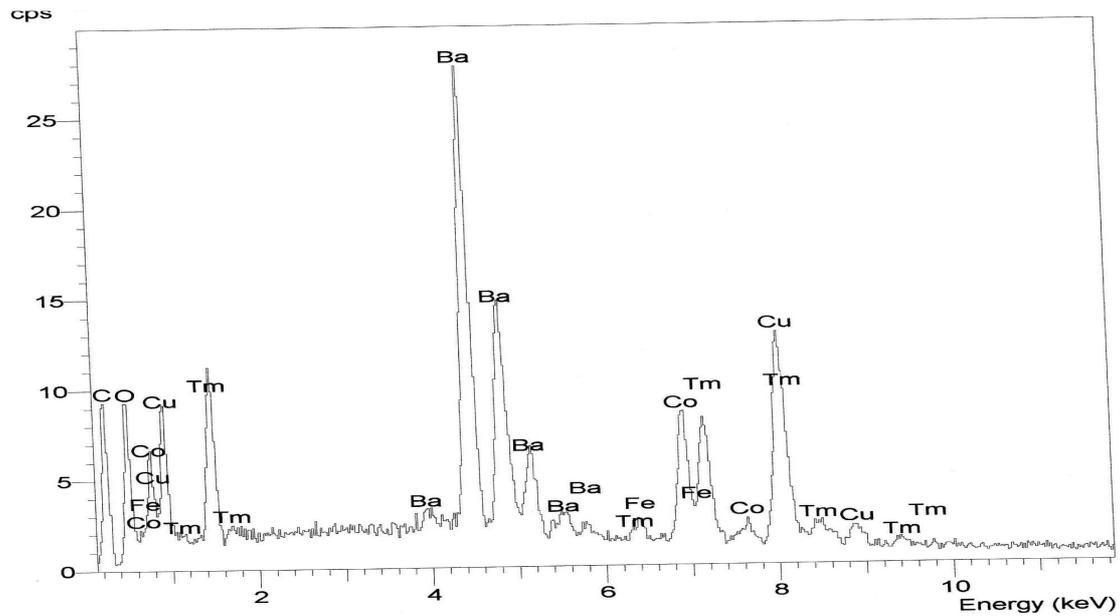
noter que la technique EDS n'est pas destinée à estimer la concentration d'oxygène. Les figures IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-7 et IV-8 montrent les spectres EDS enregistrés sur un grain de chaque échantillon de nos composés CoR1212. L'analyse par cette technique montre que tous les éléments « R, Co, Ba, Cu et O », sont présent dans la poudre. De plus, l'analyse des pourcentages, atomiques montre : l'absence d'impuretés dans les phases étudiées, l'homogénéité des matériaux ainsi que la conformité de la composition analysée avec celle de départ.



**Figure IV-6 :** Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoY1212.



**Figure IV-7 :** Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoEr1212.

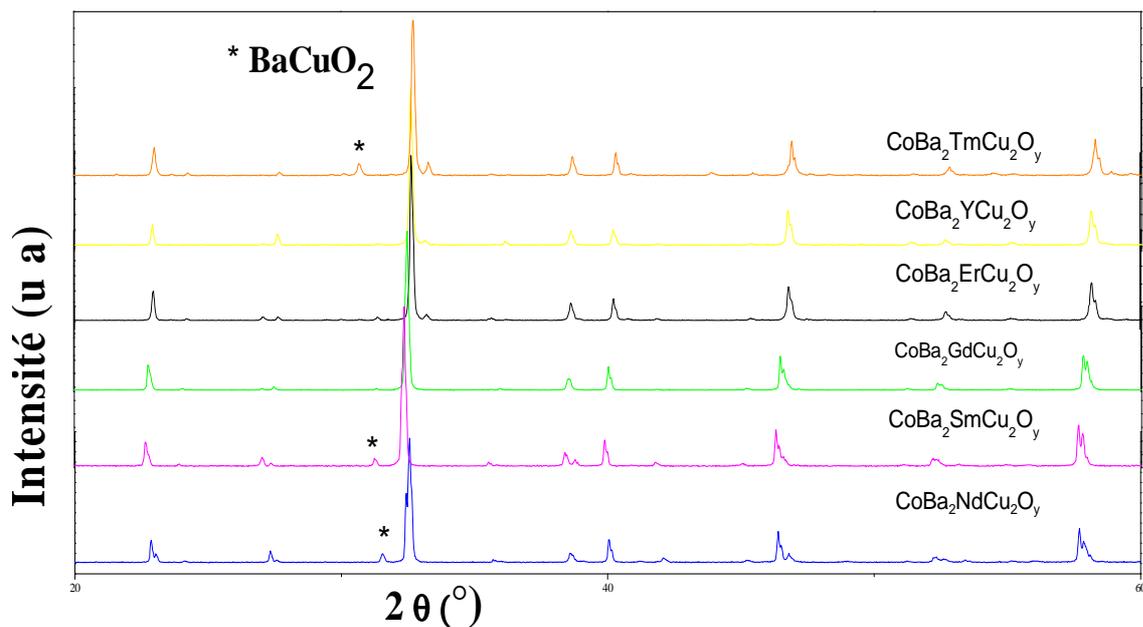


**Figure IV-8 :** Spectre de l'analyse EDS pour le composé CoEr1212.

### IV-3 DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X :

Les diffractogrammes des composés CoR1212, indiquent que tous les composés sont monophasés. La comparaison entre ces diffractogrammes montre la forte similitude entre eux (figure IV-9). Ces composés possèdent une structure tétragonale (quadratique) de type  $YBa_2Cu_3O_6$ . Pour les composés CoNd1212, CoSm1212 et CoTm1212, on remarque la présence des pics additionnels correspond à la phase  $BaCuO_2$  (notée 011) (Figure IV-9).

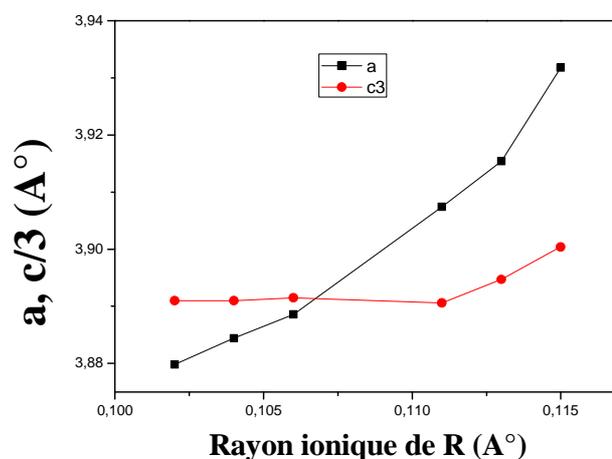
Pour le composé CoNd1212, plusieurs groupes dans la littérature ont rapporté que sa structure est orthorhombique [1-2]. Ils ont cité que la structure devient tétragonale avec la diminution du taux d'oxygène qui est en contradiction avec nos résultats.



**Figure IV-9 :** Evolution des diffractogrammes des composés CoR123 en fonction de la taille de l'élément R.

#### IV-4 PARAMÈTRES DE MAILLE :

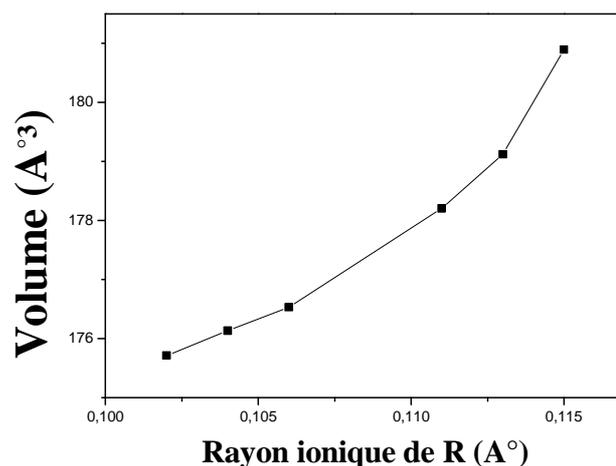
Les paramètres de maille du système  $\text{RBa}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_y$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$  et  $\text{Tm}$ ) sont déterminés par l'affinement de Rietveld. Notons bien que le paramètre  $a$  augmente avec l'augmentation du rayon ionique de R (Figure IV-10). Alors que le paramètre  $c$  reste constant jusqu'à  $\text{R}=\text{Gd}$  et augmente au-delà de cet ion.



**Figure IV-10:** Évolution des paramètres de maille avec le rayon ionique.

Les paramètres de maille des composés CoR1212 sont en bon accord avec ceux cités dans la littérature [1,3-10].

Le volume de la maille élémentaire montre un accroissement avec l'augmentation de la taille de l'élément R (figure IV-11). Cette augmentation est liée à l'effet de taille qui résulte de la variation du rayon ionique de l'élément R dans la structure.



**Figure IV-11 :** Evolution du volume de la maille élémentaire avec le rayon ionique.

#### IV-5 STRUCTURE CRISTALLINE :

L'affinement de la structure cristalline est réalisé avec le modèle de la structure du composé non-supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace P4/mmm. Cet affinement conduit à un acceptable accord entre les différences  $Y_{obs} - Y_{cal}$  ainsi que les facteurs de reliabilité convenables (Tableau IV-2). Les paramètres d'agitation thermique isotropes  $B_{iso}$  correspondent au site d'oxygène, ont été fixés identiques.

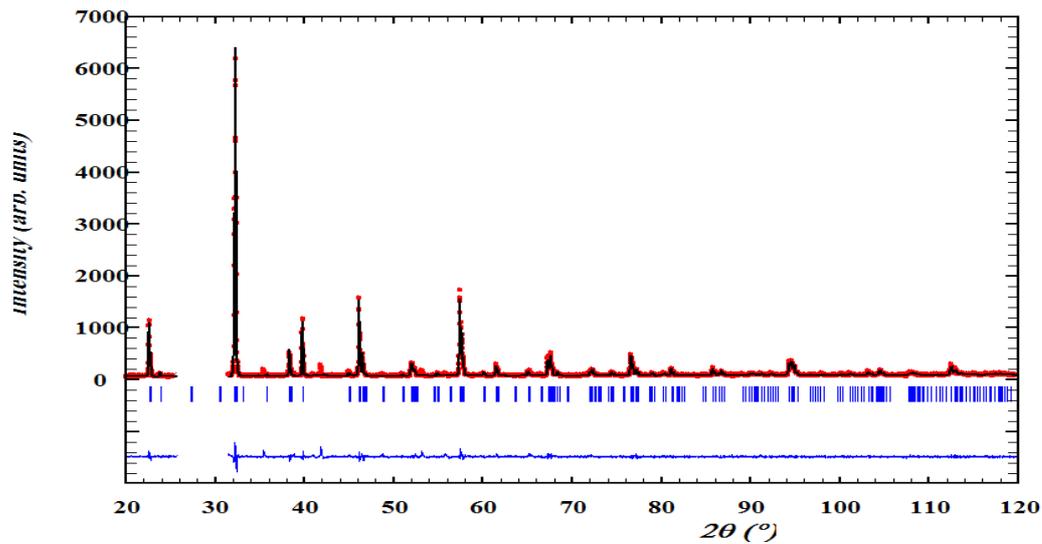
L'ensemble des valeurs affinées des différents paramètres structuraux (position atomique, taux d'occupation, coefficient d'agitation thermique) pour l'ensemble de la série CoR123 (R=Nd, Sm, Gd, Y, Er et Tm) est consigné dans les tableaux IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-7 et IV-8. Les figures IV-12, IV-13, IV-14, IV-15, IV-16 et IV-17 représentent les diffractogrammes expérimentaux et calculés, ainsi que la fonction différence de la série de nos composés étudiés, issus par la méthode de Rietveld.

On ne va pas discuter l'occupation des atomes d'oxygène à cause de l'énergie de dispersion faible de l'atome d'oxygène. De plus, la teneur en oxygène de nos échantillons est

constante pour toute la série des composés étudiés parce qu'ils sont synthétisés dans les mêmes conditions.

**Tableau IV-2** : Facteurs de reliabilité de l'affinement de nos composés.

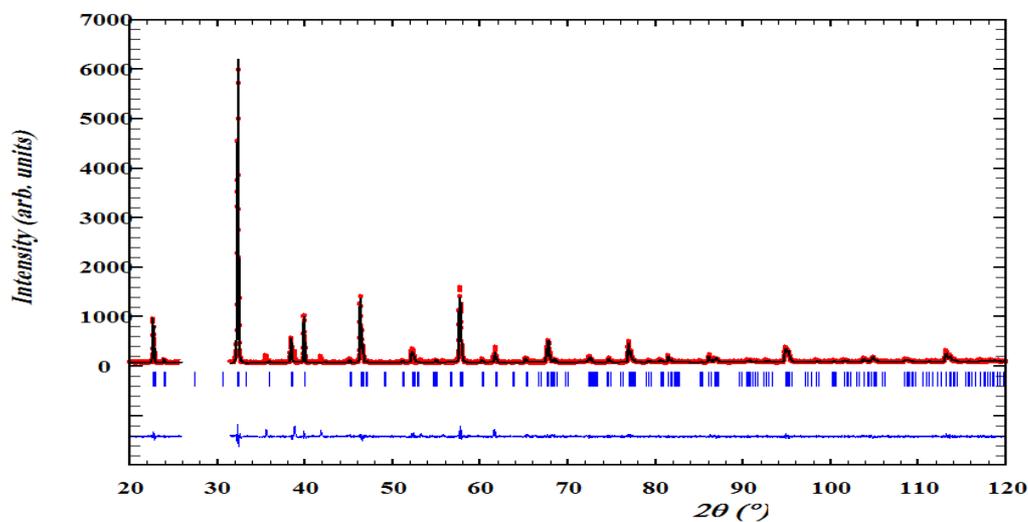
	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	$R_B$	$R_F$
CoNd123	24,3	23,0	1,77	5,317	6,177
CoSm123	27,3	25,0	1,80	7,292	10,09
CoGd123	21,6	19,2	1,37	3,501	4,012
CoY123	22,2	20,2	1,57	3,677	3,376
CoEr123	20,6	20,5	1,86	4,317	4,117
CoTm	25,6	25,6	2,69	6,345	5,555



**Figure IV-12** : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{CoBa}_2\text{NdCu}_2\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau IV-3** : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoNd1212.

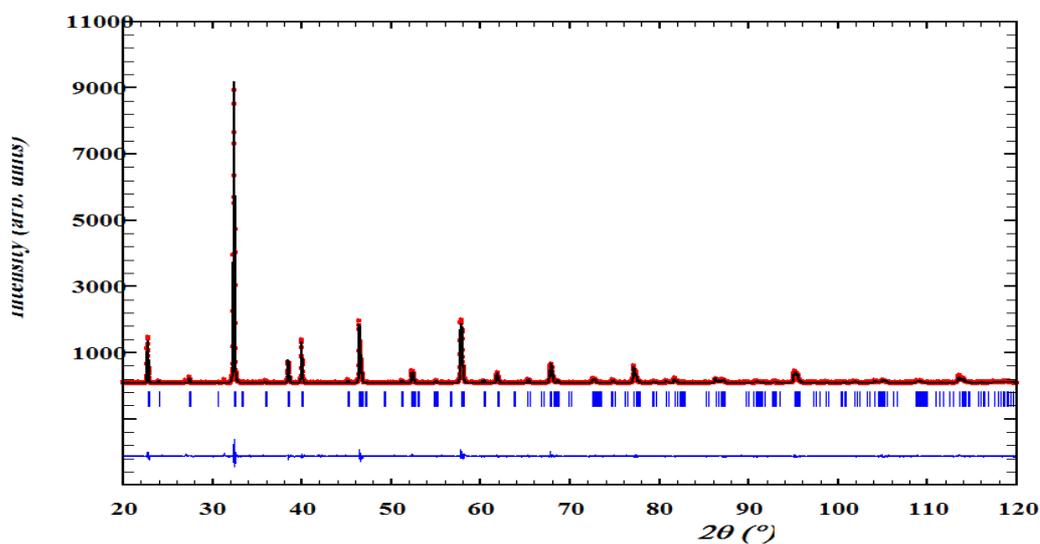
Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		$x$	$y$	$Z$		
Nd	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,53(11)
Ba	2h	0,5	0,5	0,18531(17)	1	0,66(8)
Cu1	1a	0	0	0	0,101(10)	0,9(3)
Co1	1a	0	0	0	0,821(10)	0,9(3)
Cu2	2g	0	0	0,3510(5)	0,926(5)	1,08(17)
Co2	2g	0	0	0,3510(5)	0,086(5)	1,08(17)
O1	2g	0	0	0,1408(19)	1	0,4
O2	4l	0	0,5	0,3706(11)	1	0,4
O4	2f	0	0,5	0	0,44(4)	0,4



**Figure IV-13** : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé CoBa<sub>2</sub>SmCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>. Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau IV-4 :** Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoSm1212.

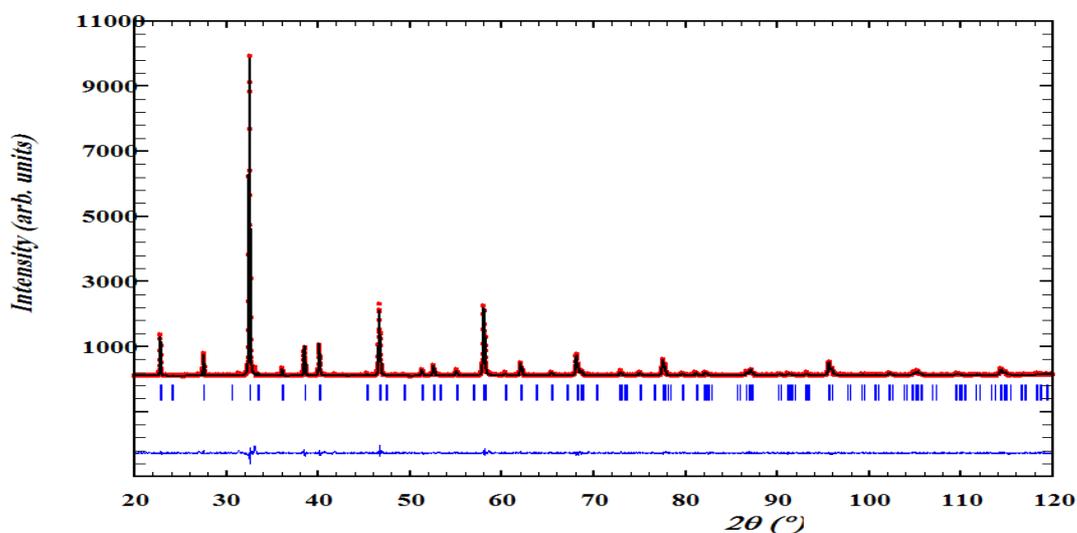
Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		$x$	$y$	$Z$		
Sm	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,21(11)
Ba	2h	0,5	0,5	0,18552(20)	1	0,74(9)
Cu1	1a	0	0	0	0,128(10)	0,74(9)
Co1	1a	0	0	0	0,848(10)	0,74(9)
Cu2	2g	0	0	0,3560(6)	0,907(6)	0,20(17)
Co2	2g	0	0	0,3560(6)	0,067(6)	0,20(17)
O1	2g	0	0	0,150(3)	1	0,4
O2	4l	0	0,5	0,3766(13)	1	0,4
O4	2f	0	0,5	0	0,51(4)	0,4



**Figure IV-14 :** Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{CoBa}_2\text{GdCu}_2\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau IV-5** : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoGd1212.

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		$x$	$y$	$Z$		
Gd	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,44(9)
Ba	2h	0,5	0,5	0,18574(15)	1	0,94(7)
Cu1	1a	0	0	0	0,133(8)	0,11(3)
Co1	1a	0	0	0	0,853(8)	0,11(3)
Cu2	2g	0	0	0,3561(4)	0,913(4)	0,58(14)
Co2	2g	0	0	0,3561(4)	0,073(4)	0,58(14)
O1	2g	0	0	0,1562(17)	1	0,4
O2	4l	0	0,5	0,3787(9)	1	0,4
O4	2f	0	0,5	0	0,47(3)	0,4

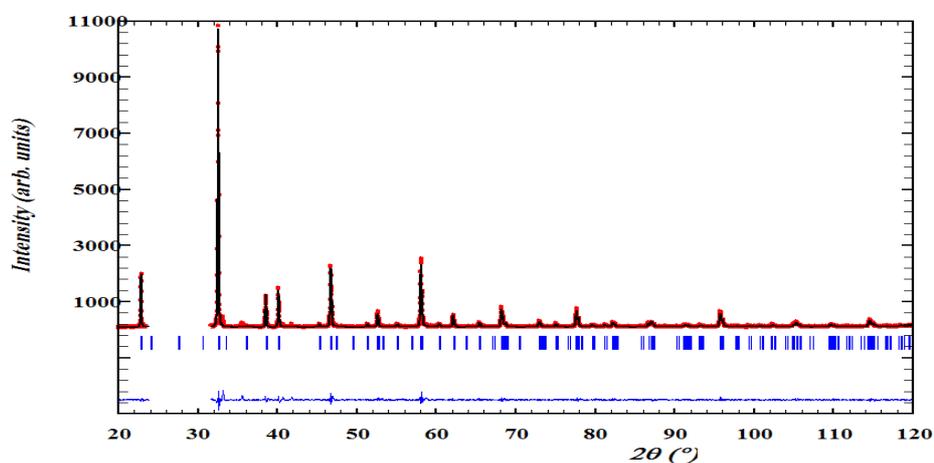


**Figure IV-15** : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{CoBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau IV-6 :** Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoY1212.

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		$x$	$y$	$Z$		
Y	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,20(12)
Ba	2h	0,5	0,5	0,18728(17)	1	1,00(6)
Cu1	1a	0	0	0	0,165(9)	1,2(3)
Co1	1a	0	0	0	0,885(9)	1,2(3)
Cu2	2g	0	0	0,3594(4)	0,894(5)	0,36(17)
Co2	2g	0	0	0,3594(4)	0,054(5)	0,36(17)
O1	2g	0	0	0,1640(18)	1	0,4
O2	4l	0	0,5	0,3831(9)	1	0,4
O4	2f	0	0,5	0	0,53(3)	0,4

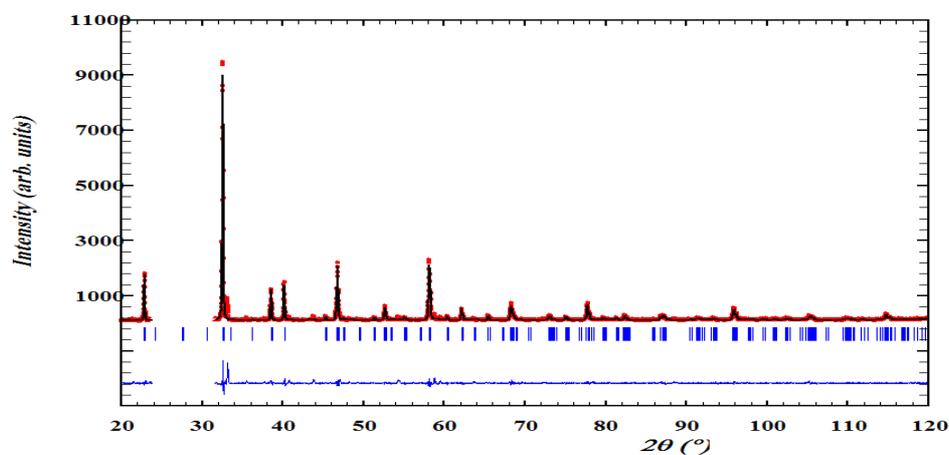
Les paramètres structuraux du composé CoY1212 sont en bon accord avec ceux cités par Tao et al. [11].



**Figure IV-16 :** Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{CoBa}_2\text{ErCu}_2\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau IV-7** : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoEr1212.

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		$x$	$y$	$Z$		
Er	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,32(10)
Ba	2h	0,5	0,5	0,18767(17)	1	0,88(8)
Cu1	1a	0	0	0	0,120(8)	0,6(3)
Co1	1a	0	0	0	0,850(8)	0,6(3)
Cu2	2g	0	0	0,3625(5)	0,932(5)	0,78(17)
Co2	2g	0	0	0,3625(5)	0,086(5)	0,78(17)
O1	2g	0	0	0,156(2)	1	0,4
O2	4l	0	0,5	0,3827(11)	1	0,4
O4	2f	0	0,5	0	0,54(3)	0,4

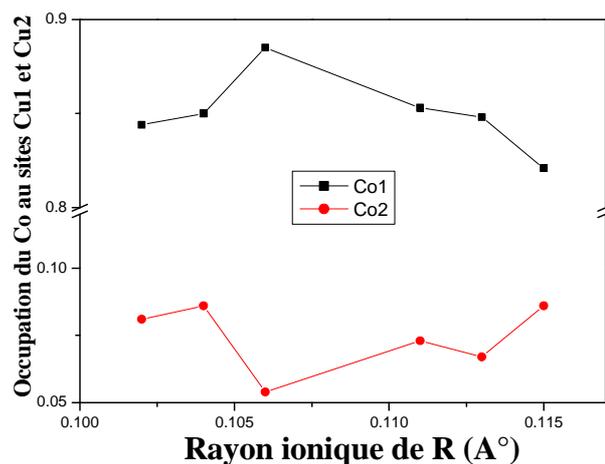


**Figure IV-17** : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (noir), calculé (rouge), ainsi que la fonction différence (bleu) pour le composé  $\text{CoBa}_2\text{TmCu}_2\text{O}_y$ . Les réflexions de Bragg sont indiquées par les traits verts.

**Tableau IV-8 :** Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du composé CoTm1212.

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
		$x$	$y$	$Z$		
Tm	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,38(12)
Ba	2h	0,5	0,5	0,1886(2)	1	1,09(11)
Cu1	1a	0	0	0	0,124(10)	0,9(4)
Co1	1a	0	0	0	0,844(10)	0,9(4)
Cu2	2g	0	0	0,3629(6)	0,921(6)	0,5(2)
Co2	2g	0	0	0,3629(6)	0,081(6)	0,5(2)
O1	2g	0	0	0,147(3)	1	0,4
O2	4l	0	0,5	0,3803(15)	1	0,4
O4	2f	0	0,5	0	0,44(5)	0,4

Les atomes de cobalt occupent les deux sites cristallographiques Cu1 et Cu2. Ce résultat est confirmé par Kajitani et al. [12], ils ont trouvé que la majorité du cobalt occupe le site Cu1 avec un pourcentage de 83% pour le composé  $\text{CoBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ . Pour nos composés, le pourcentage d'occupation de Co varie entre 82,1% et 88,5% dans le site Cu1 (figure IV-18). Pour le site Cu2, l'occupation de Co varie entre 5,4% et 8,6% (figure IV-18).



**Figure IV-18 :** Évolution de l'occupation de Co dans les deux site Cu1 et Cu2.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. A. Mary, N. R. S. Kumar, U. V. Varadaraju,  
“structure and physical properties of the  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_2\text{MO}_{7+\delta}$  system”  
J. Sol. Stat. Chem. **107**, 524-538 (1993).
- [2] T. A. Mary, N. R. S. Kumar, U. V. Varadaraju,  
“Influence of Cu-site substitution on the structure and superconducting properties of the  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$  (M=Fe, Co) and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  (M=Ni, Zn) systems”  
Phys. Rev. B, **48**, 16727-16736 (1993 II).
- [3] P. F. Miceli, J. M. Taracson, L. H. Greene, P. Barboux,  
“role of bond lengths in the 90-K superconductor: a neutron powder diffraction”  
Phys. Rev. B **37**, 5932-5935 (1988).
- [4] S. Ramesh, N. Y. Vasanthacharya, M. S. Hegde, G. N. Subbanna, H. Rajagopal, A. Sequiera, S. K. Paranjpe,  
“Structural anomalies in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  (R=rare earth) defect perovskites”  
Physica C **253**, 243-253 (1995).
- [5] P. R. Slater, C. Greaves,  
“Synthesis and structural characterization of  $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  (m= Fe, Ti, Al, Co, Ga, Pb;  $0.5 < x < 1$ ), and the non-existence of the parent phase  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .”  
Physica C **180**, 299-306 (1991).
- [6] W. Wong-Ng, Z. Yang, Y. F. Hu, Q. Huang, N. Lowhorn, M. Otani, J. A. Kaduk.  
“Thermoelectric and structural characterization of  $\text{Ba}_2\text{Ho}(\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x)\text{O}_{6+y}$ ”  
J. App. Phys. **105**, 063706 (2009).
- [7] K. M. Pansuria, U. S. Joshi, D. G. Kuberkar, G. J. Baldha, R. G. Kulkarni,  
« Influence of hole filling by Co and hole doping by Ca on the superconductivity of  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”  
Sol. Stat. Comm., **98**, 1095-1098 (1996).
- [8] A. Rao, O. Prakash, S. N. Das, P. N. Dheer,  
“Effect of Co substitution on the thermal expansion of the high-Tc superconductor  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ”  
Sol. Stat. Comm., **94**, 991-995 (1995).

- [9] C. Y. Yang, A. R. Moodenbaugh, Y. L. Wang, Y. Xu, S. M. Heald, D. O. Welch, M. Suenaga, D. A. Fischer, J. E. Penner-Hahn,  
“X-ray absorption near-edge studies of substitution for Cu in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  (M=Fe, Co, Ni, and Zn)  
Phys. Rev. B, **42**, 2241-2231 (1990).
- [10] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, S. A. Sunshine,  
“Structural and physical properties of the metal (M) substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-y}$  perovskite”  
Phys. Rev. B, **37**, 7458-7469 (1988).
- [11] Y. K. Tao, J. S. Swinnea, A. Manthiram, J. S. Kim, J. B. Goodenough, H. Steinfink, “o  
and Fe substitution in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”  
J. Mater. Res., **3**(2), 248-256 (1988).
- [12] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Hirabayashi,  
“Crystal Structures of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-\delta}\text{A}_\delta\text{O}_{9-y}$  (A=Ni,Zn and Co)”  
Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L354-L357 (1988).

# CHAPITRE V

## ÉVOLUTION DES DISTANCES INTERATOMIQUES ET DES ANGLES DE LIAISONS ET CALCUL BVS

*« On ne remarque jamais ce qui a été fait ;  
on voit seulement ce qui reste à faire. »*

*Marie Curie*

### **PLAN DU CHAPITRE**

---

V-1 Description de la structure cristalline de la phase 123 selon le modèle de zhang et al.

V-2 Évolution des angles et des distances dans le bloc pérovskite

V-3 Évolution des angles et distances dans les plans Cu<sub>2</sub>O

V-4 Évolution des angles dans le bloc rock salt

V-5 Évolution des angles localisés entre le plan Cu<sub>2</sub>O et la couche BaO

V-6 Évolution des distances entre le bloc pérovskite et le bloc rock salt

V-7 Calcul BVS

---

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution des distances interatomiques et des angles de liaisons dans le système  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_y$  (ZnR123). Ces distances et angles, sont dérivés des résultats d'affinement Rietveld. Pour bien comprendre les discussions présentées par la suite, il faut voir la présentation de la structure cristalline (figure V-1). De plus, on va présenter les résultats de calcul BVS basés sur les distances interatomiques.

## V-1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PHASE 123 SELON LE MODÈLE DE ZHANG et al. [1-3] :

Zhang et al. [1-3], ont développé un modèle qui décrit la structure cristalline des SHTc. Dans ce modèle, la maille élémentaire de la structure 123, peut-être divisée en deux différents blocs : le bloc pérovskite et le bloc rock salt (figure V-1). Le bloc pérovskite représente le bloc actif, où se trouvent les plans  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui sont concentrés aux porteurs de charges. Le bloc rock salt représente le bloc réservoir de charge. Ce bloc assure les porteurs de charges pour les plans  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

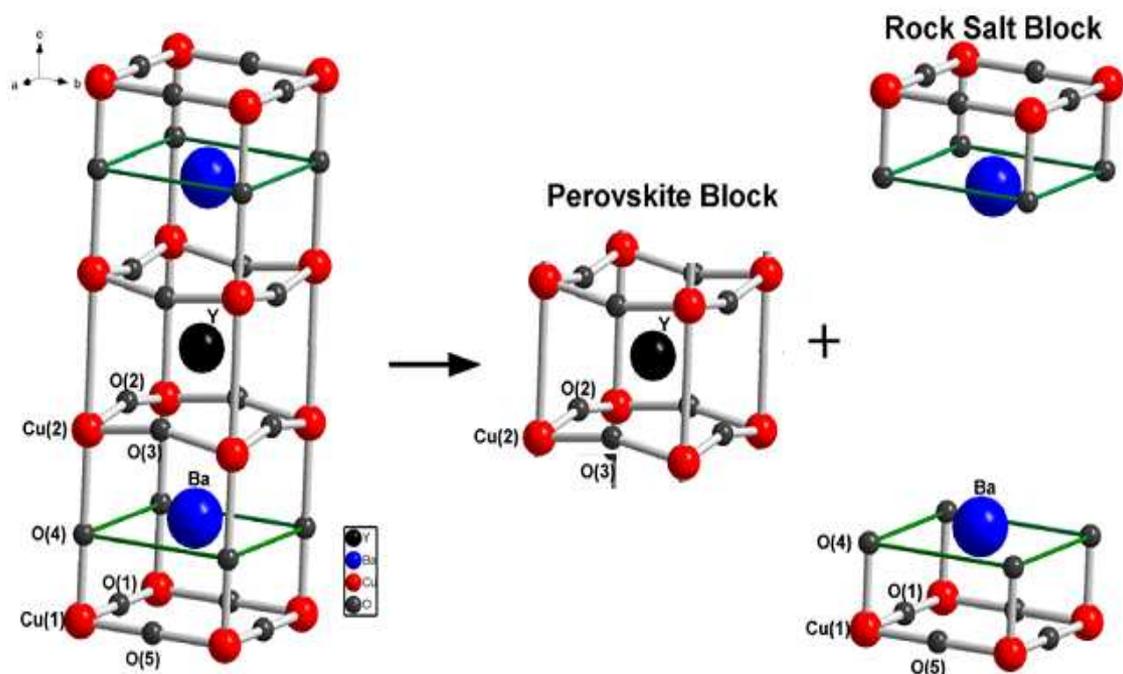


Figure V-1 : La structure cristalline du système YBCO selon le modèle de Zhang et al. [4].

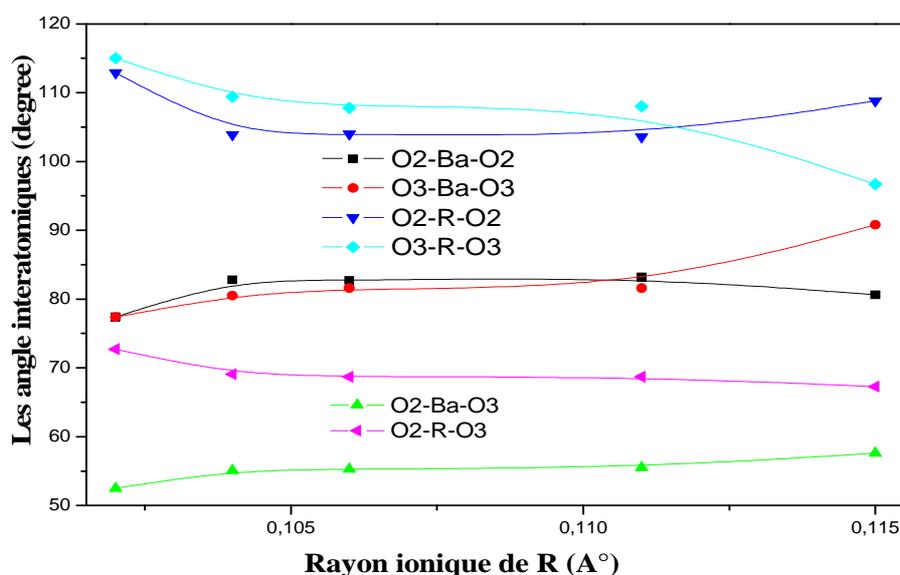
## V-2 ÉVOLUTION DES ANGLES ET DES DISTANCES DANS LE BLOC PÉROVSKITE :

### V-2-1 ANGLES ET DISTANCES DES ATOMES CENTRAUX (R ET Ba) :

D'après la figure (V-2), nous observons que l'angle  $\text{O}_3\text{-R-O}_3$ , diminue alors que l'angle  $\text{O}_3\text{-Ba-O}_3$ , s'accroît avec l'augmentation du rayon ionique de R et la réduction de  $T_c$ . De plus, la distance  $\text{R-O}_3$  augmente et la distance  $\text{Ba-O}_3$  diminue (figure V-3).

Les angles de liaisons O2-R-O2 et O2-Ba-O2, présentent des variations aléatoires avec des valeurs fixes pour les composés avec R=Y, Gd, et Er (figure V-2). De plus, les distances R-O2 et Ba-O2 présentent ces mêmes variations (figure V-3).

L'accroissement de la distance R-O3 est en bon accord avec son développement dans le composé Y123 (Y-O3) pur avec la diminution du taux d'oxygène et la réduction du Tc [5]. Cette distance augmente également dans les composés purs  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  avec l'augmentation de R [6]. Il faut mentionner que le système  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  n'est pas un supraconducteur, mais le système  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , est un supraconducteur qui présente une augmentation légère de Tc avec l'accroissement de R. De plus, l'abaissement de la distance Ba-O3, est en bon accord avec sa diminution dans le système  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , lorsque la concentration de Pr augmente et la température Tc réduit [7]. Cette distance diminue aussi dans le composé Y123 pur avec la diminution du taux d'oxygène et la réduction du Tc [5].

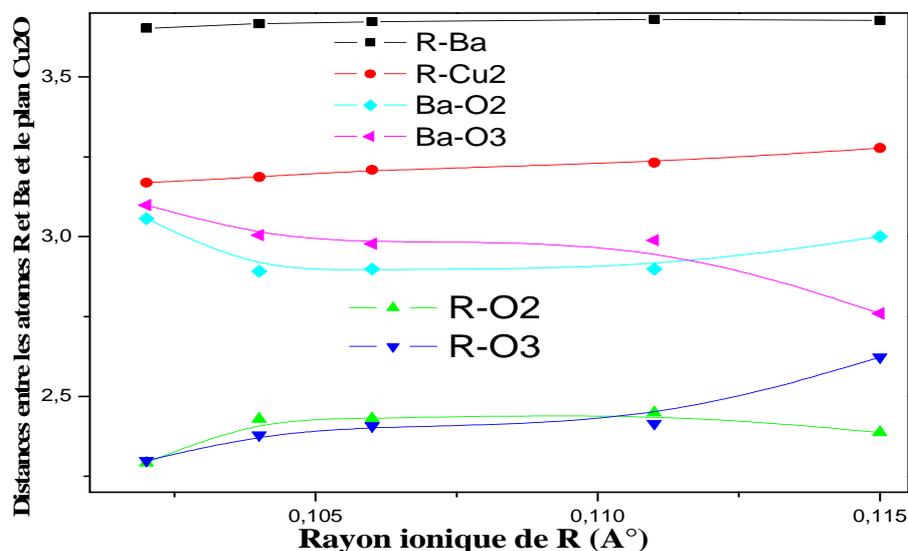


**Figure V-2** : Évolution des angles formés par les atomes centraux et les atomes d'oxygène du plan  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les angles, formés par les atomes centraux, présentent des variations aléatoires dans le système Y(Pr)123 avec la diminution de Tc et l'augmentation de la concentration de Pr [8]. Dans le système auto-compensé, Y(Ca)Ba(La)123 avec la réduction de Tc, les angles O3-Y-O3 et O2-Ba-O2 diminuent en même temps que les angles O2-Y-O2 et O3-Ba-O3 augmentent [4].

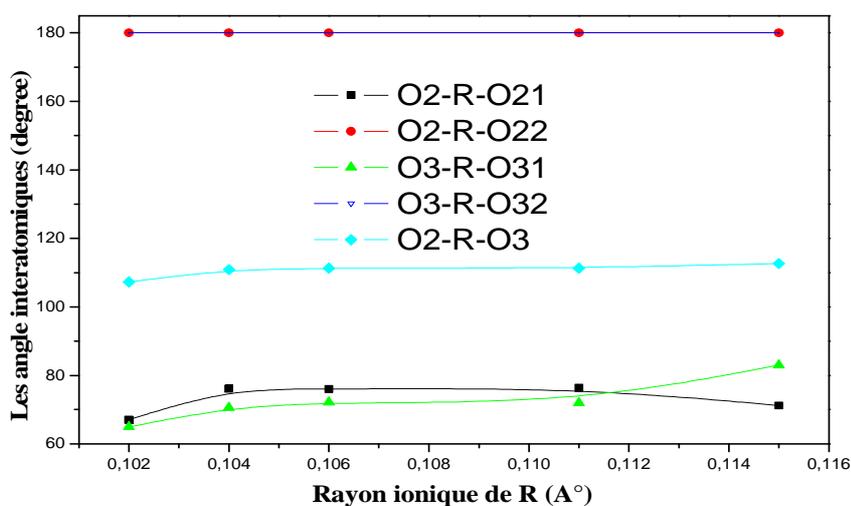
Ces résultats indiquent que l'atome O3 possède des déplacements, selon l'axe c ; il rapproche de la couche BaO et éloigne de la couche comprenant l'atome R. Ce déplacement

de l'atome O3, est en contradiction à son mouvement dans le système auto-compensé Y(Ca)Ba(La)123 avec la réduction de Tc [4].



**Figure V-3 :** Distances entre les atomes centraux (R et Ba) et les atomes du plan Cu2O.

La figure V-4 présente les variations des angles formés par l'atome R et deux atomes d'oxygène qui appartiennent à deux différents plans Cu2O. Nous remarquons que les angles O2-R-O22 et O3-R-O32, sont fixes avec une valeur de 180°. Cependant, les angles O2-R-O21, O3-R-O31 et O2-R-O3, augmentent légèrement avec l'augmentation du rayon ionique de R. Donc, la distance entre les deux plans Cu2O devient plus large. Cette conclusion est confirmée par le développement remarquable de la distance R-Cu2 (figure V-3).



**Figure V-4 :** Variations des angles entre l'atome central R et les atomes d'oxygène appartenant à deux différents plans Cu2O.

### V-2-2 ANGLES ET DISTANCES ENTRE DEUX PLANS Cu2O :

La figure V-5 représente des angles de liaisons situés entre les deux plans Cu2O. Les angles O2-Cu2-O2 et O2-Cu2-O3 diminuent alors que l'angle O3-Cu2-O3 augmente. Cette dernière observation confirme notre conclusion précédente et montre une autre fois que l'atome O3 se rapproche de la couche BaO.

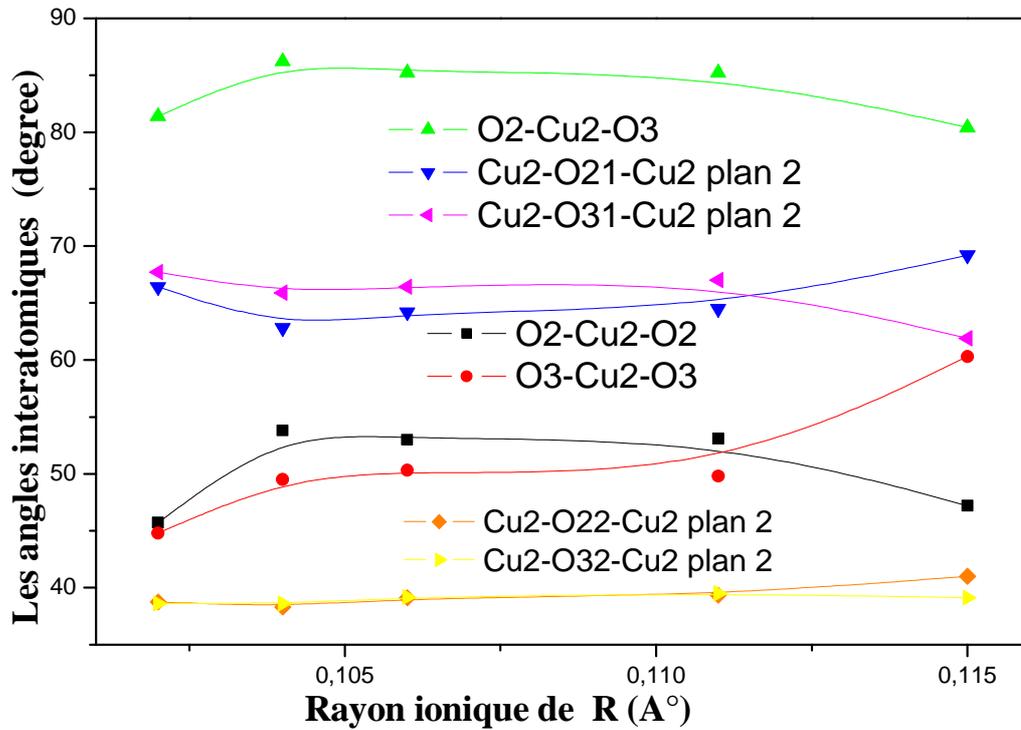


Figure V-5: Évolution des angles entre les deux plans Cu2O.

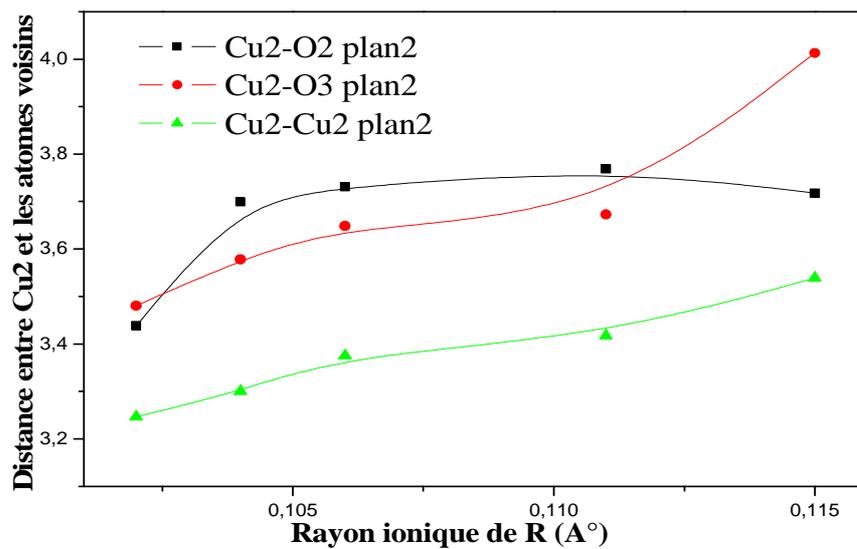
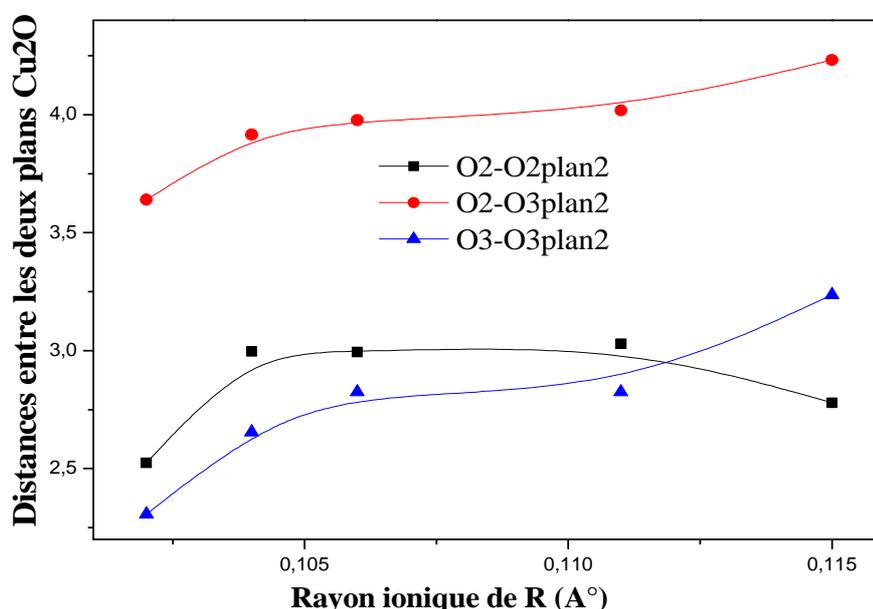


Figure V-6 : Variations des distances entre les deux plans Cu2O.

D'après les variations des angles et distances formés par les atomes centraux, on peut pas savoir la manière exacte de déplacement de l'atome O2. Cependant, la réduction des angles O2-Cu2-O2 et O2-Cu2-O3 montre que l'atome O2 se rapproche de l'atome R et s'éloigne de la couche BaO. Donc, le déplacement des atomes O2 et O3 dans deux directions opposées, conduit à une courbure sévère du plan Cu2O. Ce déplacement est confirmé ainsi par l'augmentation de l'angle Cu2-O21-Cu2(plan 2) et la diminution de l'angle Cu2-O31-Cu2(plan2) (figure V-5).

Cette sévère courbure du plan Cu2O, a été pareillement trouvée dans le système auto-compensé Y(Ca)Ba(La)123 avec la réduction de Tc, mais le déplacement des atomes O2 et O3 est dans le sens contraire de nos résultats [4]. Donc, la dépression de la supraconductivité est causée par la courbure du plan Cu2O, mais la façon de courbure est différente d'un système à un autre.

En outre, les angles Cu2-O22-Cu2(plan2) et Cu2-O32-Cu2(plan2) augmentent faiblement qui assure l'éloignement des deux plans Cu2O. Ce résultat est confirmé par la dilatation remarquable des distances, Cu2-O3(plan2), Cu2-Cu2(plan2) (figure V-6), O2-O3(plan2), et O3-O3(plan2). Cette dilatation est causée par l'incorporation de gros ions de R entre deux plans Cu2O.



**Figure V-7 :** Variations des distances entre les deux plans Cu2O formées par les atomes d'oxygène.

De plus, on peut clairement observer la réduction des distances Cu2-O2(plan2) et O2-O2(plan2) (figure V-6 et figure V-7, respectivement). Ce résultat confirme les résultats

précédents concernant le déplacement de l'atome O2 vers l'intérieur du bloc pérovskite proche de l'atome central R.

### V-3 ÉVOLUTION DES ANGLES ET DISTANCES DANS LES PLANS Cu2O :

#### V-3-1 ÉVOLUTION DES ANGLES DE BOUCLAGE :

Les angles Cu2-O2-Cu2, Cu2-O3-Cu2, Cu2-Cu2-O2, et Cu2-Cu2-O3 s'appellent les angles de bouclage. Ces angles affectent directement la courbure des plans Cu2O parce qu'ils sont situés dans ces plans.

Les angles Cu2-Cu2-O2 et Cu2-O3-Cu2 s'accroissent alors que les angles Cu2-Cu2-O3 et Cu2-O2-Cu2 s'abaissent avec l'augmentation du rayon ionique et la réduction de Tc (Figure V-8). Cette variation conduit à une forte courbure des plans Cu2O.

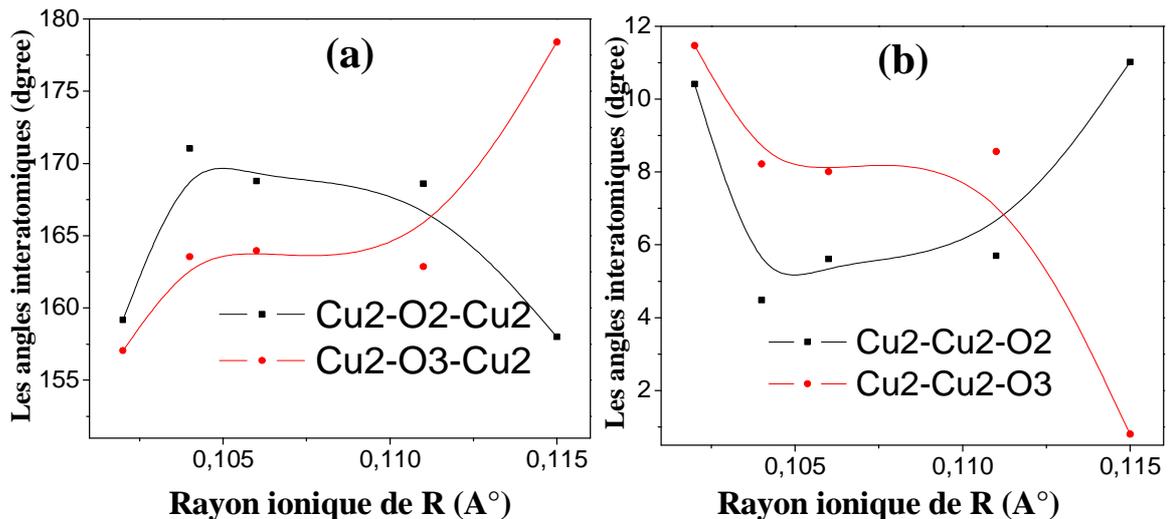


Figure V-8 : Variation des angles de bouclage avec le rayon ionique.

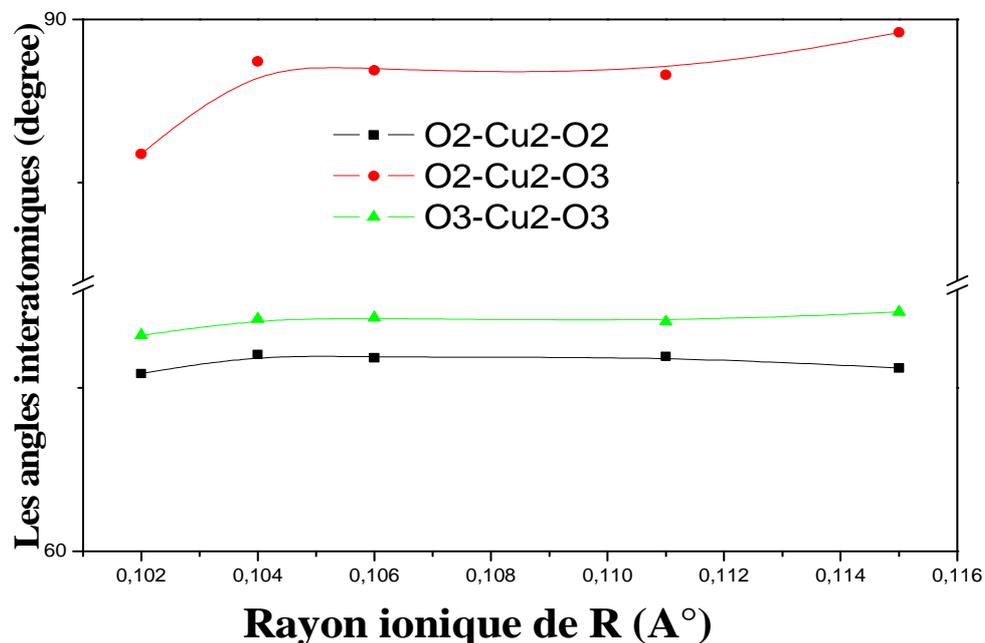
L'augmentation de l'angle Cu2-O3-Cu2 dans notre système est en bon accord avec le système R123 pur [6]. Dans le système R123 pur, l'angle Cu2-O2-Cu2 est stable avec une valeur égale à 164.5°(exception R=La et Pr) [6].

L'angle Cu2-O2-Cu2 augmente avec la diminution de Tc dans les composés NdBa<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> et NdBa<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> [9], et dans le composé Er<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> [10]. Cet angle augmente aussi avec la réduction de Tc dans le système auto-compensé, Y(Ca)Ba(La)123, accompagné de l'abaissement de l'angle Cu2-O3-Cu2 [4]. Dans le système

$\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , les angles Cu2-Cu2-O(2,3) augmentent simultanément avec la réduction de Tc [11]. De plus, la série des composés  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_y$  présente un maximum dans les angles de bouclage Cu2-Cu2-O(2,3) au maximum de Tc en fonction du taux d'oxygène. Ce résultat indique l'existence d'une compétition entre la réponse structurale du matériau et la supraconductivité [12]. Ce dernier résultat confirme nos conclusions.

### V-3-2 LES TRIANGLES FIXES :

L'étude de l'évolution des angles O2-Cu2-O2, O3-Cu2-O3, montre que ces angles sont stables (ils changent entre  $62,72^\circ$  et  $63,66^\circ$ ) (Figure V-9). Pour l'angle O2-Cu2-O3, il augmente légèrement (varie entre  $87,94^\circ$  et  $89,8^\circ$ ) (Figure V-9). Yu et al. ont trouvé que l'angle O2-Cu2-O3 est stable (il change entre  $88,7^\circ$  et  $89,5^\circ$ ) dans le système Y(Pr)123. Yu et al. [8], ont affecté le nom de « triangle fixe » à cet angle stable. Ce triangle fixe, est indépendant au taux de substitution dans leur système. Cependant, ils ont trouvé que les variations des angles O2-Cu2-O2, O3-Cu2-O3 sont aléatoires. Donc, l'existence des triangles fixes est une vérité dans le système 123, mais les angles qui composent ces triangles varient d'un système à un autre.



**Figure V-9 :** Variation des angles entre l'atome Cu2 et ses voisins d'atomes d'oxygène dans le plan Cu2O.

D'après la figure V-10, nous pouvons voir clairement que les distances entre les atomes qui forment nos triangles fixes dans les plans Cu2O (Cu2, O2 et O3), sont constantes.

Dans le système Y(Pr)123, les distances Cu2-O2 et Cu2-O3 sont aussi fixes [8]. Pour le système pur R123, les distances Cu2-O(2,3) augmentent avec l'accroissement du rayon ionique R dans la série R<sub>Ba</sub><sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> et R<sub>Ba</sub><sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> [6]. Pour le système Y123, les distances Cu2-O(2,3) sont constantes pour la phase tétragonale non supraconductrice. Ces distances varient lors de la transition vers la phase orthorhombique supraconductrice : la distance Cu2-O2 demeure fixe alors que la distance Cu2-O3 diminue avec la diminution de T<sub>c</sub> [5].

Jin et *al.* [4], ont également trouvé que les distances Cu2-O2, Cu2-O3, et O2-O3 sont invariables pour le système auto-compensé Y(Ca)Ba(La)123. Ils ont conclu que son triangle fixe est localisé entre le bloc pérovskite et le bloc de rock salt.

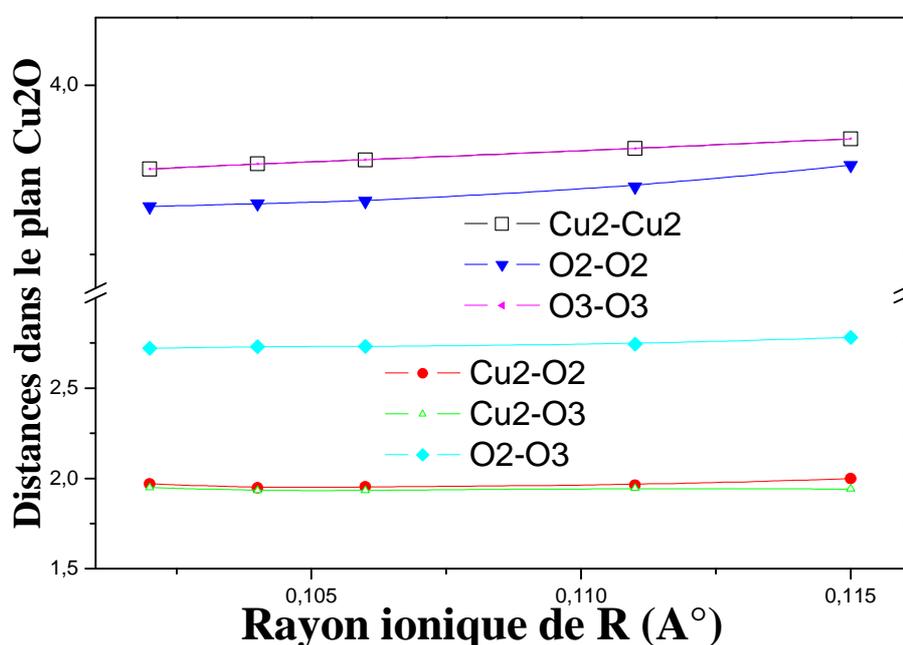


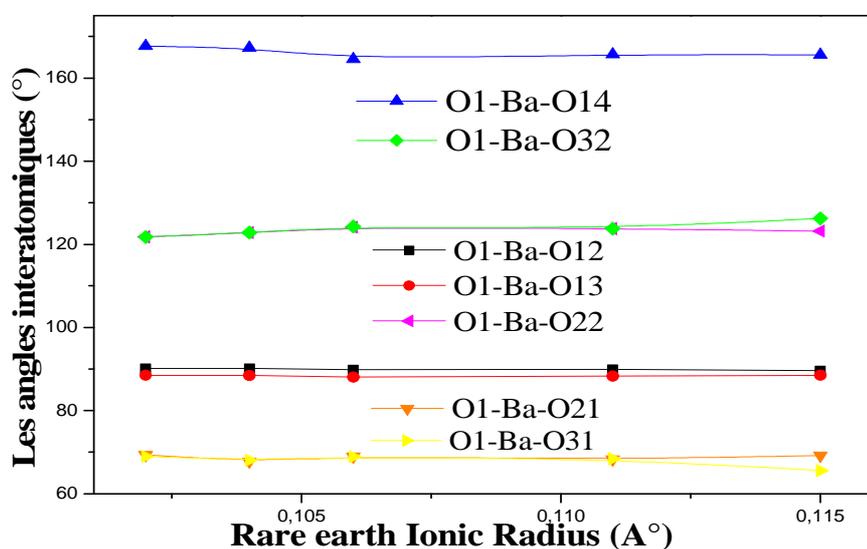
Figure V-10 : Distances formées par les atomes Cu<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, et O<sub>3</sub>.

En outre, Jin et *al.* [13], ont suggéré que le modèle de triangle fixe peut fournir une assistance significative pour comprendre le phénomène de la supraconductivité. Dans ce modèle, il y a un mode exceptionnel de phonon. Ces phonons sont couplés aux électrons dans la maille élémentaire d'une manière différente au couplage apparaît dans les supraconducteurs conventionnels. Donc, les distances et les angles stables dans la structure cristalline, sont très importants pour la supraconductivité. Ils peuvent garder l'état supraconducteur jusqu'au changement remarquable de l'environnement de l'entourage. Cette dernière idée est confirmée par la dépression graduelle de T<sub>c</sub> par la substitution et la disparition complète de la supraconductivité pour des valeurs critiques des éléments substitués.

## V-4 ÉVOLUTION DES ANGLES DANS LE BLOC ROCK SALT :

Les variations des angles interatomiques dans la couche BaO et entre cette couche et le plan Cu<sub>2</sub>O, sont schématisées sur la figure V-11. Les angles situés dans la couche BaO, forment pareillement des triangles fixes. Ces triangles n'appartiennent pas au plan Cu<sub>2</sub>O, mais ils ont lieu dans la couche BaO. Ces triangles sont également localisés entre le bloc pérovskite et le bloc de rock salt comme les précédents. Dans notre connaissance, ce résultat est cité pour la première fois par nous [14].

D'après la figure V-11, nous pouvons aussi voir clairement l'augmentation légère des angles O1-Ba-O32 et O1-Ba-O22 et la diminution légère des angles O1-Ba-O21 et O1-Ba-O31.



**Figure V-11 :** Variations de certains angles autour de Ba dans la couche BaO et entre elle et le plan Cu<sub>2</sub>O.

## V-5 ÉVOLUTION DES ANGLES LOCALISÉS ENTRE LE PLAN Cu<sub>2</sub>O ET LA COUCHE BaO :

La figure V-12 illustre que les angles autour de l'atome Cu<sub>2</sub> formés par les atomes d'oxygène de la couche BaO (O1-Cu<sub>2</sub>-O12 et O1-Cu<sub>2</sub>-O13), sont stables. De plus, les angles autour de O1 et formés par les atomes d'oxygène du plan Cu<sub>2</sub>O, sont pareillement invariables. Donc, ils forment aussi des triangles fixes.

D'après la figure V-12, nous remarquons aussi que les angles O3-Cu<sub>2</sub>-O1 et O3-R-O1 diminuent alors que O2-Cu<sub>2</sub>-O1 et O2-R-O1 augmentent légèrement. Par conséquent, ces

résultats confirment nos précédents résultats concernant le déplacement des l'atome O3 et O2 vers la couche BaO et leur contribution efficace dans la courbure du plan Cu2O.

Dans le système auto-compensé, Y(Ca)Ba(La)123, l'angle O2-Cu2-O1 diminue et l'angle O3-Cu2-O1 augmente avec la dépression de Tc, et qui contribue aussi à la courbure du plan Cu2O [4]. Ces variations sont en contradiction avec nos résultats, mais ils contribuent aussi à la courbure du plan Cu2O avec une manière différente que celle trouvée dans nos composés. Dans le système Y(Pr)123, les variations de ces angles sont aléatoires [8].

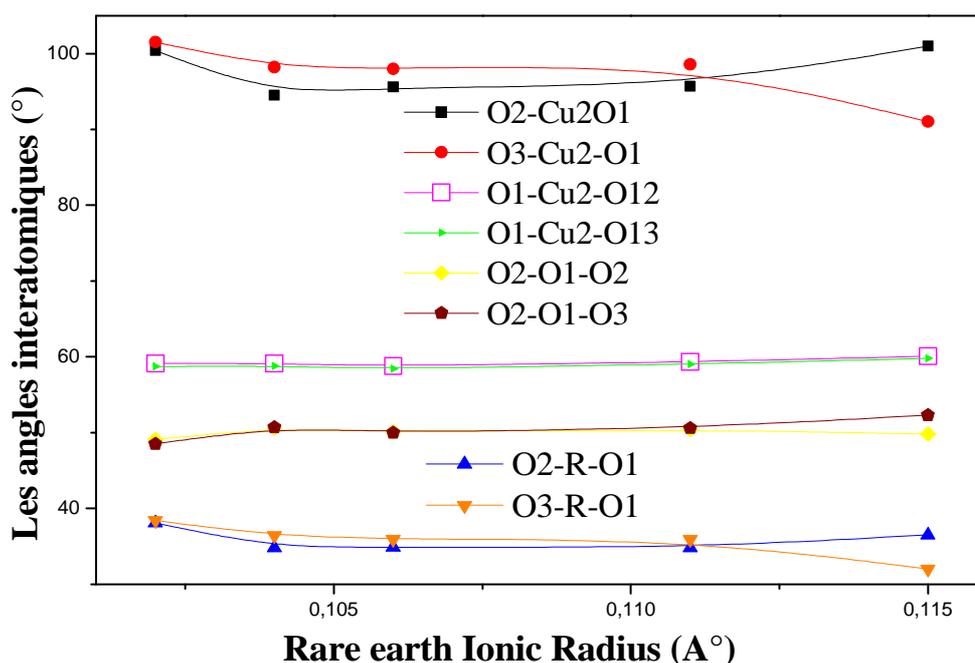


Figure V-12 : Variations de certains angles localisés entre la couche BaO et le plan Cu2O.

## V-6 ÉVOLUTION DES DISTANCES ENTRE LE BLOC PÉROVSKITE ET LE BLOC ROCK SALT :

La figure V-13 montre les distances formées par les atomes Cu2, Cu1, Ba, O4 et O1. Les variations des distances Cu2-O1 et Cu1-O1, fournissent des informations sur le mécanisme de transfert de charge entre les chaînes et les plans [15]. Il est bien connu que l'oxygène apical (O1) se déplace dans le sens inverse du transfert des trous [16]. Plusieurs chercheurs, ont remarqué que la supraconductivité est très sensible aux petits changements de la distance Cu1-O1.

Dans ce travail, la distance Cu1-O1 diminue jusqu'à R=Y, puis augmente légèrement par 0,04 Å. Cette distance varie avec la même allure du taux d'orthorhombicité, mais dans le

sens inverse. La distance Cu2-O1 augmente légèrement jusqu'à R=Y, ensuite elle diminue clairement avec l'accroissement du rayon ionique et la réduction de Tc. La variation de cette dernière est la même que l'allure du taux d'orthombicité. Donc, les distances Cu2-O1 et Cu1-O1 varient en sens inverse. La variation de ces deux dernières distances, est une particularité du système ZnR123 citée dans ce travail pour la première fois [14].

Pour le système Y(Pr)123, la distance Cu2-O1 diminue avec la réduction de Tc par l'augmentation de la concentration de Pr [8]. Avec l'augmentation du rayon ionique et la légère évolution de Tc dans les composés R123 [6], la distance Cu1-O1 est constante pour les deux séries R123O7 et R123O6. Cette distance est plus petite dans les composés R123O6 par rapport aux composés R123O7 avec une valeur de 0,06 Å. De plus, la distance Cu2-O1 diminue avec l'augmentation du rayon ionique de R dans les deux séries R123O7 et R123O6 mais la diminution est très claire pour la série non supraconductrice R123O6.

Dans les composés purs de Y123 et Er123 [5,17], les distances Cu2-O1 et Cu1-O1 sont fixes dans la phase tétragonale non supraconductrice. Avec l'enlèvement d'oxygène et la depression de Tc, la distance Cu2-O1 augmente clairement en même temps de la diminution légère de la distance Cu1-O1. Dans le système Nd<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> avec x<0.2, la distance Cu1-O1 est constante, mais la distance Cu2-O1 présente une légère diminution [11].

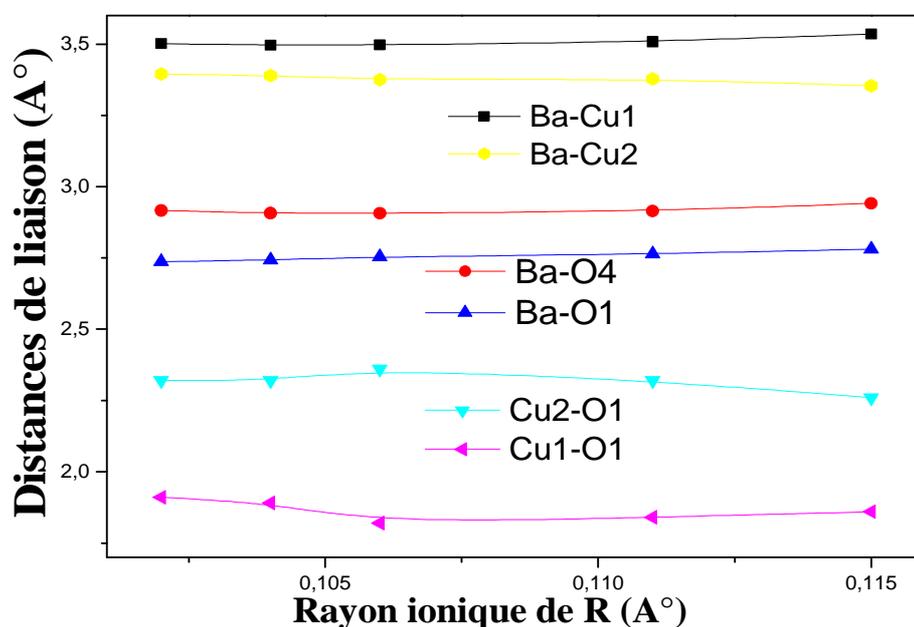


Figure V-13 : Distances formées par les atomes Cu2, Cu1, Ba, O4 et O1.

Finalement, on peut confirmer qu'il existe une positive corrélation entre la température Tc et la distance Cu2-O1. On peut justifier cette corrélation par le modèle de blocs proposé par Zhang et al. [1-3], pour trouver l'origine de la supraconductivité. Dans ce modèle, ils ont

rapporté que l'interaction entre les deux blocs pérovskite et rock salt est liée sévèrement avec la supraconductivité. La distance Cu<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> est juste localisée entre le bloc pérovskite et le bloc rock salt. Donc, cette distance relie ces deux blocs. Jin et *al.* [13], ont cité que la faible interaction entre les deux blocs conduit à la prolongation de cette distance inter-atomique et puis l'augmentation de T<sub>c</sub> dans le système auto-compensé, Y(Ca)Ba(La)<sub>123</sub> de la région sous-dopée jusqu'à la région sur-dopée. Cette situation est la même trouvée pour les composés étudiés dans ce travail.

D'après les différents résultats cités dans la littérature, nous avons constaté qu'il existe d'autres paramètres structuraux qui montrent une large variation avec la réduction de T<sub>c</sub> et la dépression de la supraconductivité. En effet, les distances Cu-O ne sont pas le seul paramètre sensible à la distribution des charges. Par exemple, les variations des distances formées par l'atome central Ba et ses voisins d'oxygène O<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, et O<sub>3</sub>, peuvent être un outil pour contrôler le mécanisme de transfert de charge.

L'atome Ba se trouve entre le plan supraconducteur Cu<sub>2</sub>O et les réservoirs de charges qui sont les chaînes Cu<sub>1</sub>O [15]. Les études montrent l'importance des plans ainsi que les chaînes pour la supraconductivité du système 123.

D'après la figure V-13, on observe que l'atome Ba s'approche au plan Cu<sub>2</sub>O et s'éloigne des chaînes Cu<sub>1</sub>O par la légère diminution de la distance Ba-Cu<sub>2</sub> et l'accroissement faible de la distance Ba-Cu<sub>1</sub>. Le déplacement de l'atome Ba vers les plans Cu<sub>2</sub>O est très clair pour R=Nd.

De plus, la distance Ba-O<sub>1</sub> s'accroît légèrement avec l'augmentation du rayon ionique et la réduction de T<sub>c</sub> (figure V-13). Ce faible accroissement de la distance Ba-O<sub>1</sub> est également trouvé dans le composé Y<sub>123</sub> pur avec la diminution du taux d'oxygène [5] et dans le système Y(Pr)<sub>123</sub> avec l'augmentation du taux de Pr [7]. On peut directement lier cette augmentation à l'accroissement du paramètre de maille c. Cependant, cette augmentation est importante pour empêcher le transfert de charge à partir des chaînes Cu<sub>1</sub>O vers les plans Cu<sub>2</sub>O à travers l'atome O<sub>1</sub>.

On a aussi constaté la stabilité de la distance Ba-O<sub>4</sub> et son développement visible pour R=Nd (figure V-13). Cava et *al.* [5], ont rapporté la légère augmentation de cette distance dans le composé pur Y<sub>123</sub> avec la diminution du taux d'oxygène et la réduction de T<sub>c</sub>.

La figure V-14 représente les distances de liaison formées par les atomes Cu<sub>1</sub>, Cu<sub>2</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, et O<sub>4</sub>. Les distances Cu<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> et O<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> diminuent alors que Cu<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> et Cu<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> augmentent. De plus, la distance Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>2</sub> diminue légèrement. D'un autre côté, les distances O<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>, Cu<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> et Cu<sub>1</sub>-O<sub>4</sub> sont stables. La distance Cu<sub>1</sub>-O<sub>4</sub> pareillement invariante dans le système pur Y<sub>123</sub> avec la diminution du taux d'oxygène et la réduction de T<sub>c</sub> [5].

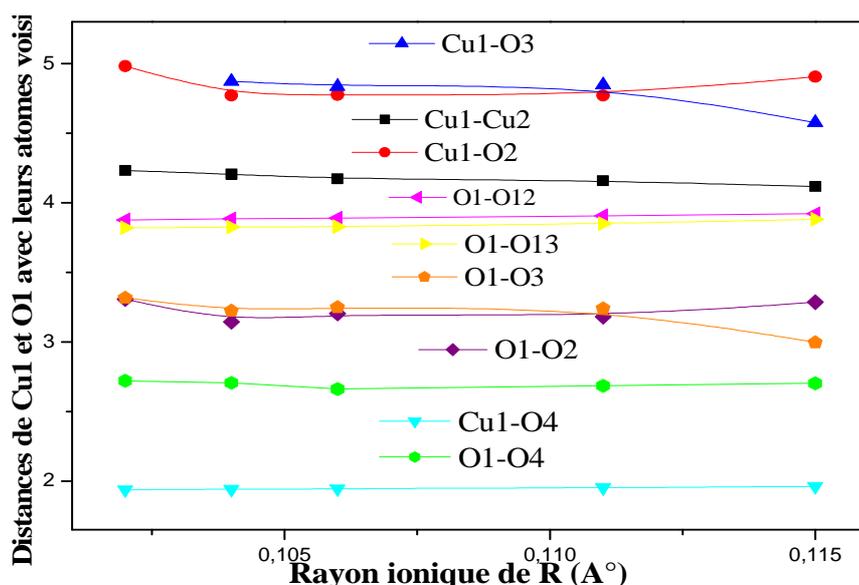


Figure V-14 : Distances formées par les atomes Cu2, Cu1, O2, O3, O4 et O1.

## V-7 CALCUL BVS :

### V-7-1 PRINCIPE DU CALCUL BVS :

Les distances interatomiques dans les cristaux sont sensibles aux charges des liaisons chimiques entre les atomes. Il y a plusieurs formules effectives pour obtenir une charge d'une liaison à partir de sa longueur de liaison.

Les méthodes couramment utilisées pour déterminer l'état de valence des cations sont généralement spectroscopiques. Avec des rayonnements de différentes énergies, on sonde la structure électronique des cations et en analysant les énergies des transitions électroniques induites, on peut ainsi, directement remonter à leurs états d'oxydation.

Brown [18], a développé une méthode empirique qui permet la prédiction de la valence des cations dans les composés inorganiques. Les structures sont considérées comme des graphes bi-partie, dans lesquels les nœuds sont constitués d'ions positifs et négatifs et les arrêtes de graphes, sont constituées de liaisons. Les équations décrivant ce système, sont similaires à celles utilisées par Kirchhoff pour les réseaux électriques. L'un des principes du BVS, qui rend possible son utilisation dans l'estimation des valences des cations, est que la somme des valences des liaisons ( $S_{ij}$ ) autour d'un atome  $i$ , est égale à sa valence ( $V_i$ ) :

$$\sum_j S_{ij} = V_i \dots \dots \dots \text{(V-1)}$$

La valence de la liaison ( $S_{ij}$ ), ayant le même sens que la dureté de la liaison ou l'ordre de la liaison, peut-être définie comme le nombre de paires d'électrons associées à une liaison. La puissance de ce modèle vient de la relation qui existe entre la longueur d'une liaison ( $R_{ij}$ ), et la valence associée ( $S_{ij}$ ), qui est donnée par plusieurs relations empiriques, dont la plus utilisée, a la forme suivante :

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right) \dots\dots\dots(\text{V-2})$$

Où :  $R_0$  et  $B$  sont des constantes caractéristiques pour chaque liaison. Brown et Altermatt [19] et Brese et O'Keeffe [20] ont rapporté des valeurs de  $R_0$  pour la majorité des liaisons connues ; les premier ont aussi montré que  $B = 0,37 \text{ \AA}$ .

La valence d'un atome  $i$ , nommée  $V_i$  est distribuée entre les liaisons formées par cet atome :

$$V_i = \sum_j S_j \dots\dots\dots(\text{V-3})$$

La somme est sur tous les voisins  $j$  [21].

### V-7-2 CALCUL BVS DANS CE TRAVAIL :

Pour estimer l'effet de l'évolution des distances inter-atomiques sur la valence des différents atomes, il est utile de calculer la somme des valences des liaisons (Bond Valence Sum) notée BVS. Bien que cette méthode, soit empirique, elle peut aider à identifier des tendances importantes lorsqu'on compare des composés corrélés et préparés avec la même procédure.

L'analyse de la valence de liaison par la méthode BVS est un outil simple mais puissant pour examiner les structures et les propriétés supraconductrices des cuprates [5,22-24].

La méthode de calculs BVS dans ce travail, est similaire à celle citée en détail par Lundqvist et *al.* [25]. Il faut savoir que  $R_0$  prend la valeur  $1.679 \text{ \AA}$  pour  $\text{Cu}^{+2}$  [26-27]. Notre calcul est effectué par les formules proposées par Brown et Altermatt [19]. Ces formules sont implémentées dans le logiciel FULLPROF Suite.

BVS pour les atomes de cuivre qui appartiennent aux plans  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont calculés par :

$$S(\text{Cu}_2) = S(\text{Cu}_2)n_{\text{Cu}_2} + S(\text{Zn})n_{\text{Zn}} \dots\dots\dots(\text{V-4})$$

Où:  $n_{Cu2}$  et  $n_{Zn}$  sont les occupations des atomes Cu et Zn dans le site planaire Cu2, respectivement.

La distribution des charges dans les plans Cu2O peut-être caractérisée par le modèle avancé de BVS de Tallon [22-23]. Dans ce modèle, la concentration des trous dans les plans Cu2O est décrite par le paramètre  $V_-$  donné par la formule suivante :

$$V_- = 2 + V_{Cu2} - V_{O2} - V_{O3} \dots \dots \dots (V-5)$$

Où  $V_{Cu2}$ ,  $V_{O2}$  et  $V_{O3}$  sont les valeurs de la somme des valences de liaisons (BVS) alentour des atomes planaires Cu2, O2 et O3, respectivement.

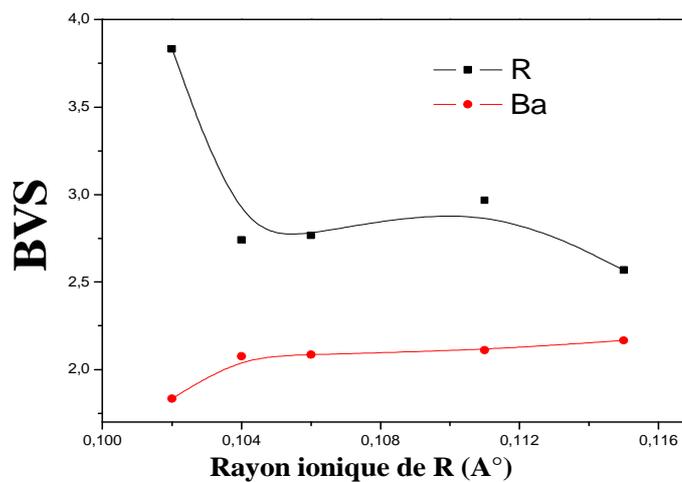
On peut définir un autre paramètre nommé  $V_+$  qui est la mesure des contraintes de la maille et de la distribution des charges entre les atomes Cu et O. Il est donné par la formule suivante :

$$V_+ = 6 - V_{Cu2} - V_{O2} - V_{O3} \dots \dots \dots (V-6)$$

### V-2-3 BVS DES COMPOSÉS ZnR123 :

Nos résultats des calculs BVS pour la série  $RBa_2Cu_{2.9}Zn_{0.1}O_y$  sont représentés sur les figures V-15, V-16, V-17, et V-18.

Les différents traction et pression entourés la structure R123 peut être bien compris avec le calcul BVS des ions R et Ba. La somme des valences calculées autour des ions Ba et R est présentée sur la figure V-15. Les valences des liaisons pour l'atome central R montrent une augmentation légère avec l'accroissement du rayon ionique. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé dans les composés R123 purs [28] sauf pour R=Tm.

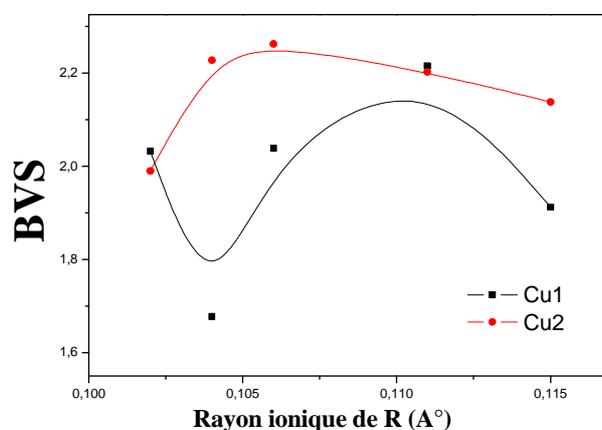


**Figure V-15 :** BVS des atomes centraux R et Ba dans le système  $RBa_2Cu_{2.9}Zn_{0.1}O_y$  en fonction du rayon ionique des éléments de terre rare.

On peut observer que la valence de R est entre 2,604 et 2,973. Cela est raisonnable avec la valence +3 de l'ion R. la valeur de BVS calculée pour l'ion Tm est égale à 3,599. Cette valeur présente une déviation remarquable par rapport à la valeur +3. On peut expliquer cela par la pression appliquée par la maille cristalline à cause de la petite taille de l'ion Tm. Dans ce cas, il faut faire des corrections pour pouvoir calculer la valence de Tm, selon la méthode citée par Pinto et *al.* [29].

La valence BVS de l'atome Ba augmente avec l'accroissement du rayon ionique est varie entre 1,919 et 2,332 (figure V-15). Ce résultat peut être compris à travers la diminution de la distance Ba-O3 (figure V-3). En conséquence, il y a un changement dans la pression géométrique (coordination du polyèdre est très petite pour Ba avec le gros ion Nd et le petit ion Tm).

La valence BVS de l'atome Cu1 augmente avec la réduction de Tc sauf pour R=Tm et Nd (figure V-16). Cette dernière observation est en bon accord avec les composés purs R123 [28]. De plus, la valence de l'atome Cu2 augmente puis diminue (figure V-16). Dans les composés R123 purs, la BVS de Cu2 augmente couramment avec la diminution de la taille des éléments de terre rare et la réduction de Tc [28, 30].

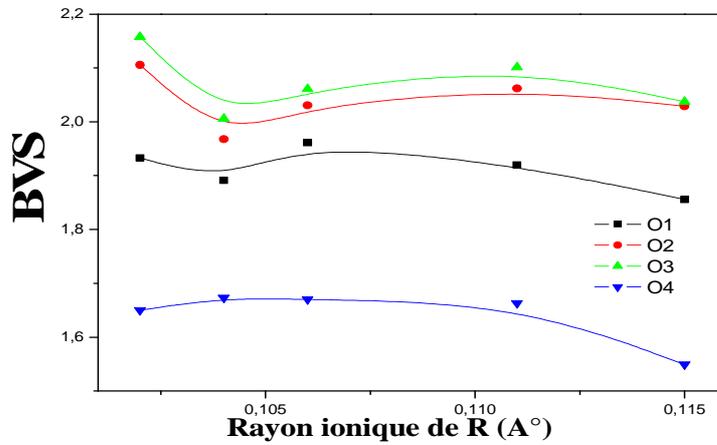


**Figure V-16 :** BVS des atomes Cu1 et Cu2 en fonction du rayon ionique de R.

La figure V-17 montre les variations de BVS des atomes d'oxygènes. Les valences des liaisons des atomes O(2), O(3) et l'oxygène apical O(4) sont proches de la valeur idéale de -2. Cependant, l'atome O(4) présente une valeur de valence BVS plus petite que la valeur idéale. Cette observation montre que l'atome O(4) partage les trous sur les atomes de cuivre.

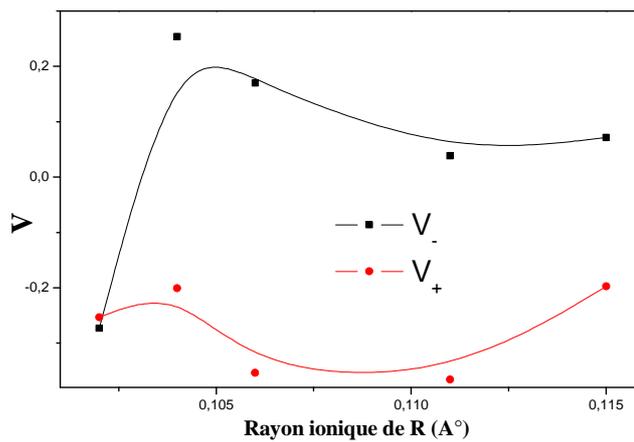
La diminution de BVS de Cu2 signifie la diminution dans la concentration des trous dans les plans Cu2O. Cela est confirmé par le calcul du paramètre  $V_{\perp}$ . Les trous dopés dans les plans Cu2O expliqués par le paramètre  $V_{\perp}$  diminue avec l'augmentation du rayon ionique et la

réduction de  $T_c$  (figure V-18). Cette diminution du paramètre  $V_-$  avec la dépression de  $T_c$  est aussi trouvée dans le système  $Nd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [11].



**Figure V-17** : BVS des atomes O1, O2, O3, et O4 en fonction du rayon ionique des éléments de terre rare.

La densité totale des trous dans les plans a été proposée par Tallon [26] pour corréler la variation de  $T_c$  entre les alliages avec des différentes charges. La préférence des trous pour aller aux atomes d'oxygène des plans  $Cu_2O$  est mesurée à l'aide du paramètre  $V_+$ . Ce paramètre est linéairement lié au maximum de  $T_c$ . Dans notre cas, le paramètre  $V_+$  diminue avec l'accroissement du rayon ionique et la réduction de  $T_c$  (figure V-9 (d)). Cette diminution est en bon accord avec celle trouvée dans le système  $Nd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [11].



**Figure V-18** : Les paramètres  $V_-$  et  $V_+$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Zhang, L. L. Cheng, X. C. Qin, Y. Zhao,  
“Combinative energy between two structural blocks and its correlation with superconductivity in Bi and Hg superconducting systems”  
Phys. Rev. B, **61**, 1618-1622 (2000).
- [2] H. Zhang, L. L. Cheng, Y. Zhao,  
Phys. Rev. B, **62**, 13907 (2000).
- [3] S. X. Wang, H. Zhang,  
Phys. Rev. B, **68**, 12503 (2003).
- [4] W. T. Jin, S. J. Hao, X. J. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang,  
“Bond angle study of self-compensating  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_z$  system”  
J. Supercond. Nov. Magn., **23**, 847-850 (2010).
- [5] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Pabe, J. J. Drajewski, Jr. W. F. Peck, Jr., L. W. Rapp  
“Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient  $Ba_2YCu_3O_x$ ”  
Physica C **165**, 419-433 (1990).
- [6] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trounov,  
“A systematic low-temperature neutron diffraction study of the  $RBa_2Cu_3O_x$  (R=yttrium and rare earths; x=6 and 7) compounds”  
J. Phys. Condens. Matter, **6**, 7963-7976 (1994).
- [7] K. Kinoshita, A. Matsuda, H. Shibata, T. Ishii, T. Watanabe, T. Yamada,  
“Crystal structure and superconductivity in  $Ba_2Y_{1-x}Pr_xCu_3O_{7-y}$ ”  
J. J. App. Phys. **27**, L1642-L1645 (1988).
- [8] J. Yu, W. T. Jin, Y. Zhao, H. Zhang,  
“Stable bonds and unstable bonds in Y(Pr)-123 system”  
Physica C **469**, 967-969 (2009).
- [9] Y.M. J. Kramer, K. W. Dennis, D. Falzgraf, R. W. McCallum,  
“Suppression of superconductivity in the  $R(Ba_{1-z}R_z)_2Cu_3O_{7+\delta}$  (R= Pr, Nd) system”  
Phys. Rev. B **56**, 5512-5517 (1997).

- [10] V. P. S. Awana, S. K. Malik, W. B. Yelon, Cardoso, A. Claudio, O. F. de Lima, Anurag Gupta, A. Sedky, A. V. Narlikar,  
 “Neutron diffraction on  $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) system : possible oxygen vacancies in  $\text{CuO}_2$  planes”  
*Physica C* **338**, 197-204 (2000).
- [11] S. R. Ghorbani, M. Andersson, Ö. Rapp,  
 “Neutron diffraction studies of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : Evidence for hole localization”  
*Phys. Rev. B* **69**, 014503-014513 (2004).
- [12] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, S. Short, A. Knizhnik, Y. Eckstein,  
 “Scaling of transition temperature and  $\text{CuO}_2$  plane buckling in a high-temperature superconductor”  
*Nature* **397**, 45-48 (1999).
- [13] W. Jin, S. Hao, H. Zhang,  
 “The fixed triangle chemical bond and its effect in the  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$  system from underdoped to overdoped”  
*New J. Phys.*, **11**, 113036 (15pp) (2009).
- [14] R. Benredouane, C. Boudaren,  
 “Ion size effect on chemical bonds of the  $\text{RBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_y$  system”  
*Powder Diffr.*, **33**(3), 209-215 (2018).
- [15] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikis, L. J. Nowicki, G. W. Grabtree, W. K. Kwok,  
 “Structural properties of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”  
*Phys. Rev. B* **41**, 1863-1877 (1990).
- [16] D. H. Ha, S. Byon, K. W. Lee,  
 “On the role of apical oxygen in the charge transfer of YBCO superconductors”  
*Physica C* **340**, 243-250 (2000).
- [17] B. Rupp, E. Pörschke, P. Meuffels, P. Fischer, P. Allenspach,  
 “Neutron-diffraction study of  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  in the composition range  $6.1 \leq x \leq 7.0$ ”  
*Phys. Rev. B* **40**, 4472-4476 (1989).
- [18] I. Brown,  
*Acta Crystallogr.*, **B48**, 553 (1992).
- [19] I. D. Brown, D. Altermatt,  
 “Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database”  
*Acta Cryst. B*, **41**, 244-247 (1985).

- [20] N. E. Brese, M. O'Keefe,  
Acta Cryst. B, **47**, 192-197 (1991).
- [21] I. D. Brown, R. D. Shannon,  
"Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides"  
Acta Cryst. A**29**, 266-282 (1973).
- [22] G. V. M. Williams, J. L. Tallon,  
"Ion size effects on  $T_c$  and interplanar coupling in  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "  
Physica C **258**, 41-46 (1996).
- [23] J. L. Tallon,  
"Time-dependent charge transfer and the superconducting phase diagram for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "  
Physica C **176**, 547-550 (1991).
- [24] I. D. Brown,  
"The influence of internal strain on the charge distribution and superconducting transition temperature in  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ "  
J. Solid State Chem. **9**, 155-167 (1991)..
- [25] P. Lundqvist, C. Tengroth, O. Rapp, R. Tellgren, Z. Hegedüs,  
"Neutron-diffraction studies and interatomic distances in Ca-Pr doped  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "  
Physica C **269**, 231-241 (1996).
- [26] J. L. Tallon,  
"The relationship between bond-valence sums and  $T_c$  in cuprate superconductors"  
Physica C **168**, 85-90 (1990).
- [27] I. D. J. Brown,  
"A determination of the oxidation states and internal stresses in  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ ,  $x=6-7$ "  
Solid State Chem. **82**, 122-131 (1989).
- [28] S. Ramesh, M. S. Hegde,  
"Bond-valence analysis of the charge distribution and internal stresses in the  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "  
Physica C **230**, 135-140 (1994).
- [29] R. Pinto, L. C. Gupta, R. Sharma, A. Sequiera, K. I. Gnanasekar,  
"Superconductivity in  $\text{Lu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ",  
Physica C **289**, 280-290 (1997).
- [30] S. V. Samoylenkov, O. Yu, Kaul A. R. Gorbenko,  
"An analysis of charge carriers distribution in  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  using the calculation of bond valence sums"  
Physica C **278**, 49-54(1997).

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés de la famille  $A_3B_3O_7$  ( $A=Y, R, Ba, Ca$ , et  $B=Cu, Co, Zn, Mo, Fe, \dots$ ect). Cette famille est formée par les substitutions cationiques des sites Y, Ba et Cu, dans le composé supraconducteur très célèbre Y123. Nous avons choisi deux systèmes différents  $RBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_{7-\delta}$  (noté ZnR123) et  $CoBa_2RCu_2O_{7-\delta}$  (noté CoR1212).

Les composés étudiés, sont élaborés par la réaction à l'état solide à partir d'oxydes et de carbonates qui sont  $R_2O_3, CuO, ZnO, Co_3O_4$  et  $BaCO_3$ .

L'étude du système ZnR123 montre la présence d'une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace Pmmm. Le taux d'orthorhombicité présente une variation unique. Cette dernière ou qui est différente de celle trouvée dans les composés R123 de référence.

Le système CoR1212 présente une structure cristalline tétragonale avec une augmentation du paramètre de maille a avec l'accroissement du rayon ionique.

L'étude approfondie de l'évolution des paramètres cristallographiques de la structure cristalline du système ZnR123, nous conduisons aux résultats suivants :

► il est bien connu que l'accroissement de la courbure du plan  $Cu_2O$ , est un paramètre très important pour la disparition de la supraconductivité. Dans le système ZnR123, nous avons détecté une sévère courbure du plan. Cette dernière ou qui est causée par le déplacement des atomes O2 et O3, dans deux sens inverses. L'atome O3 s'approche de la couche BaO, alors que l'atome O2 déplace vers l'atome R.

Ce déplacement est confirmé par l'augmentation des angles O3-Ba-O3, O3-Cu2-O3, Cu2-Cu2-O2, Cu2-O3-Cu2, O2-Cu2-O1 et O2-R-O1 et la diminution des angles O3-R-O3, O2-Cu2-O2, O2-Cu2-O3, Cu2-Cu2-O3, Cu2-O2-Cu2, O3-Cu2-O1 et O3-R-O1.

► la distances entre les deux plans  $Cu_2O$  devient plus large avec l'augmentation de R. Cette conclusion est confirmée par le développement remarquable de la distance R-Cu2, Cu2-O3(plan2), Cu2-Cu2(plan2). Ce résultat est justifie par l'évolution de la taille de l'élément R incorporé entre deux plans  $Cu_2O$ .

► l'étude de l'évolution des angles O2-Cu2-O2, O3-Cu2-O3, montre que ces angles sont stables (ils changent entre  $62,72^\circ$  et  $63,66^\circ$ ). Ces angles qui se trouvent entre le bloc pérovskite et le bloc rock salt, sont très importants pour la stabilité de la structure cristalline. Les angles situés dans la couche BaO, forment pareillement des triangles fixes. Ces triangles n'appartiennent pas au plan Cu2O, mais ils sont également localisés entre le bloc pérovskite et le bloc de rock salt.

► la distance Cu1-O1 diminue jusqu'à R=Y, puis augmente légèrement par 0,04 Å. Cette distance varie avec la même allure du taux d'orthorhombicité, mais dans le sens inverse. D'un autre côté, la distance Cu2-O1 augmente légèrement jusqu'à R=Y, ensuite elle diminue clairement avec l'accroissement du rayon ionique et la réduction de Tc. La variation de cette dernière est la même que l'allure du taux d'orthorhombicité.

► on observe que l'atome Ba s'approche au plan Cu2O et s'éloigne des chaînes Cu1O par la légère diminution de la distance Ba-Cu2 et l'accroissement faible de la distance Ba-Cu1. Le déplacement de l'atome Ba vers les plans Cu2O est très clair pour R=Nd où la supraconductivité disparaît complètement.

Dans cette étude, nous avons essayé d'exploiter les résultats de l'affinement Rietveld pour faire un calcul de la valence des liaisons par la méthode BVS. Les résultats de ce calcul montrent clairement que les atomes des composés ZnR123, présentent des valeurs de valence très proche de la valence théorique. L'exception c'est l'atome Tm dans le composé ZnTm123 qui présente une valence un peu loin et cela est expliqué par les contraintes appliquées à la structure cristalline à cause de la petite atome Tm qui remplace l'atome Y.

# RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés de la famille



Nous avons élaboré nos échantillons par la réaction à l'état solide à partir d'oxydes et de carbonates qui sont :  $R_2O_3$ , CuO, ZnO,  $Co_3O_4$ , et  $BaCO_3$ .

L'étude de la structure cristalline montre que le système  $RBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,1}O_y$  (noté ZnR123, avec R=Nd, Gd, Y, Er et Tm), garde la structure orthorhombique alors que le système  $CoBa_2RCu_2O_y$  (noté CoR123, avec R=Nd, Sm, Gd, Y, Er et Tm), se transforme vers la structure tétragonale.

L'étude approfondie de l'évolution des paramètres cristallographiques de la structure cristalline du système ZnR123, montre qu'il existe une forte courbure des plans. Cette dernière augmente avec l'augmentation du rayon ionique et la réduction de la température  $T_c$ . Cette conclusion est confirmée par le déplacement des atomes O2 et O3, dans les deux sens inverses. L'atome O3 s'approche de la couche BaO, alors que l'atome O2 déplace vers l'atome R. Ce déplacement est confirmé par l'augmentation des angles O3-Ba-O3, O3-Cu2-O3, Cu2-Cu2-O2, Cu2-O3-Cu2, O2-Cu2-O1 et O2-R-O1 et la diminution des angles O3-R-O3, O2-Cu2-O2, O2-Cu2-O3, Cu2-Cu2-O3, Cu2-O2-Cu2, O3-Cu2-O1 et O3-R-O1.

En outre, l'atome Ba s'approche au plan Cu2O et s'éloigne des chaînes Cu1O par la légère diminution de la distance Ba-Cu2 et l'accroissement faible de la distance Ba-Cu1. Les résultats de ce calcul BVS, montrent que les atomes des composés ZnR123, présentent des valeurs de valence très proche de la valence théorique. L'exception c'est l'atome Tm dans le composé ZnTm123 qui présente une valence un peu loin.

## Mots clés

Supraconductivité, Affinement Rietveld, la diffraction des rayons X, SHTc, Cuprates.

## Abstract

Single phase polycrystalline samples of  $RBa_2Cu_{2.9}Zn_{0.1}O_y$  ( $R= Y, Nd, Gd, Er, \text{ and } Tm$ ) ( $ZnR123$ ), were synthesized using the standard solid-state reaction method. They were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). XRD shows that all samples consist essentially of a single phase and retain the orthorhombic structure. The structure of the samples was refined by the Rietveld method with the help of the bond valence sum method. The variation of the lattice parameters and some meaningful bond angles and lengths with the ionic radius are discussed. In these compounds, the variations of the buckling angles  $Cu_2-O(2,3)-Cu_2$  and  $Cu_2-Cu_2-O(2,3)$  are unique : the bond angles  $Cu_2-O_3-Cu_2$  and  $Cu_2-Cu_2-O_2$  increase, whereas the bond angles  $Cu_2-O_2-Cu_2$  and  $Cu_2-Cu_2-O_3$  decrease. The variation of these bond angles brings about a strong curvative of the  $Cu_2O$  plane. Furthermore, we have found tree fixed triangles formed by the  $Cu_2, O_2$  and  $O_3$  atoms in addition to another fixed triangle  $O_1-Ba-O_1$  observed for the first time. BVS of  $Cu_2$  atom shows a specific and unique variation compared to other compounds.

### Keywords

Rietveld refinement, Superconductivity,  $CoBa_2RCu_2O_y$  superconductor related phases. Bond-valence sum. X-ray diffraction.

## المخلص

هذا العمل هو دراسة تطبيقية لتحضير عينات من أكاسيد مختلفة تعرف باسم الكيبرات. هذه الأكاسيد تتشابه في بنيتها الى حد كبير مع الخزفيات الفائقة الناقلية من العائلة 123. قمنا بتحضير مختلف العينات المدروسة مخبريا اعتمادا على طريقة التفاعل في الحالة الصلبة التي تعتبر طريقة سهلة و غير مكلفة. دراسة العينات كان عن طريق تقنية انعراج الأشعة السينية بطريقة المسحوق التي استعملت نتائجها لحساب مختلف العوامل لتحديد البنية البلورية الدقيقة عن طريق استعمال تحسين ريتفلد الذي اثبت فعاليته في البحث عن البنى البلورية الدقيقة.

### الكلمات المفتاحية:

الأشعة السينية، تحسين ريتفلد، الخزفيات الفائقة الناقلية، الكبريت، الاكاسيد 123.