

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

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

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

OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX

INTITULE

**ETUDES DE L'EFFET DES SUBSTITUTIONS ET ADDITIONS DE
METAUX ALKALINS SUR LES PROPRIETES DE CERAMIQUES
SUPRACONDUCTRICES A BASE DE BISMUTH.**

PAR : BELALA Karima

Soutenu le : 08/ 09/ 2021

Président :	Z. OUILI	Prof.	Université Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur :	A. AMIRA	Prof.	Université Mohamed Seddik Benyahya Jijel
Examineurs :	R. BENSAHA	Prof.	Université Frères Mentouri-Constantine 1
	M. BOUDISSA	Prof.	Université Ferhat Abbas Setif.
	S. KHENE	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba
Invité :	Med. F. MOSBAH	Prof.	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine

REMERCIEMENTS

*Il m'est agréable de remercier tout d'abord mon directeur de thèse Mr le professeur **M. F MOSBAH**, de l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de mes travaux de thèse. Ses compétences, son dynamisme et sa grande disponibilité ont été capitaux dans l'avancement de ce projet.*

*Je tiens à remercier vivement le professeur **A. AMIRA** (Université de Jijel), d'avoir accepté d'en être rapporteur de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi au professeur **Z. OUILI** (Université des frères Mentouri Constantine 1), pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Je voudrais également remercier **tous** les membres du jury le professeur **R. BENSABA** (Université des frères Mentouri Constantine 1), professeur **S. KHENE** (Université Annaba) et le professeur **M. BOUDISSA** (Université Sétif) **pour avoir accepté** ce rôle et pour l'honneur qu'ils me font de **juger mon travail**.*

*J'ai eu de la chance de travailler au sein du laboratoire du département de Physique de l'Université de Salerne en Italie ce qui c'est avéré une expérience très enrichissante. Je remercie tout particulièrement le professeur **M. POLICHETTI** et le docteur **A. GALLUZZI** pour leur aide précieuse.*

A tous mes amies et collègues de l'académie militaire interarmes de Cherchell ainsi que tout le cadre professoral et administratif de département de physique - Université frères Mentouri Constantine I.

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

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

Karima BELALA

Dédicace

*Je dédie ce travail à ma **mère**, à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi.*

*À mon cher père **KHALED**, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !*

*À mon **mari** qui n'a jamais cessé de me soutenir pour que je puisse finir mes études, je te remercie d'avoir cru en moi.*

*À mes enfants **Racim** et **Khaled** qui ont été ma source d'inspiration.*

*À toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes **frères** : **Réda, abd el karim** et **cherif** mes sœurs : **Houda** et **Amel***

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

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE1 : Généralités et éléments de théorie sur la supraconductivité	
I .1.Historique	5
I .2. Propriétés des supraconducteurs	7
I.2.1.Résistance électrique nulle	7
I.2.2.Diamagnétisme parfait	7
I.3. Surface critique	9
I.3.1.Courant critique	9
I.3.2.Température critique Tc	10
I.3.3.Champ magnétique critique	10
I.4.Les supraconducteurs de type I et II	10
I.5.longueurs caractéristiques	13
1.5.1. Profondeur de pénétration	13
1.5.2. Longueur de cohérence	14
I.6. Théorie Ginzburg–Landa	14
I.7.La théorie dite BCS.	16
Références bibliographiques du chapitre I	18
CHAPITRE II : Structure cristalline et effet du dopage	
Introduction	21
II.1.Eléments Chimiques	21
II.2.Propriétés générales des cuprates	22
II.2.1.Les plans CuO ₂	22
II.2.2.Région antiferromagnétique	24
II.2.3.La région supraconductrice	25
II.3. Céramiques et supraconductivité	26
II.4. Structure cristalline des différents composés supraconducteurs	29
II.5.Effet du dopage dans les phases (Bi) 2212 et (Bi,Pb)-2212	34
II .6.quelques Applications des supraconducteurs en électrotechnique	36
Références bibliographiques du chapitre II	41

CHAPITRE III : Elaboration de la phase Bi(Pb,k)2212 et Techniques de Caractérisation

Introduction	43
III.1.Diagramme de phase du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O	44
III.2.Elaboration des échantillons	46
III.2.1.Par substitution	46
III.2.1.1.Préparation des mélanges	46
III.2.1.2.Mélange et broyage	46
III.2.1.3.Calcination	46
III.2.1.4.Frittage	47
III.2.1.4.La mise en forme	48
III.2.2.Par Addition	49
III.2.1.1.Préparation des mélanges	49
III.2.1.2.Mélange et broyage	49
III.2.1.3.Calcination	49
III.2.1.4.Dopage	49
III.3.Techniques de caractérisation	52
III.3.1.Diffraction des rayons X (DRX)	52
III.3.2.Indexation des raies de diffraction et Celref	53
III.3.3.Microscopie électronique à balayage (M.E.B)	53
III.3.4.Résistivité électrique	56
III.3.5.Aimantation	58
Références bibliographiques du chapitre III	60

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Introduction	61
IV.1.La substitution	61
IV.1.1.Etude structurale des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$	61
IV.1.1.1.Diffraction de rayons X (DRX)	61
IV.1.1.2.Paramètres de mailles	66
IV.1.1.3.Observation au MEB	68
IV.1.2.Etude électrique et magnétique des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$	71

IV.1.2.1. Propriétés électriques	71
IV.1.2.2. Propriétés magnétiques	73
IV.2. L'addition	77
IV.2.1. Etude structurale des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}\text{K}_x$	77
IV.2.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)	77
IV.2.1.2 Paramètres de mailles	81
IV.2.1.3. Observation au MEB	83
IV.2.2. Etude électrique et magnétique des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}\text{K}_x$	87
IV.2.2.1. Propriétés électriques	87
IV.2.2.2. Propriétés magnétiques	89
Interprétation des résultats	93
Références bibliographiques du chapitre IV	95

INTRODUCTION GENERALE

La supraconductivité est un phénomène qui a lieu à des températures très basses où certains matériaux et métaux, perdent toute résistance électrique en dessous d'une température qu'on qualifie de critique et appelée T_C . Les matériaux supraconducteurs possèdent, en plus de cette remarquable propriété électrique, la propriété magnétique particulière, en dessous de T_C , d'expulser totalement le champ magnétique hors de leurs volumes et sont donc des diamagnétiques parfaits [1]. La densité de courant critique « J_c » et le champ critique « H_c » sont, avec la température, les paramètres définissant le phénomène de supraconductivité. Cette dernière disparaît lorsque la température, la densité de courant ou le champ magnétique appliqué dépassent leurs valeurs critiques.

La supraconductivité a été découverte en 1911 au laboratoire de l'université de Leiden, lors de l'étude de la dépendance de la résistivité électrique du mercure en fonction de la température par H. Kamerlingh Onnes. H. K. Il avait réussi, trois ans auparavant, à liquéfier de l'hélium et à mettre au point la technique nécessaire pour atteindre une température de quelques degrés Kelvin [2]. Onnes a découvert que la résistance électrique de différents métaux, comme par exemple le mercure et le plomb, disparaissait lorsque leur température était en dessous d'une température critique T_C . A cette température, une transition de l'état normal à celui supraconducteur, a eu lieu dans le matériau. Le phénomène n'est observé que pour des courants inférieurs au courant critique annulant la Supraconductivité.

La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS) a donné, en 1957, une première explication cohérente et microscopique de la supraconductivité. L'absence de résistance électrique dans les premiers supraconducteurs découverts était ainsi expliquée par la capacité des électrons du matériau de former des paires appelées « paires de Cooper ». Cela semble en contradiction avec ce qu'on connaît de l'électricité. Des charges identiques (les charges négatives des électrons) qui ne se repoussent pas ? En fait, les électrons d'une même paire échangeraient des phonons (le phonon est aux ondes mécaniques ce que le photon est aux ondes lumineuses), ce qui permet de maintenir leur interaction. C'est d'ailleurs cette interaction qui permet aux paires de Cooper de traverser un cristal sans rencontrer la moindre résistance. Le diamagnétisme parfait dans les supraconducteurs a été découvert en 1933 par Meissner et Ochsefeld [3]. Cette propriété, bien particulière et exclusive, empêche dans un supraconducteur la pénétration du champ magnétique lorsqu'il est appliqué pour la première

INTRODUCTION GENERALE

fois, mais aussi expulse du supraconducteur n'importe quel champ magnétique lorsque la température descend en dessous de la valeur critique [1]. En utilisant ces caractéristiques et en considérant pour la première fois l'aspect quantique, les frères F. et H. London proposent en 1935 une première explication un modèle phénoménologique avec les équations qui portent leurs noms [4]. La décennie qui débute en 1950 voit l'élaboration de deux théories importantes : la théorie de Ginzburg et Landau (G.L) décrivant la transition de phase entre l'état supraconducteur et l'état normal et sept ans plus tard (1957) la théorie microscopique de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS). Cette dernière théorie est basée sur la possibilité fondamentale (Cooper, 1956) que, à très basse température et dans un système contenant plusieurs électrons, n'importe quelle petite attraction peut lier les électrons deux à deux et former des paires appelées paires de Cooper. Juste après en 1959, Gorkov montre comment avec des opérateurs et des transformations appropriés la théorie GL peut être déduite de la théorie BCS [5]. La possibilité pour un matériau d'être supraconducteur était réservée à la plupart des métaux purs et leurs alliages. Les modèles théoriques étaient figés et imposait une limite de 30 K à la température de transition. La découverte de la supraconductivité à des températures largement plus importantes (d'où le nom supraconductivité haute température) et dans des matériaux considérés jusque-là comme des isolants, des céramiques à base d'oxydes, a provoqué un choc qui a remis en cause beaucoup de concepts bien établis. La supraconductivité, tout en étant expliquée dans certains de ces aspects, un phénomène mal compris. Les chercheurs n'avaient jamais considéré les céramiques en général et spécialement les oxydes, normalement isolants, comme de possibles matériaux supraconducteurs. En 1986, Alex Muller et Georg Bednorz découvrent la supraconductivité avec la température de transition la plus haute connue (30 K) dans un composé de céramique fragile à base d'oxyde de cuivre. Cette découverte a induit un effort de recherche important qui a permis la découverte de nombreux matériaux supraconducteurs à des températures supérieures à celle de l'azote liquide (77 K). Ce phénomène est aujourd'hui un enjeu international de première importance. De nombreux laboratoires sont en compétition à travers le monde pour découvrir des matériaux supraconducteurs à température ambiante et pouvoir utiliser convenablement à la température de l'azote liquide ceux découverts jusqu'à présent. Pour cela, une bonne connaissance des paramètres physiques intervenant dans la supraconductivité à haute température, est nécessaire. Les différentes théories élaborées ne donnent pas encore une description satisfaisante pour un contrôle total de tous les paramètres et des limitations

INTRODUCTION GENERALE

rencontrées dans leur utilisation. Parmi ces paramètres, le dopage est reconnu comme ayant un rôle primordial dans l'apparition de la supraconductivité dans ces matériaux. C'est dans ce cadre que s'insère notre travail.

Le travail, présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude de la substitution par le Potassium sur le site calcium (Sr) de la phase Bi(Pb)2212, de son effet sur les propriétés structurales et supraconductrices et de l'étude de l'addition du Potassium dans le même composé. Le mémoire comporte quatre chapitres.

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

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des structures des différents Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC), aux propriétés des cuprates à base de bismuth et à l'effet des substitutions et des additions dans les différents sites des phases Bi2212 et Bi(Pb)2212.

Le troisième chapitre est consacré à la connaissance des différentes techniques de caractérisation de nos échantillons ainsi que les procédures utilisées pour l'élaboration de la phase Bi(Pb)2212 par substitution et par ajout de KOH.

Le dernier chapitre est consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus.

References

- [1] R.Casalbuoni, Lecture notes of superconductivity:condensed matter and QCD, p.2 (2003).
- [2] M. Tinkham, Introduction to superconductivity - 2^o Ed. Chapitre 1, p.1 (1996).
- [3] Fujita S., Godoy S. Quantum statistical theory of superconductivity (Kluwer, 2002) (359s)chapire 1,p.2.
- [4] E. C. Morelli, «Supraconductivité HTc et Flux magnétiques», pp.4-9, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, octobre (1999).
- [5] Ph. Mangin, «Supraconductivité : un condensât de physique», chapitre 2, p.1, Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).

Chapitre I
**Généralités et éléments de
théorie sur la supraconductivité.**

I.1. Historique :

Depuis sa découverte en 1911, l'histoire de la supraconductivité est l'une des aventures les plus passionnantes de la physique. Elle a été directement responsable de pas moins de cinq prix NOBEL :

Heike Kamerlingh ONNES [1], pour la découverte du phénomène (1913), John BARDEEN, Leon COOPER et Robert SCHRIEFFER, pour une théorie microscopique (1972) [2], Brian JOSEPHSON et Ivar GIAEVER, pour des contributions théoriques et expérimentales montrant des effets tunnel quantique et de cohérence (quantum coherence and tunneling) (1973) [3], Alex MÜLLER et Johannes Georg BEDNORZ [4], pour la découverte des supraconducteurs à haute température (1987), et Alexei ABRIKOSOV et Vitaly GINZBURG pour leurs travaux approfondis sur les supraconducteurs de type II et la physique des vortex (2003) [5].

De manière moins directe, on peut noter d'autres lauréats de ce prestigieux prix qui ont apporté des contributions majeures sur le sujet, tels que Lev LANDAU (1962), Philip Warren ANDERSON (1967), Pierre-Gilles DE GENNES (1991), Jhon Michael KOSTERLITZ (2016) et David THOULESS (2016).

Quant à l'avenir, il est plus que probable que la liste des gagnants sera rejointe par celui qui expliquera de façon convaincante les mécanismes de ce qu'on appelle la supraconductivité « à haute température » (High-Tc), ou qui découvrira de nouveaux matériaux à température critique proche de la température ambiante.

Après la découverte des cuprates, il n'y a pas encore de théorie qui fasse consensus pour expliquer l'origine de leur état supraconducteur. Pendant cette période, prévalait une certitude que le fer, du fait de ses propriétés magnétiques, empêchait l'apparition de l'état supraconducteur dans un matériau. Comme beaucoup d'autres, cette certitude fut balayée par la découverte en 2008 du groupe de Hosono [6] d'une famille de supraconducteurs à haute température à base de fer. Ainsi, une Tc de 26 K fut observée dans un matériau à base de fer et, quelques années plus tard, des supraconducteurs à base de fer ayant des Tc aussi hautes que 55 K furent découverts. Jusqu'en 2014, ce record de Tc chez les supraconducteurs à base de fer n'avait pas été battu et il semblait y avoir peu d'espoir que cette famille détrône les cuprates comme meilleurs supraconducteurs à haute température. Cependant, une découverte monumentale arriva en 2014 avec l'observation d'une transition supraconductrice au-delà de 100 K dans des couches minces de FeSe [7], doublant presque le record de Tc chez les supraconducteurs à base de fer. Ce fut le début de quelques années d'étude acharnée sur le FeSe par la communauté des supraconducteurs à haute température. Comprendre le mécanisme

d'appariement causant la robuste supraconductivité dans le FeSe pourrait être la clef pour résoudre l'énigme des supraconducteurs à base de fer et peut-être même celle de la supraconductivité à haute température.

De nombreux physiciens et chimistes célèbres ont laissé leur trace dans l'histoire. On peut citer Walther MEISSNER et Robert OCHSENFELD, les frères Fritz et Heinz LONDON, Brian PIPPARD, Bern MATTHIAS, Herbert FRÖHLICH, Paul CHU. Enfin, de nombreuses femmes et hommes ont consacré du temps et de l'enthousiasme au sujet dans le passé et continuent de le faire à ce jour.

La Figure I.1 montre l'évolution de la T_c depuis la découverte de la supraconductivité.

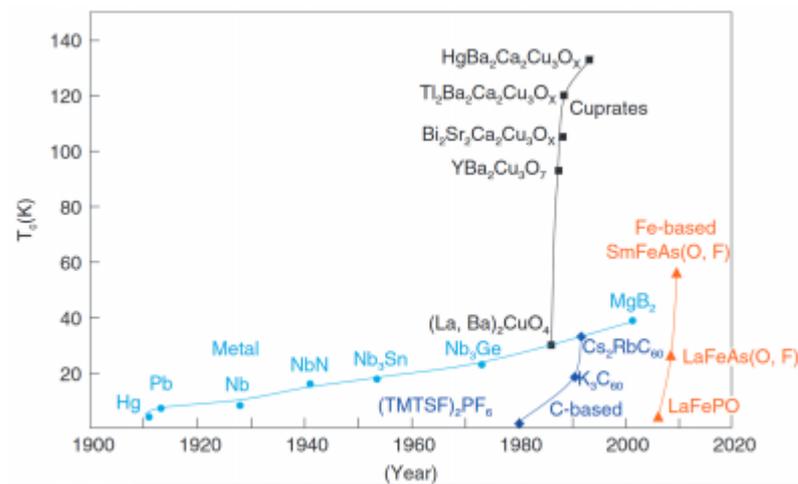


Figure.I.1. Evolution de la température critique depuis la découverte de la supraconductivité au début du siècle dernier [8].

La substitution et l'addition dans la phase Bi2212 ont été étudiées par plusieurs auteurs. La substitution de Pb par Bi donne une stabilité à la phase Bi2212 et influe aussi sur les propriétés physiques et microstructurales de la phase. Cette substitution rend plus facile l'élaboration du composé Bi2212. D'autres études se sont intéressées à la substitution par des éléments de terres rares ou à l'incorporation d'impuretés magnétiques ou non magnétiques dans les différents sites des atomes du composé.

I.2. Propriétés des supraconducteurs :

I.2.1. Résistance électrique nulle :

La supraconductivité est caractérisée par l'absence totale de résistance électrique. Ainsi, dans l'état supraconducteur, le matériau, lorsqu'il est parcouru par un courant électrique, ne présente aucune dissipation d'énergie même lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Une boucle supraconductrice fermée sur elle-même pourrait ainsi être parcourue par un courant qui resterait pratiquement constant. C'est le principe des aimants permanents pour RMN et imagerie médicale à RMN (IRM). Cette propriété fait deviner un ordre bien particulier dans le matériau.

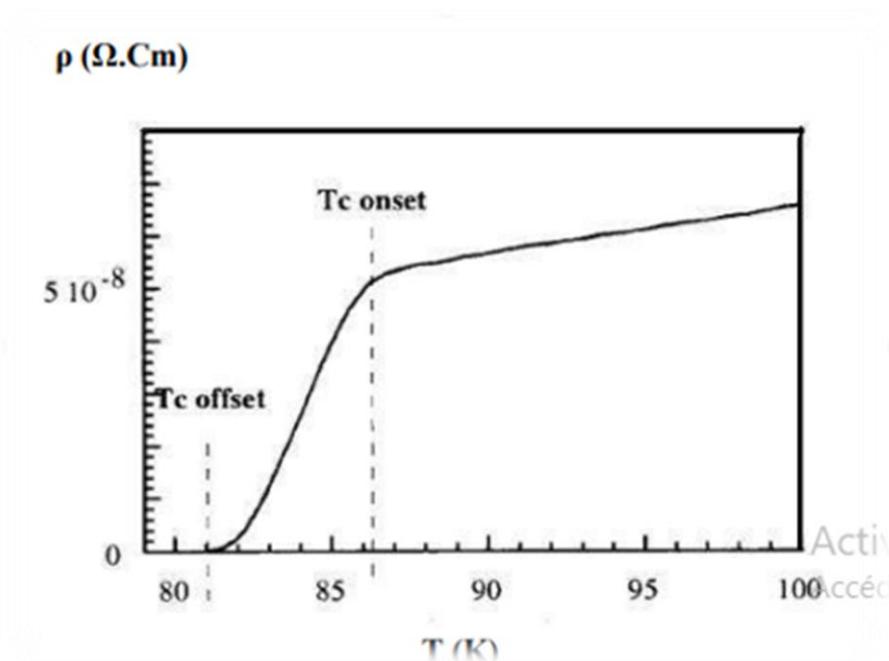


Figure.I.2. Variation de la résistivité en fonction de la température d'un Supraconducteur [9].

I.2.2. Diamagnétisme parfait (ou effet Meissner) :

Une parfaite conductivité (résistance nulle) n'est pas l'unique propriété des supraconducteurs. En 1933, Meissner et Ochsenfeld remarquent [10] que les supraconducteurs ont la capacité de pouvoir expulser totalement un champ magnétique extérieur. Ces matériaux sont donc des diamagnétiques parfaits (Figure.I.3) [11].

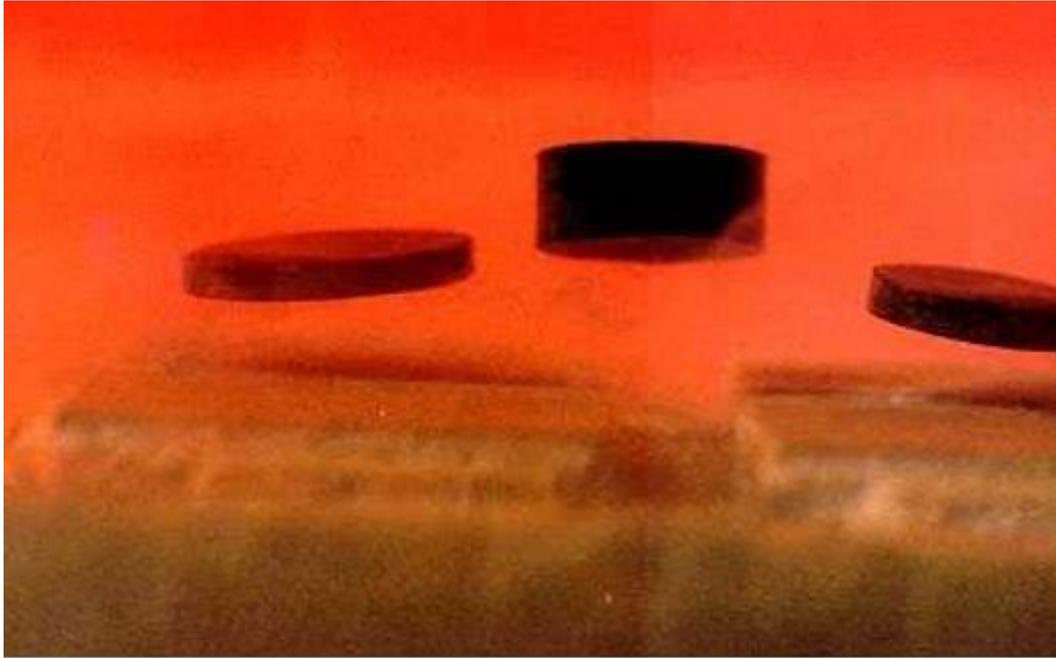


Figure .I.3. Lévitacion conséquent de l'effet Meissner dans des pastilles supraconductrices [12].

Ce comportement montre le caractère inhabituel des supraconducteurs par rapport aux conducteurs parfaits. Lorsqu'un supraconducteur est amené en dessous de sa température critique, en présence d'un champ magnétique extérieur, celui-ci est expulsé du matériau. La même chose se produit si l'on refroidit le supraconducteur puis on applique un champ magnétique. Dans les deux cas, des courants se développent et annulent le champ à l'intérieur de l'échantillon. On dit qu'ils font écran à la pénétration du champ dans l'échantillon et on les appelle courants d'écrantage. Par contre, le comportement d'un conducteur parfait est différent. Lorsqu'il est refroidit, en l'absence de tout champ, et qu'on lui applique un champ magnétique, le matériau repoussera les lignes de champ de telle sorte qu'elles le contourneront sans le pénétrer, et si le même matériau est refroidi en présence d'un champ magnétique, celui-ci traversera l'échantillon, comme le montre la Figure I.4 [12].

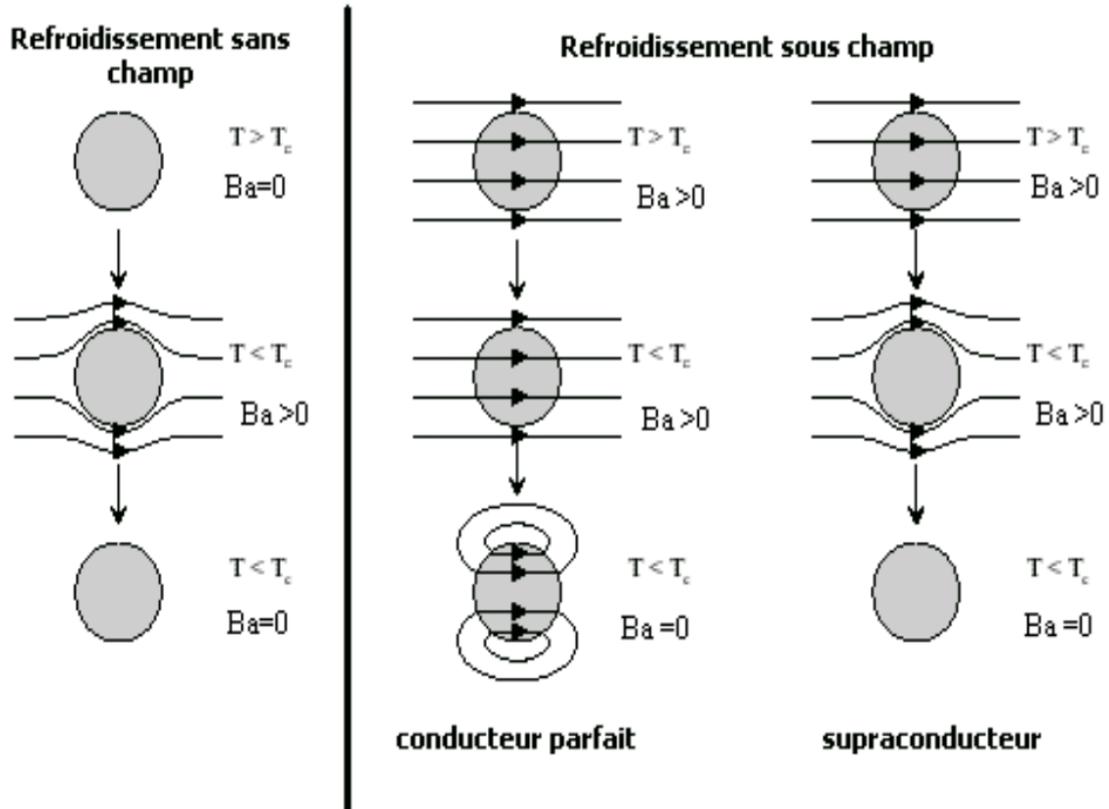


Figure.1.4. Comportement d'un supraconducteur et d'un conducteur parfait sous champ magnétique en fonction de la température [13].

1.3. La Surface Critique :

L'état métastable de la supraconductivité est caractérisé par trois paramètres : la température, le champ magnétique et la densité de courant circulant dans le supraconducteur. Ces paramètres définissent la surface critique (J, T, H) en deçà de laquelle le matériau est dans un état non dissipatif et au-delà de laquelle il devient dissipatif et tout point situé dans le volume est un point de fonctionnement où la supraconduction est possible. Tout point situé à l'extérieur de cette surface représente un comportement normal, Cette surface peut être visualisée sur la Figure 1.5. [13].

1.3.1. Courant critique :

Le courant circulant dans un supraconducteur génère un champ magnétique à la surface du conducteur, le courant critique est simplement le courant pour lequel le champ magnétique généré est égal au champ magnétique critique. En conséquence il dépend également de la température.

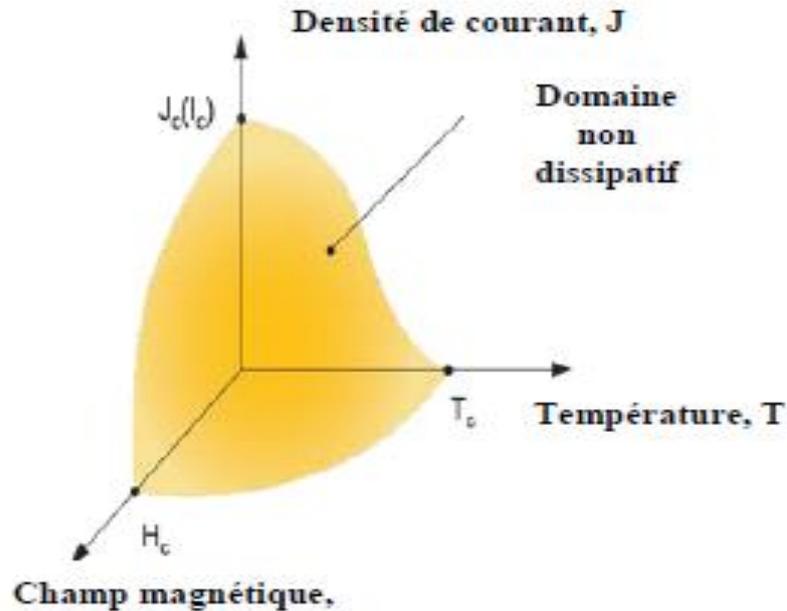


Figure.1.5. Représentation schématique des délimitations du domaine supraconducteur par la température, le champ magnétique et la densité de courant critique [13].

1.3.2. Température critique T_c :

Les supraconducteurs perdent toute résistance à l'écoulement de courant électrique continu une fois refroidis au-dessous d'une température critique, qui est différente pour chaque matériau supraconducteur. En dessous de T_c le matériau est supraconducteur, au-dessus il se comporte de façon normale.

1.3.3. Champ magnétique critique :

Lorsqu'un supraconducteur est en présence d'un champ magnétique extérieur la supraconductivité disparaît dès que ce champ dépasse une valeur critique. Ce comportement est lié à la pénétration du champ dans ce supraconducteur (Effet Meissner).

1.4. Les supraconducteurs de type I et II :

Il existe deux différents types de supraconducteurs. Les supraconducteurs dits de type I (en majorité des corps purs monoatomiques) présentent un état Meissner à une température inférieure à la température critique et en présence d'un champ magnétique ne dépassant pas la

valeur critique H_c (maximum 10 mT dans les matériaux connus). Par contre les supraconducteurs de type II (alliages ou composés intermétalliques) peuvent, au-dessous de la température critique, se trouver soit dans l'état Meissner délimité par le premier champ critique H_{c1} , soit dans l'état mixte délimité par le deuxième champ critique H_{c2} . L'état mixte peut supporter des champs critiques de l'ordre de 50-100 T. Cet état est caractérisé par la coexistence de zones normales plongées dans un milieu supraconducteur. Dans l'état mixte le champ magnétique pénètre l'échantillon localement, sous forme de « lignes de flux » isolées. Ces lignes sont appelées vortex à cause des tourbillons de porteurs de charge supraconducteurs les entourant. En première approche, ces zones prennent la forme de tubes de rayon ξ (longueur de cohérence) à l'intérieur desquels le supraconducteur est dans l'état normal. Ces tubes, orientés suivant le champ magnétique, canalisent tous le même quanta de flux Φ_0 et sont appelés vortex à cause des courants supraconducteurs tourbillonnant autour [11] comme le montre la figure I.6.

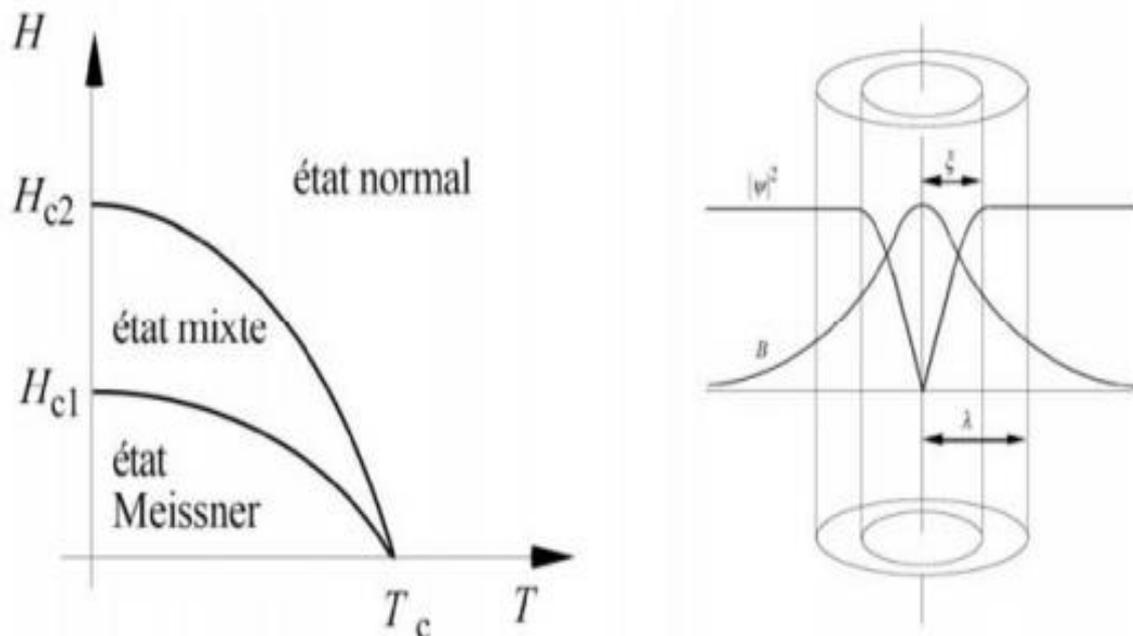


Figure. I.6. Diagramme de phase H-T d'un supraconducteur de type II et allures du champ magnétique et de la densité de paires de Cooper au voisinage d'un vortex [11].

Les valeurs de champ critique H_c (pour les supraconducteurs de type I), H_{c1} , H_{c2} (pour les supraconducteurs de type II) dépendent de la température et s'annulent à T_c . La diminution est lente pour les très basses températures, puis beaucoup plus rapide lorsque la température se

rapproche de la température critique. Ces variations déterminent ainsi, dans le plan (T, H), un diagramme de phase comme le montre, pour les deux types des supraconducteurs, la Figure I.7.

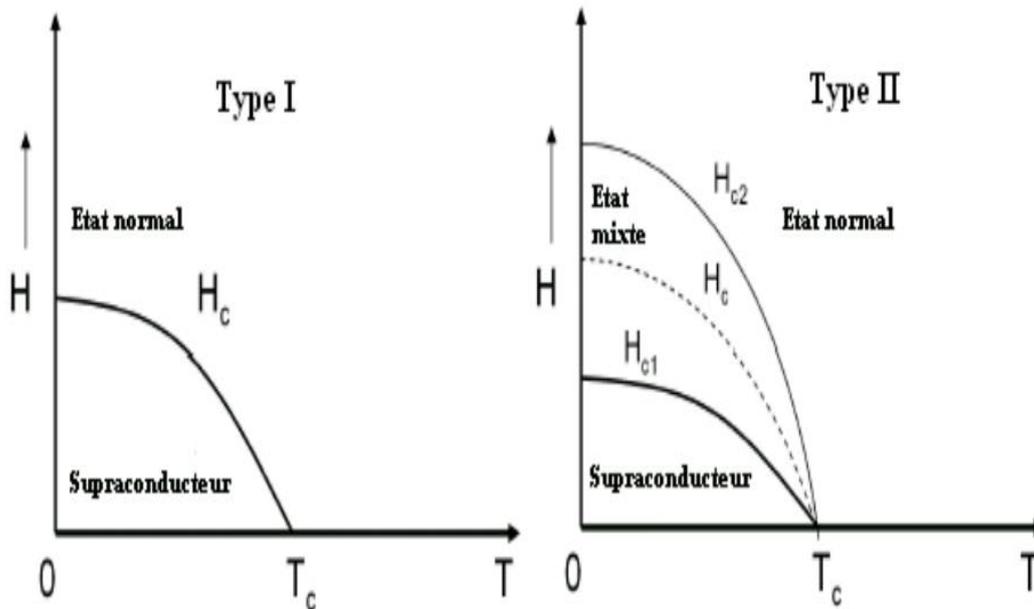


Figure.I.7. Diagramme de phase d'un supraconducteur de Type I et II [14]

Un vortex est un tube de flux magnétique constitué d'un cœur de rayon ξ contenant des électrons "normaux", autour duquel circulent, sur un rayon λ , des courants supraconducteurs qui écrantent le champ magnétique appliqué. Dans le cas d'un film épais et d'une excitation magnétique appliquée selon l'axe Oz, le champ magnétique et la densité de courant d'écrantage engendrée par une ligne de flux varient radialement.

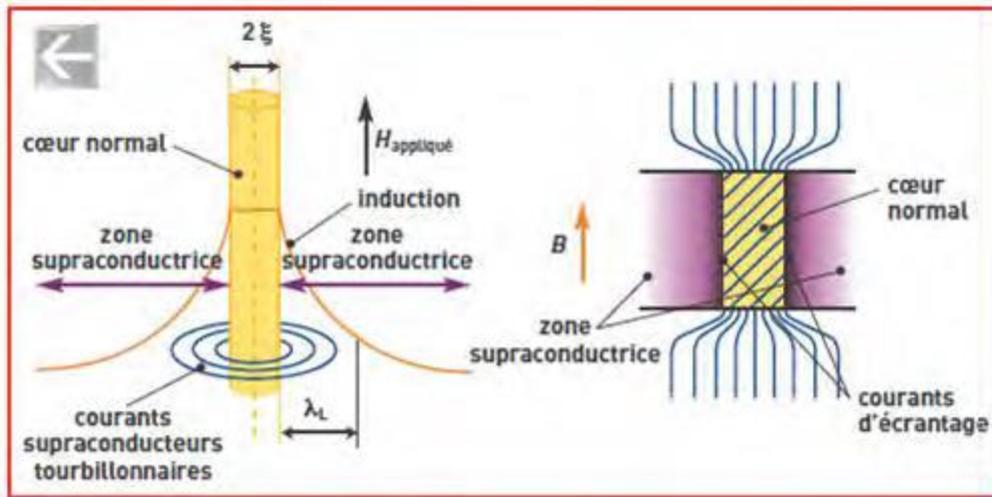


Figure I.8. Schéma d'un vortex mettant en évidence la longueur de cohérence et la profondeur de pénétration [15].

Les vortex se repoussent entre eux sous l'action répulsive des forces de Lorentz et c'est la pression magnétique qui les fait rentrer. Abrikosov a montré qu'ils formaient un réseau triangulaire [16]. Les vortex peuvent se déplacer sous l'effet des forces de Lorentz en dissipant de l'énergie. Cependant, les défauts et impuretés présents dans le matériau peuvent bloquer ce mouvement, provoquant l'ancrage des vortex. Le déplacement des vortex est un phénomène thermiquement activé [17].

I.5. Longueurs caractéristiques :

Deux longueurs caractéristiques déterminent la plupart des propriétés des supraconducteurs, la profondeur de pénétration λ et la longueur de cohérence ζ .

1.5.1. Profondeur de pénétration :

Les frères London [18] ont montré que dans un matériau supraconducteur, l'induction magnétique ou bien le flux magnétique, pénètre sur une certaine distance avant de s'annuler, cette distance est appelée profondeur de pénétration ou longueur de pénétration de London λ_L . Sa valeur, dépendante du matériau, est comprise entre quelques dizaines d'angströms et quelques centaines de nanomètres. La dépendance en température de λ , dans le modèle de Ginzburg et Landau, est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_{GL} = \frac{\lambda_{GL}(t=0)}{\sqrt{1-t}} \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Où : } t = \frac{T}{T_c}$$

1.5.2. Longueur de cohérence :

La longueur de cohérence ξ représente la dimension spatiale d'une paire supraconductrice. Dans le matériau, elle peut être aussi définie comme l'épaisseur minimale de l'interface entre une région supraconductrice et une région normale ou le vide. La dépendance en température de ξ est similaire à celle de λ . Etablie par le même modèle phénoménologique de Ginzburg et Landau, elle est donnée par la relation suivante :

$$\xi_{GL}(t) = \frac{\xi_{GL}(t=0)}{\sqrt{1-t}} \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Où : } t = \frac{T}{T_c}$$

I.6. Théorie Ginzburg–Landau :

La théorie développée par GINZBURG et LANDAU (GL) en 1950 [19] introduit un paramètre d'ordre complexe $\Psi(\mathbf{r})$ caractérisant la supraconductivité dans le cadre général de la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre. La signification physique de ce paramètre est que $n_s(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2$, appelé densité superfluide, est proportionnel à la densité d'électrons supraconducteurs (i.e. d'électrons constituant des paires de Cooper).

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

$$f = f_{n0} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 \quad (\text{I.3})$$

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

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

$$- \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] \quad (\text{I.4})$$

$$f - f_{n0} = - \frac{\alpha^2}{2\beta} = - \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (\text{I.5})$$

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

$$\frac{1}{2} m^* |i\hbar\nabla + e^* A\Psi|^2 \quad (\text{I.6})$$

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

En développant le paramètre d'ordre en module et phase, ce terme s'écrit comme la somme d'une énergie de gradient d'amplitude :

$$\frac{1}{2} m^* \hbar^2 (\nabla|\Psi|^2) \quad (\text{I.7})$$

et de l'énergie cinétique d'une paire d'électrons

$$\frac{1}{2} m^* |(\hbar\nabla\varphi + e^* A)^2 \Psi|^2 \quad (\text{I.8})$$

$$\mathbf{p} = \hbar\nabla\varphi = m^* \mathbf{v} - e^* \mathbf{A} \quad (\text{I.9})$$

Dans laquelle le moment cinétique ne dépend pas de la jauge. Enfin, en présence d'un champ magnétique, on ajoute le terme d'énergie magnétique, et l'énergie libre s'écrit:

$$f = f_{n0} + \alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 + \frac{1}{2}m^*|\mathbf{i}\hbar\nabla + e^*A\Psi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} \quad (\text{I.10})$$

En présence d'un champ magnétique extérieur B_0 , l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique si son enthalpie G est minimale.

$$G = \int d\mathbf{r}^3 \left[f - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{b}B_0 \right] \quad (\text{I.11})$$

Un calcul variationnel par rapport à Ψ et A conduit à deux équations différentielles : L'une définissant la densité de courant locale [20] ; L'autre contenant les paramètres du matériau [21]. Le calcul rend nécessaire l'ajout d'une condition limite. Elle permet de spécifier qu'aucun courant ne sort de l'échantillon lorsqu'il est plongé dans un milieu isolant

$$|(\mathbf{i}\hbar\nabla + e^*A)\Psi|_{\mathbf{n}} = \mathbf{0} \quad (\text{I.12})$$

Il est important de remarquer que cette condition impose indirectement que les singularités du paramètre d'ordre, et donc les lignes de vortex, sortent de l'échantillon perpendiculairement à la surface. L'équation permet de mettre en évidence la quantification du flux à l'intérieur d'un supraconducteur, le calcul de son intégrale de contour le long d'un chemin fermé où $j=0$ (loin d'une singularité) montre que le flux à l'intérieur de cette boucle est un multiple de :

$$\Phi_0 = \hbar/e^* \approx 2.10^{-15} \text{Wb} \quad [22].$$

I.7. La théorie BCS :

Les propriétés supraconductrices peuvent être expliquées par la théorie dite BCS, formulée par Bardeen, Cooper et Schrieffer [23]. D'après cette théorie, schématisée sur la Figure I.9., le passage d'un électron déforme le réseau cristallin constitué d'ions positifs. Ceci crée une zone locale électriquement positive qui persiste compte tenu de la grande inertie des ions. Cette zone attire un autre électron qui se trouve apparié indirectement au précédent. L'ensemble se nomme « paire de Cooper ». Ces paires forment des bosons qui peuvent être en grand nombre dans le même état d'énergie, correspondant à l'énergie la plus basse. Par conséquent elles ne peuvent pas dissiper d'énergie et se déplacent sans résistance. Un courant électrique peut donc circuler presque indéfiniment dans le matériau.

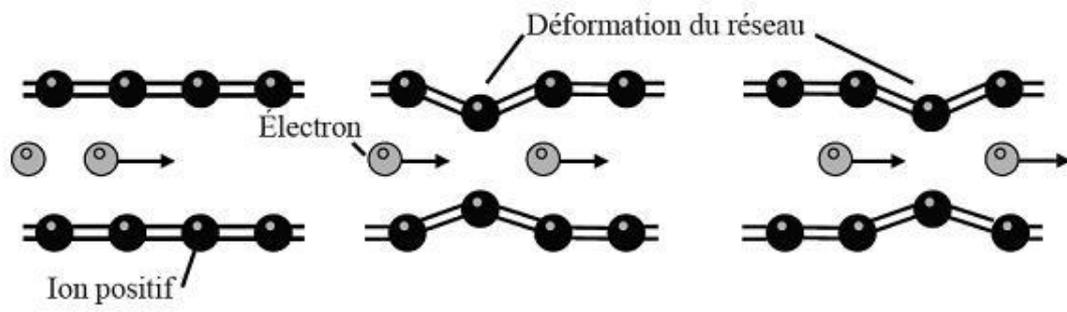


Figure. I.9. Réarrangement des atomes dans un supraconducteur [15].

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Ph. Mangin, «Supraconductivité: un condensât de physique», chapitre1, p. 1, Ecole des mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).
- [2] Ph. Mangin, Rémi Kahn, «Supraconductivité: La théorie microscopique BCS», chapitre1, p. 8, (2013).
- [3] Yves Noat, « Mémoire d'habilitation à diriger des recherches », Sorbonne Université, France (2018).
- [4] T.S.Ruggiero, A.D.Rudman, Superconducting Devices, Academic Press Inc., p.396, San Diego (1990).
- [5] DAO Vu Hung, « Thèse de Doctorat », Université Grenoble I-Joseph Fourier, France (2006).
- [6] Gabrielle Beaudin, « Thèse de Doctorat », Université de Montréal, Canada (2020).
- [7] P. Bourgeois-Hope, « Mémoire présenté au département de physique en vue de L'obtention du grade de maitre en sciences (M.Sc.) », Université de Sherbrooke, Québec, Canada (2017).
- [8] M. Gilles Lenoir, «Thèse de doctorat », Université Paris Saclay, France (2017).
- [9] S. Mahamdioua, «Thèse de doctorat », Université Sedik ben yahia de Jijel, Jijel (2019).
- [10] N. Nibbio, «Thèse de Doctorat », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (1999).
- [11] R. Sanjinés, «Travaux pratiques avancés: Supraconductivité II», Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse (2014).
- [12] F. Benmaamar, «Thèse de Magister », Université des frères Mentouri Constantine 1, (2006).
- [13] T. Lecrevisse, «Thèse de Doctorat», Université de Grenoble, France (2012).
- [14] E. C. Morelli, «Supraconductivité HTc et Flux magnétiques», pp.4-9, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (1999).
- [15] N. Boussouf, «Thèse de doctorat », Université des frères Mentouri Constantine 1, (2011).
- [16] Jean Claude FRISON, «Thèse de doctorat», Université de Bordeaux, France (1990).
- [17] M. Cyrot, E. Du Tremolet De Lacheisserie, B. Dieny, M. Décorps, «Magnétisme, Matériaux et Applications», Collection Grenoble Sciences, France (2000).
- [18] T. P. Sheahen, «Introduction to hight temperature superconductivity », Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, Chapitre 2, p 23 (2002).
- [19] O. L. Ginzburg, L. D. Landeau, Zn.Eksperim. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950).

[20] J. Exptl. Theoret, Phys (U.S.S.R.) Sov. Phys. JETP 36, 1918-1923 (1959).

[21] A. A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP 5, 1174 (1957).

[22] Joseph SCOLA, «Thèse de doctorat», Université de Caen, France (2005).

[23] A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, « Introduction to superconductivity», Elsevier 2ème Edition, p.21 (1994).

Chapitre II
Structure cristalline et effet du dopage

II .2. Propriétés générales des cuprates :

II .2.1. Les plans CuO₂ :

Les plans CuO₂ constituent l'élément essentiel des cuprates supraconducteurs. Ces plans bidimensionnels sont séparés par des blocs réservoirs de charges (Figure.II.1). Trois propriétés particulières des plans CuO₂ expliquent la nature des cuprates:

- Présence d'ions de transition Cu⁺², avec une configuration 3d⁹ possédant un seul trou sur une orbitale dX²-Y² ; la bande formée par cette orbitale est à demi remplie ; la répulsion coulombienne U_d sur cette orbitale est très élevée ; la valeur 1/2 du spin de Cu⁺² est faible [2] ; elle renforce les effets de fluctuations quantiques du spin ;
- Covalence forte entre les ions Cu⁺² et O⁻² liée à la géométrie des plans CuO₂ (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.9Å) et au fait que les niveaux électroniques ϵ_p de l'oxygène et ϵ_d du cuivre sont les plus proches ; cette covalence correspond à l'hybridation entre l'orbitale dX²-Y² du cuivre et l'orbitale 2p σ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu ;

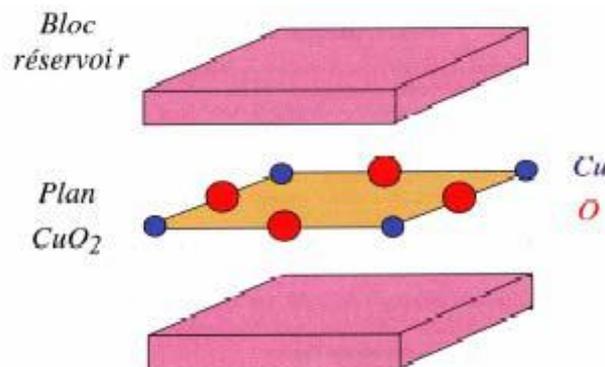


Figure.II.1. Représentation schématique de la brique élémentaire constituant les cuprates : un plan CuO₂ en sandwich entre deux blocs réservoirs l'alimentant en porteurs [3]

- Structure bidimensionnelle renforçant les effets quantiques dans les plans CuO₂ ; on trouve deux bandes remplies s et p provenant de l'oxygène et une autre bande presque remplie provenant du Cu.

Le système devrait donc, d'après la théorie des bandes, se comporter comme un bon métal. Or ces composés sont des isolants antiferromagnétiques [3]. Ce phénomène s'explique par la localisation des électrons provoquée par la répulsion coulombienne qui est trop forte pour permettre une description de ces systèmes par la théorie des bandes. Il est connu sous le nom

de localisation de Mott [4]. L'ordre antiferromagnétique s'établit en dessous de $T=T_N$ (température de Néel) [5], et le composé est dit de Mott.

Lorsque le nombre de trous dans les plans CuO_2 augmente et devient assez important, le déplacement des porteurs de charge (les trous) dans ces plans devient possible et le système passe, à basse température, d'un état isolant à un état supraconducteur. La température critique T_c est maximum lorsque le dopage est optimum. Cette valeur optimum est d'environ 0,15 trous par plan CuO_2 . La Figure.II.2. donne le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs dans le plan (p,T) où p représente le nombre de trous par plans CuO_2 . Les régions du diagramme de phase à droite et à gauche de cet état optimal, sont appelées respectivement sur dopée et sous dopée. La ligne de pseudo gap définit, dans la zone sous dopée et dans l'état normal, une température T^* . Ce passage est connue sous le nom « d'ouverture d'un pseudo gap » et serait précurseur de l'état supraconducteur [6,7]. L'ouverture du pseudo gap ne représente pas une vraie transition de phase. En particulier, aucun pic dans la chaleur spécifique ne lui correspond. Par contre, les mesures, à l'état normal, de résistivité et de résonance magnétique nucléaire le mettent en évidence.

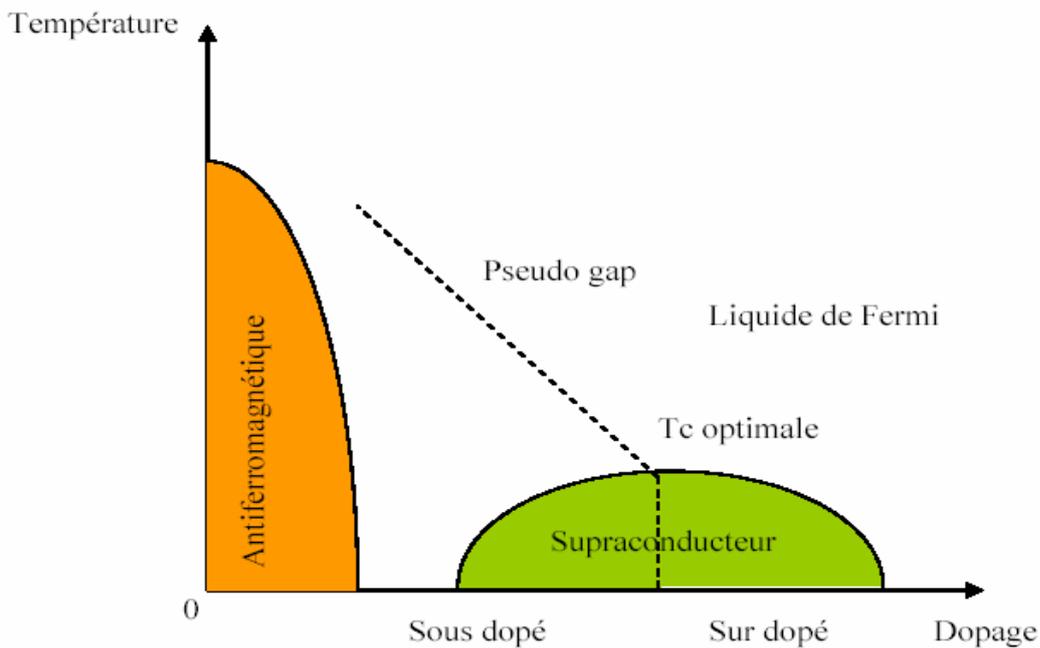


Figure.II.2. Diagramme de phase des cuprates supraconducteurs [8]

II .2.2. Région antiferromagnétique

Au-dessous de la température de Néel T_N , le matériau est un isolant antiferromagnétique [9]. Ses propriétés magnétiques sont déterminées par les électrons des atomes de cuivre des plans CuO_2 et aussi par l'ordre des atomes de Cu et d'oxygène dans ces mêmes plans. La bande $3d_{X^2-Y^2}$, pour Cu, est séparée en deux niveaux dits de « Hubbard » à cause de la forte répulsion coulombienne Figures.II.3.et II.4. Le niveau bas est occupé par l'électron célibataire alors que le niveau haut est vide. La bande $2p\sigma$ de l'oxygène, qui se trouve entre les deux bandes Hubbard, est séparée de la bande supérieure (bande Hubbard de conduction) par un gap d'énergie « Δ_{CT} » de transfert de charge. Ce comportement est semblable à celui d'un isolant. Les moments magnétiques des Cu des plans CuO_2 se rangent anti-ferromagnétiquement via un mécanisme de super-échange d'Anderson.

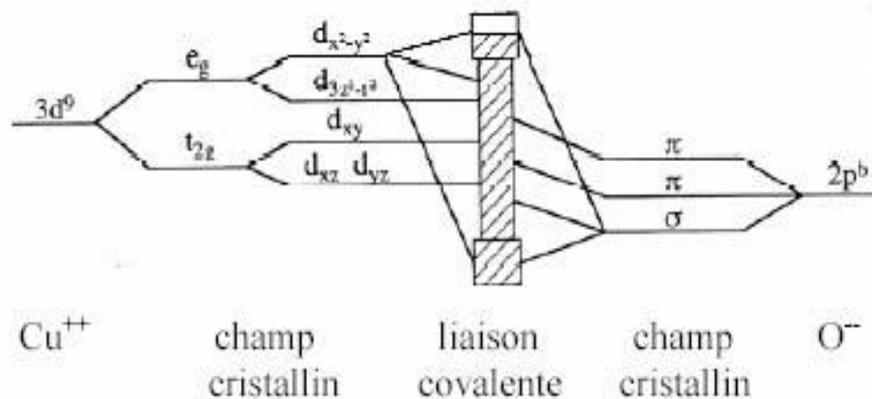


Figure. II.3. Niveaux d'énergie électronique mis en jeu entre les ions Cu^{++} et O^{2-} dans le plan CuO_2 [9].

En absence de dopage, la température T_N prévue est comprise entre 1300 K et 1700 K. cette valeur correspond au couplage entre spins premiers proches voisins. Le fort caractère bidimensionnel (2D) des SHTC et les fluctuations quantiques réduisent la valeur de T_N , pour un dopage nul, à 300 K. Avec l'augmentation du dopage en porteurs de charges, T_N diminue jusqu'à s'annuler pour un dopage inférieur à celui d'environ 0,05 porteurs de charges par plan CuO_2 où le matériau commence à présenter de la supraconductivité [9]. L'ordre antiferromagnétique à grande distance disparaît alors complètement.

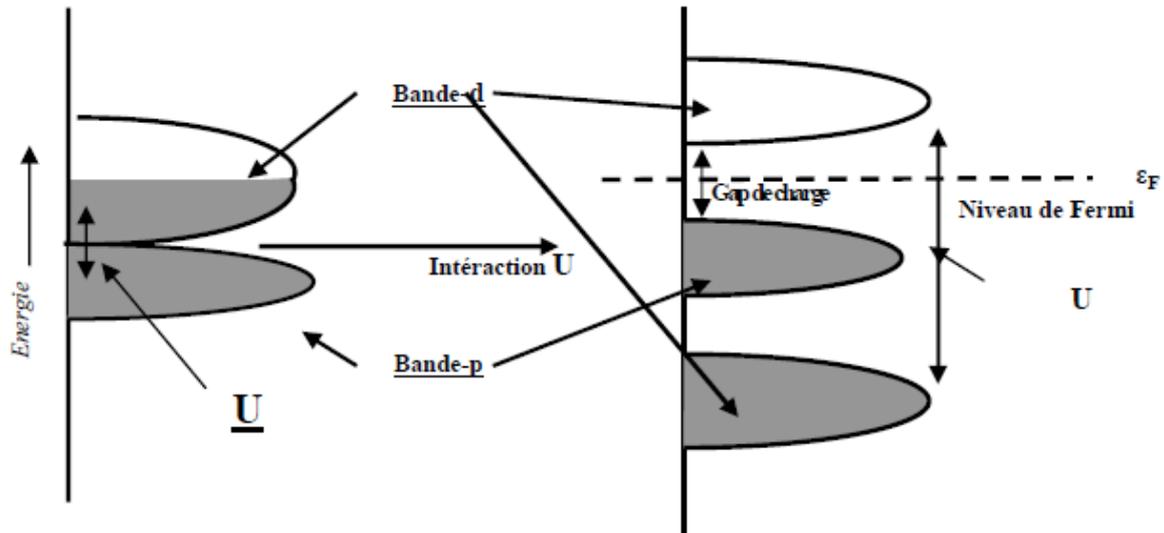


Figure.II.4. Création des niveaux de Hubbard et intercalation de la bande p de l'oxygène [9].

II.2.3. La région supraconductrice :

L'ordre antiferromagnétique a complètement disparu dans cette région divisée en deux parties :

- La première partie correspond au sous dopage où la température critique T_c augmente suivant le dopage jusqu'à une valeur maximale correspondant au dopage optimum ;
- La deuxième partie correspond au sur dopage ; Dans cette partie la T_c décroît lors de l'augmentation du dopage jusqu'à ce que la supraconductivité disparaisse ; Par rapport à l'état sous dopé, l'état sur dopé est très incomplet de connaissances, du point de vue expérimental. La formation de l'état supraconducteur s'accompagne de l'apparition d'un mode résonant de fluctuations antiferromagnétiques, observé grâce à la diffraction des neutrons, observé exclusivement en dessous de T_c . Depuis sa découverte, cette excitation magnétique collective a été largement étudiée. Au dopage optimal, l'énergie de ce mode vaut environ 41meV dans les YBCO et varie légèrement suivant la famille de cuprates (43 meV dans Bi2201 et 47meV dans Tl2201). Ce mode de résonance a été observé dans tous les cuprates étudiés en diffraction des neutrons, aussi bien ceux avec un plan CuO_2 que ceux avec deux plans CuO_2 . L'énergie de ce pic diminue alors que sa largeur augmente quand le dopage diminue dans le régime sous dopé.

II.3. Céramiques et supraconductivité :

En 1986, plus de soixante-dix ans après la découverte de la supraconductivité par Kammerlingh Onnes, deux chercheurs d'IBM, J. Georg Bednorz and K. Alexander Müller (prix Nobel de physique 1987) remettent ce phénomène au cœur de l'actualité scientifique en mettant en évidence la supraconductivité dans un oxyde de baryum-lanthane-cuivre à la température étonnamment haute de 35 K. Une nouvelle famille de supraconducteurs vient de naître ! Peu de temps après cette tornade scientifique, d'autres composés de la même famille voient le jour avec des températures critiques au fil du temps de plus en plus élevées. Le record de température est aujourd'hui de 133K dans $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Ces composés ont tous des structures différentes mais ont en commun les plans « actifs » CuO_2 au sein desquels se forme la supraconductivité.

La supraconductivité dans ces matériaux est fort complexe et son mécanisme, après plus de vingt cinq années de recherche, n'est toujours pas complètement élucidé. Les températures critiques sont certes bien plus élevées que la limite prévue par la théorie « BCS » [1] ce qui laisse penser à un mécanisme microscopique différent, mais le fait le plus intéressant réside peut-être dans le fait que la supraconductivité dans les cuprates n'est pas décrite de façon satisfaisante par cette théorie. Contrairement à ce qui se passe pour les supraconducteurs conventionnels (ceux qui sont bien décrits par la théorie BCS), l'amplitude du gap et la température critique ne sont pas proportionnels. Même Si la solution du problème n'est pas encore trouvée à l'heure d'aujourd'hui, ces deux décennies de recherche ont néanmoins permis de clarifier un grand nombre de points importants : De manière surprenante, les composés parents (i.e. les mêmes composés en l'absence de dopage), parfaitement stœchiométriques, sont anti-ferromagnétiques (voir le diagramme de phase, Figure.II.5.). La supraconductivité s'établit par dopage, introduit soit par le biais d'un déficit en oxygène ou encore par substitution d'atomes (dans les plans CuO_2 ou hors des plans). Le signe des porteurs de charge dépend du type de dopage et le diagramme de phase est asymétrique en fonction de celui-ci : Il est différent pour des porteurs de type 'trou' et pour des porteurs de type 'électron'.

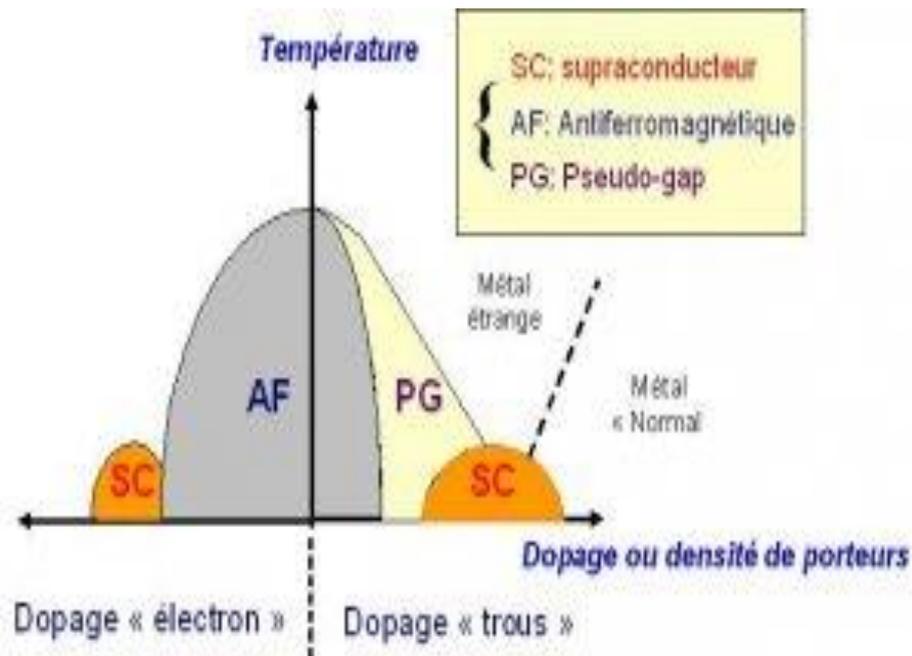


Figure.II.5. Diagramme de phase schématisé dans les cuprates. Celui-ci est asymétrique en fonction du dopage, de type « trou » (le plus courant) ou de type « électron ».

Dans les supraconducteurs conventionnels, les électrons interagissent avec le réseau cristallin, ce qui donne lieu à une interaction effective attractive entre électrons. L'énergie caractéristique dans ce processus est la fréquence de vibration du réseau cristallin, ou fréquence de Debye. Cela conduit à une température critique maximum qui est typiquement de l'ordre de 30K. Or, les températures critiques dans les cuprates dépassent largement cette limite, ce qui laisse penser que le mécanisme de formation des paires est de nature différente. A l'heure d'aujourd'hui, on ne connaît donc pas encore avec certitude la 'colle' qui agit au niveau microscopique et provoque cet appariement. Parmi les hypothèses les plus probables - mais qui reste à confirmer - figure celle d'une colle d'origine magnétique. Outre le diagramme de phase particulier (notamment la mystérieuse phase 'pseudo gap'), la présence de paire de Cooper, le caractère bidimensionnel de la supraconductivité a été mis en évidence. Une des expériences les plus probantes a été réalisée par Choy et al. [10] qui a intercalé des molécules de taille suffisamment grosse afin de découpler les plans CuO_2 . Le résultat est sans équivoque : La supraconductivité est peu affectée par cette intercalation, ce qui prouve parfaitement le caractère '2d' du phénomène.

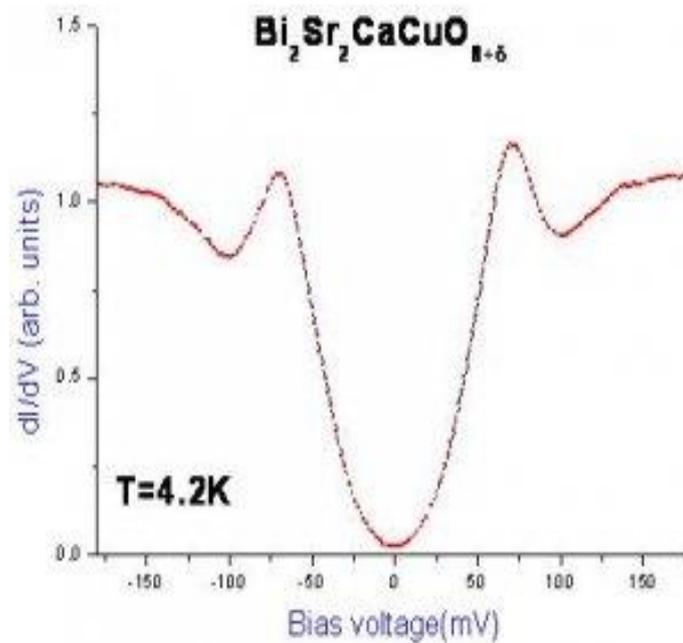


Figure.II.6. Spectre d'excitation dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ à $T=4.2\text{K}$ pour un dopage optimum [11].

La microscopie et spectroscopie tunnel dans ces composés ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) est aussi riche : Le spectre d'excitation a une forme sensiblement différente que dans les supraconducteurs conventionnels [11] (voir Figure.II.6.). Sa forme 'en V' est semblable à une symétrie, ce qui signifie que le 'gap' s'annule pour certaines directions dans l'espace réciproque et comporte également des changements de signe en fonction de la direction dans cet espace. En outre, l'étude du supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ pour des faibles dopages a montré qu'il existe des inhomogénéités à l'échelle nanométrique dans le spectre d'excitation : A basse température, deux types de densité d'états coexistent [12]. Outre des zones où la densité d'états à la forme « habituelle » dans ces composés, il existe aussi certaines zones où la densité d'états comporte une diminution au niveau de Fermi sans pic de quasiparticules visibles, appelée « pseudo-gap », et dont l'origine n'est à ce jour pas bien comprise. Sur la Figure.II.7., la cartographie montre la coexistence de ces zones supraconductrices (SC) et pseudo-gap (PG) réparties sur la surface. Certaines prédictions théoriques attribuent la phase pseudo-gap à un état de paires non condensées. Mais est-ce la bonne interprétation ?

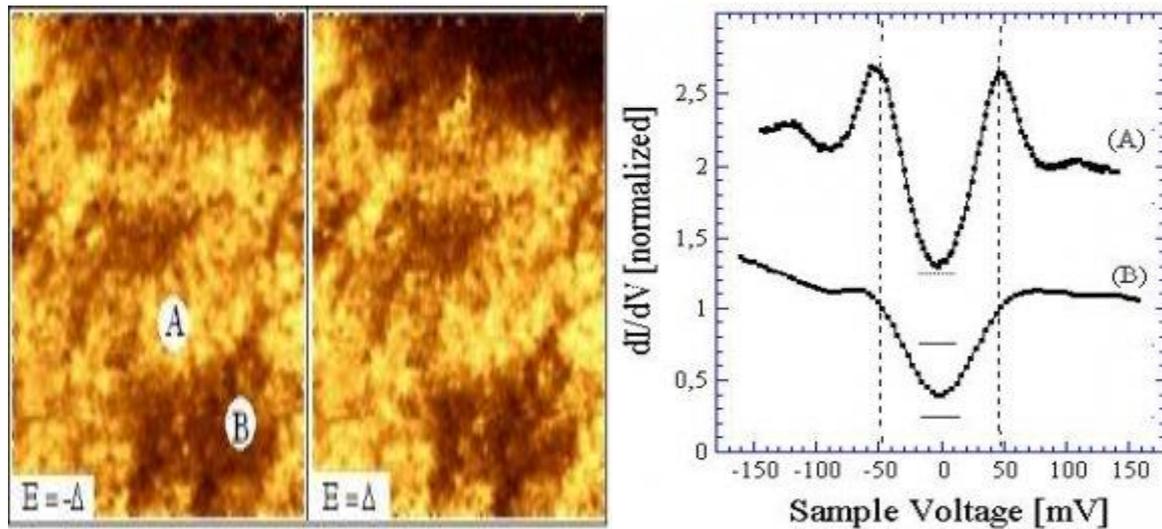


Figure. II.7 : Densité d'états dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Dans certaines régions (B), les pics de cohérence disparaissent et l'abaissement de la densité d'états est moindre que dans les régions de pseudogap (A) [12].

II.4. Structure cristalline de différents composés supraconducteurs :

Les cuprates à base de Bismuth ont pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+d}$ où n varie de 1 jusqu'à 3. Cette famille, notée par le terme BSCCO, comporte ainsi 3 phases supraconductrices Bi2201, Bi2212 et Bi2223 avec une température critique variant de 20 K à 110 K selon la valeur de n . La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Bi2201) a été synthétisée à Caen par l'équipe du professeur B. Raveau en 1987. Elle possède une température critique de 20K. La phase Bi2212, synthétisée par Maeda *et al* en 1988 [13] à une température critique comprise entre 80 et 90K. La phase Bi2223, découverte l'année suivante par Tarascon *et al*, a température critique de 110K [14].

La structure lamellaire de cette famille est constituée de plans BiO, SrO et CuO_2 empilés selon l'axe cristallographique c . L'empilement des plans est de type Na Cl. Les plans BiO et SrO sont doubles. La succession de l'empilement est constitué de manière que les deux plans SrO sont de part et d'autres des plans CuO_2 et les plans BiO sont positionnés de part et d'autre de l'ensemble. Le calcium, présent dans Bi2212 et Bi2223, s'intercale entre deux plans CuO_2 . Les plans CuO_2 sont responsables des propriétés supraconductrices, les plans doubles BiO jouent le rôle de réservoirs de charge, alors que les plans supplémentaires SrO assurent la

stabilité de la structure [15]. La Figure.II.8. donne une représentation schématique des structures cristallographiques des trois phases de la famille BSCCO dans le cas d'une substitution par le plomb sur le site du bismuth. La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ a pour paramètres de mailles comme suit $a=5.36, b= 5.37$ et $c=24.62$ et une température critique de transition(T_c) de 10K ;les paramètres de maille de la $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ sont $a= 5.40 ,b=5.42$ et $c=30.93$ et une T_c de 85K pour la troisième phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ les paramètres sont $a=5.39, b=5.40$ et $c=37.0$ et la T_c est de 110K .Les paramètres de mailles sont donnés en (Å) et température et en(°)[16].

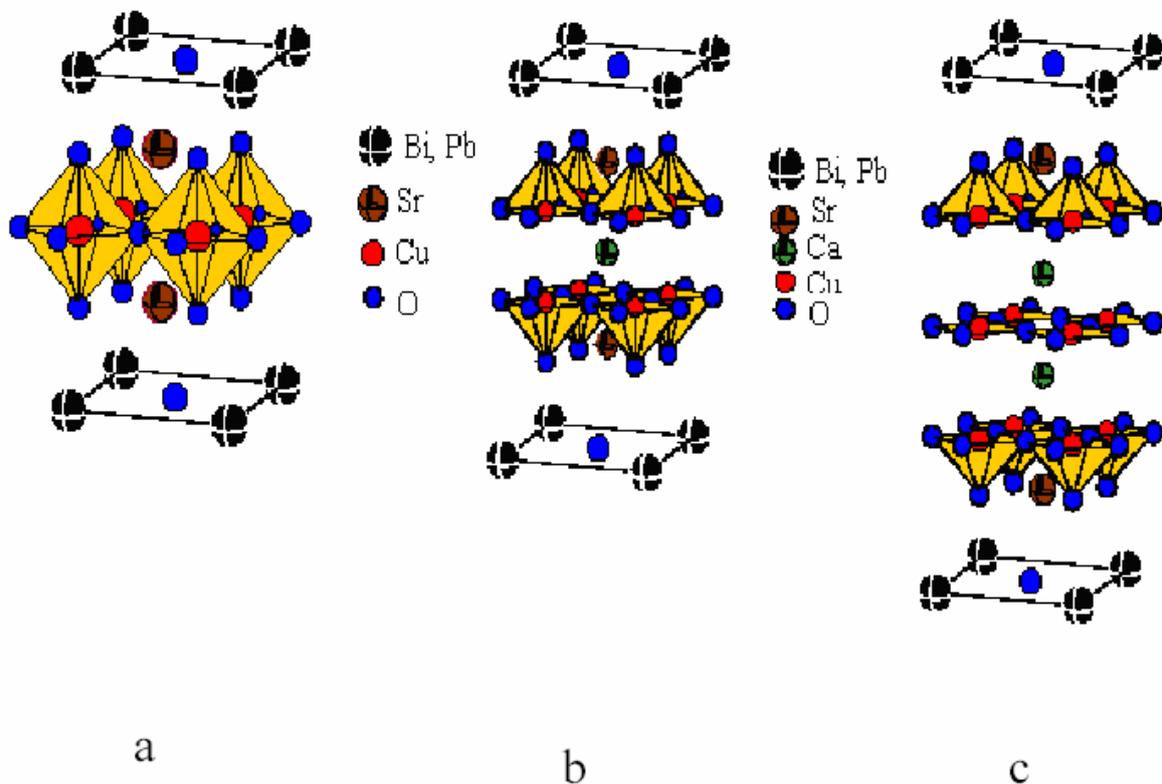


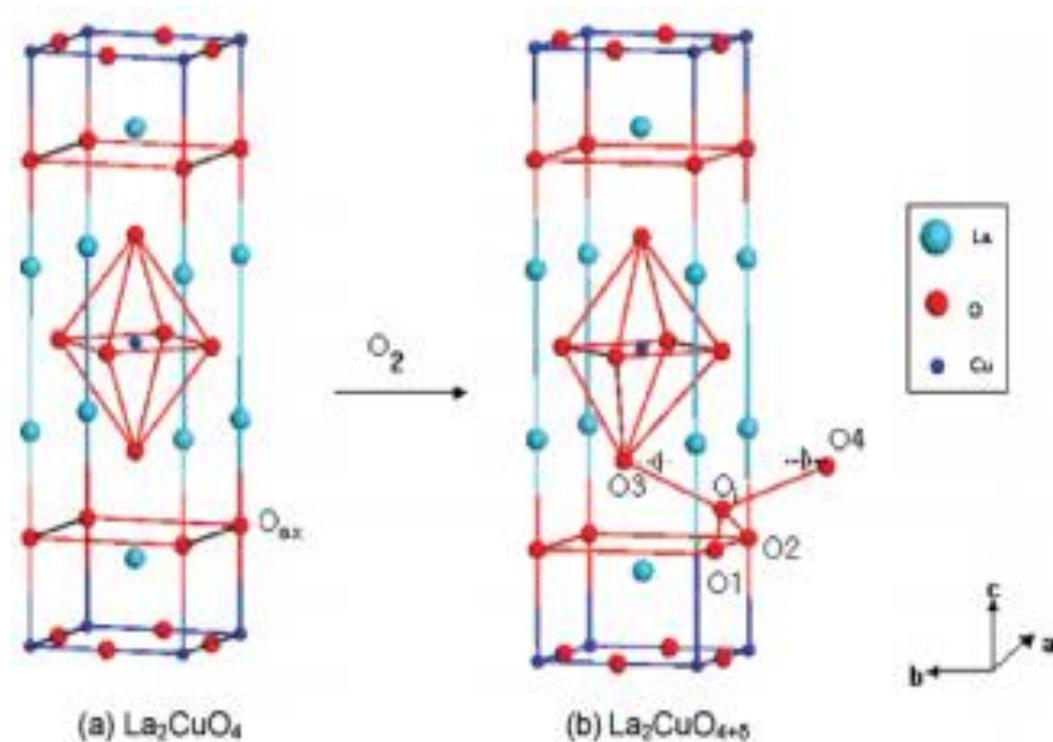
Figure.II.8. Représentation schématique des structures cristallographiques des phases de la famille BSCCO : a- $(\text{Bi,Pb})2201$, b- $(\text{Bi,Pb})2212$, c- $(\text{Bi,Pb})2223$ [16].

Il existe aussi d'autres familles de supraconducteurs, Parallèlement dans les années 80, on s'intéressa aux **supraconducteurs organiques**. Il a en effet découvert que, même si le carbone brut n'est pas un supraconducteur, il peut le devenir dans des structures spécifiques, comme les fullerènes et les nanotubes. Les fullerènes sont des sphères de 60 atomes de carbone nommées après M. Fuller, l'inventeur du dôme géodésique auquel elles ressemblent. Des fullerènes dopés au CHBr_3 ont atteint une T_c de 117K. Les autres supraconducteurs

organiques ont des T_c beaucoup plus faibles, mais ils peuvent avoir des propriétés surprenantes. Ainsi, des chercheurs ont découvert en 1997 que le premier supraconducteur organique (TMTSF) 2PF₆, fabriqué en 1980, reste supraconducteur en étant soumis à un champ de 6 Tesla, bien plus que n'importe quel autre matériau. En 1997 également, un alliage or/niobium s'est révélé être à la fois un supraconducteur et un aimant naturel, phénomène qui avait été prouvée impossible plusieurs années auparavant. Depuis, d'autres matériaux ont été découverts ayant les mêmes propriétés, pour une T_c allant jusqu'à 58K. Les premiers fils supraconducteurs, d'un alliage de niobium et de titane, ont été commercialisés en 1962 et servent principalement à la fabrication de bobines supraconductrices, pour créer des champs magnétiques plus petites et consommant moins d'énergie que celles utilisant des fils en cuivre. Ces bobines supraconductrices sont utilisées dans l'imagerie médicale, avec les IRM, dans les accélérateurs de particules et les tokamaks pour confiner de la matière, dans les trains expérimentaux à propulsion magnétique, mais aussi pour conserver de l'énergie électrique, où elles peuvent servir à stabiliser un réseau d'alimentation électrique. Des bobines supraconductrices ont également été utilisées pour créer des bombes électromagnétiques, visant à détruire tout système électronique au point d'impact. Le principal désavantage de ces fils supraconducteurs est qu'ils ont une température critique de seulement 16K, et doivent donc être refroidis à l'hélium liquide, qui coûte assez cher. Les supraconducteurs à haute température sont actuellement trop fragiles pour subir les contraintes subies par les fils d'une bobine, mais des tronçons de SHT refroidis à l'azote liquide utilisés dans des réseaux d'alimentation électrique sont en cours d'expérimentation. Lors d'une de ces expériences 125kg de fils supraconducteurs ont remplacés 9t de fils de cuivre. Les conséquences de l'effet Josephson sont également étudiées dans le but de créer des ordinateurs plus rapides. Malgré toutes les promesses des supraconducteurs, les températures cryogéniques nécessaires à leur utilisation restent le frein majeur à leur mise en pratique [17].

Jusqu'en 1986, la température de transition des supraconducteurs a été limitée à 23K. Au cours de cette année, Berdnorz et Muller ont synthétisé le composé supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avec T_c 30K, et bientôt d'autres cuprates supraconducteurs ont été découverts avec des températures de transition plus élevées. Le matériau HTSC ayant la plus haute T_c est le $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (Hg1223) qui a été trouvé par Schilling et al en Avril 1993. Les familles des cuprates supraconducteurs peuvent être classées selon les éléments qu'ils contiennent et le nombre des couches d'oxyde de cuivre adjacentes dans chaque bloc supraconducteur [18]. La

Figure II.9. Représente la structure cristalline du composé La_2CuO_4 . Sa structure comporte des ions d'oxygène autour du cuivre qui donne une forme octaédrique.



La Figure II.9. Structure cristalline du composé La_2CuO_4 [19]

Le sélénure de fer à la structure cristalline la plus simple de tous les supraconducteurs à base de fer. La Figure II.10. Compare cette structure à celles des principales familles de pnictures de fer. Le FeSe est, comme les pnictures, un matériau quasi bidimensionnel, n'étant qu'un empilement de plans fer-sélénium. Il se distingue toutefois par le fait qu'il ne contient aucun atome interplanaire et, évidemment, qu'il ne contient que deux espèces atomiques.

Le FeSe (à gauche) est simplement un empilement de plans fer-selenium (atomes rouges et jaunes sur l'illustration). Ces plans sont communs à toutes les familles, ceux-ci étant cependant composés de fer et d'arsenic dans les autres matériaux. Ces autres familles ont toutefois des structures plus complexes puisque d'autres espèces atomiques occupent des sites interplanaires. Dans le cas du LiFeAs , seul des atomes de lithium (en orange) se trouvent entre les plans, mais les supraconducteurs à base de fer les plus complexes comptent plusieurs types d'atomes différents entre leurs plans fer-arsenic [20]. Le FeSe étant un supraconducteur de type II, il possède un champ magnétique critique inférieur, H_{c1} , et un champ magnétique critique supérieur, H_{c2} . La transition entre l'état Meissner (champ interne nul) et l'état mixte

(présence de vortex) à H_{c1} a donc lieu très profondément à l'intérieur de l'état supraconducteur. De plus, la minuscule valeur du champ critique inférieur implique qu'une mesure visant à étudier la transition à H_{c1} doit nécessairement employer un très faible champ magnétique finement ajusté.

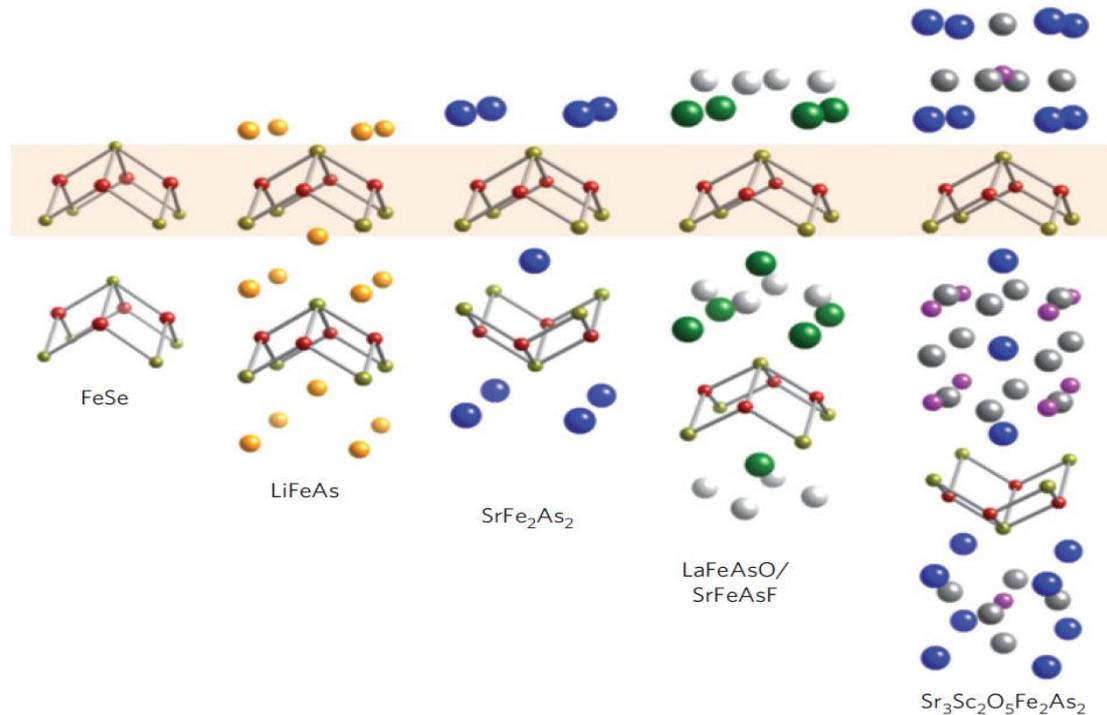


Figure II.10. Structures cristallines des différentes familles de supraconducteurs à base de fer [20].

En 2013, la technique de transport de vapeurs chimiques fut utilisée avec succès pour faire croître des monocristaux de FeSe à une température inférieure à 457 °C [21]. La basse température permet d'éviter complètement l'apparition de la phase parasite. Cette nouvelle génération de cristaux très ordonnés pouvait atteindre des T_c allant jusqu'à environ 9.5 K. Tout résultat pré datant 2013 provient nécessairement de cristaux contenant une certaine quantité de phase parasite. Les mesures de conductivité thermique à des températures approchant le zéro absolu requièrent des conditions très spécifiques et une fine attention à plusieurs détails. Le matériau étudié, le FeSe, demande aussi quelques attentions particulières. La caractérisation structurale se fait à l'aide d'un diffractomètre à rayon X (DRX) et d'un

microscope électronique à balayage (SEM) ou bien EDS tandis que les mesures de résistivité électrique se font effectuées dans un PPMS (*Physical Property Measurement System* fabriquée par *Quantum Design*). Ce système fonctionne de manière entièrement automatisée.

Comme la vaste majorité des supraconducteurs à base de fer, le FeSe est sensible à l'oxygène atmosphérique. Sa sensibilité n'est pas aussi grande que celle des composés 122 (tel le KFe_2As_2), mais les expositions à l'air de plus de quelques heures sont à éviter.

Le FeSe est un très bon métal à température ambiante et est donc très malléable. Contrairement aux cuprates supraconducteurs qui sont des céramiques et qui requièrent une scie à fil pour être taillés, le FeSe peut être coupé par une simple lame de rasoir. Cependant, une attention particulière doit être prise pour s'assurer que les coupures soient bien parallèles à l'axe c .

II.5. Effet du dopage dans les phases (Bi) 2212 et (Bi,Pb)-2212 :

Le dopage dans la (Bi,Pb)-2212 se fait par deux méthodes substitution et addition qu'on va détailler par la suite, le rôle de la substitution du bismuth par le plomb dans la phase Bi2212 est d'augmenter la T_C et la densité de courant critique. Le plomb modifie la densité des trous au niveau du réservoir de charge constitué par la couche BiO. L'effet du plomb peut ainsi servir de modérateur ou d'amplificateur lorsqu'une deuxième substitution est effectuée soit au niveau des plans CuO_2 soit au niveau des autres plans (Sr ou Ca).

Avec une substitution par Dy, H. Berger et al [22], montrent la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans la phase (Bi,Pb)-2212. Lorsque la supraconductivité disparaît, le ferromagnétisme persiste jusqu'à la température ambiante. Ce phénomène avait été déjà découvert dans des systèmes à fermions lourds et dans des SHTC au Ruthénium. En ce qui concerne la phase (Bi,Pb)-2212 dopée avec Dy, les auteurs montrent que les phases ferromagnétiques et supraconductrices ne sont pas séparées mais constituent une seule phase. Ce résultat amène beaucoup de questions dont la principale concerne le passage de l'ordre antiferromagnétique des plans CuO_2 à un ordre ferromagnétique en sachant que les propriétés magnétiques de Dy ne peuvent pas expliquer ce phénomène.

La substitution par Zn ou Co se traduit par une diminution de la T_C comme le montre le travail de M.K. Yu et J.P. Franck [23]. La diminution induite par le cobalt est beaucoup plus importante que celle induite par le zinc sauf que pour ce dernier la supraconductivité disparaît

beaucoup plus tôt. Avec des mesures de chaleur spécifique, les auteurs montrent que dans le cas de la substitution par Co le matériau présente une supraconductivité sans gap.

La substitution par le Potassium sur site Sr et sodium sur site Ca a été réalisée par M. C. Sekhara *et al* [24] dans des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_{1-y}\text{Cu}_2\text{O}_z$ où $x = 0,1$ et $y = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$. M. C. Sekhara *et al* montrent que dans tous ces échantillons la phase Bi2212 obtenue est sans impuretés et que la T_{C0} (T_c correspondant à une tension nulle) est comprise entre 63 et 67 K.

En 2015, Shengan Zhang a étudié la substitution du Potassium dans le site calcium dans la Bi(2212) avec $x=0,05, 0,10$ et $0,15$; l'auteur confirme que le K a été substitué dans la matrice avec succès ce dernier a fait des changements importants dans les paramètres de mailles, l'auteur confirme aussi que la densité de courant critique a augmenté considérablement [25].

L'effet de l'addition de Sm sur les propriétés supraconductrices du système (Bi, Pb) - 2212 sous forme polycristalline en vrac a été étudié par V.G.Prabitha and A.Biju [26]. L'auteur a précisé que la teneur en Sm varie de $x = 0,0$ (pur) à $0,5$ sur une stœchiométrie générale de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{Sm}_x\text{O}_y$. Ce type de dopage a donné des résultats remarquables les résultats prouvent que la densité de courant critique (J_c) et la température de transition de supraconductivité (T_c) des échantillons ajoutés au Sm se sont révélées supérieures à celles de l'échantillon pur, c'est-à-dire sans ajout de Sm. Un J_c maximum de $719,4 \text{ A / cm}^2$ à 64 K a été mesuré pour l'échantillon SM2, ce qui est plus de sept fois supérieur à celui de l'échantillon pur ($J_c = 94,1 \text{ A / cm}^2$). De plus, la T_c de l'échantillon SM3 était la plus élevée ($94,1 \text{ K}$) par rapport à tous les autres échantillons. L'examen microstructural a montré des variations distinctes dans la morphologie des grains des échantillons contenant du Sm. Un oxyde riche en Sr contenant du Pb (Bi) et du Cu avec des grains rectangulaires carrés à bords arrondis a été observé dans la microstructure d'échantillons additionnés de Sm dont la composition a été analysée par EDS. Mais une telle phase secondaire n'a pas pu être distinguée de l'analyse XRD, probablement en raison du chevauchement des pics avec (Bi, Pb) -2212. Les effets de La sur les propriétés structurales et supraconductrices du supraconducteur en masse (Bi, Pb) -2212 préparé par synthèse à l'état solide sous la forme polycristalline ont été étudiés par A.Biju [27], La teneur en La des échantillons a été variée de 0 à $0,5$ sur une stœchiométrie générale de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{La}_x\text{O}_y$. L'auteur a trouvé que la T_c et la J_c des échantillons dopés par 'La' est beaucoup plus élevées que celles de l'échantillon pur pour des niveaux de dopage

optimaux. Un début de T_C maximal de 93,5 K ($x = 0,3$) et un maximum de $J_C(0)$ de 676 A / cm^2 ($x = 0,2$) à 64 K ont été observés pour les échantillons dopés contre 76,7 K et 100,5 A / cm^2 à 64 K pour l'échantillon pur, respectivement. L'augmentation de T_C et $J_C(0)$ et les caractéristiques améliorées de JC-H s'expliquent par le remplacement de Sr^{2+} par La^{3+} ce qui entraîne une modification de la concentration en porteurs (trous) dans les plans Cu-O₂ et Cela est dû à l'effet d'épinglage des flux des défauts structuraux et des précipités nanométriques provoqués par l'addition de La.

II.6. Quelques Applications des supraconducteurs en électrotechnique :

En 1986, nouvel emballement avec la découverte d'une famille de supraconducteurs, les cuprates, fonctionnant à plus haute température, jusqu'à -135 °C. Mais là encore, un faux espoir, ces cuprates étant des céramiques, ils sont très difficiles à usiner. Aussi, lorsque l'on regarde autour de soi, on est loin de voir les applications annoncées il y a un siècle ou un quart de siècle. Pourtant, elles ne sont pas aussi absentes qu'on pourrait le croire. Et celles de demain s'avèrent très prometteuses.

Le plus gros utilisateur de supraconducteurs est aujourd'hui le *Large Hadron Collider* (LHC), un gigantesque accélérateur de particules près de Genève, où d'énormes aimants font tourner des particules chargées. Le LHC n'aurait tout simplement pas vu le jour sans les supraconducteurs : il était inimaginable d'obtenir les mêmes performances avec des aimants classiques en métal. Mais en chiffre d'affaires, c'est l'imagerie par résonance magnétique (IRM) qui détient sans conteste la palme des applications des supraconducteurs. En effet, cette imagerie très sensible nécessite des aimants très puissants, car la finesse de l'image dépend de la puissance du champ magnétique appliqué au patient. Seules des bobines dans lesquelles circule un courant sont capables d'apporter cette puissance. On pourrait utiliser des bobines en cuivre, mais il y aurait alors de grosses pertes d'électricité et il faudrait les refroidir énormément car ce cuivre s'échaufferait beaucoup. On préfère avoir recours à des fils supraconducteurs métalliques, refroidis à près de 4 kelvins par de l'hélium liquide.

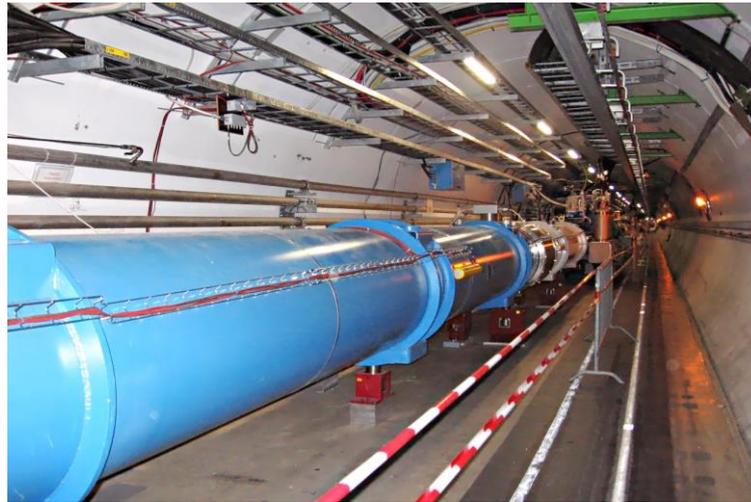


Figure.II.11. Le LHC [28].

Vers une IRM portable ?

Cependant, un appareil d'IRM reste coûteux, trois millions d'euros pour un appareil offrant un champ magnétique de trois teslas (T) – plus de soixante mille fois le champ terrestre. Des chercheurs tentent donc une autre approche : pourquoi ne pas utiliser des champs plus faibles, avec de meilleurs détecteurs capables de capter des signaux d'IRM plus ténus ? C'est le pari de l'équipe de Claude Fermon au Commissariat à l'énergie atomique (CEA) à Saclay. Là encore, les supraconducteurs sont indispensables. « Ils servent à amplifier le champ magnétique capté, explique le chercheur. On convertit un champ faible présent sur quelques centimètres carrés en un champ deux mille fois plus fort sur une toute petite surface. Les capteurs sont eux aussi à base de supraconducteurs. La combinaison des deux permettra une détection plus fine, tout en étant moins sensible aux perturbations extérieures que les détecteurs actuels. » Une entreprise allemande, **Sensitec**, a conclu un accord avec le CEA et produit ces détecteurs sur du silicium, et permettre de développer des appareils à IRM moins chers, portables, utilisables dans les cabinets des médecins ou dans les ambulances », espère Claude Fermon.



Figure.II.12. L'IRM [29]



Figure.II.13. La première IRM portable au monde approuvée par la FDA - New York, NY, USA [30].

D'autres applications restent en revanche plus lointaines. C'est le cas du stockage d'énergie. Théoriquement, on peut stocker indéfiniment de l'électricité dans un câble supraconducteur, en la faisant circuler aussi longtemps qu'on le souhaite, puisqu'il n'y a aucune perte. Cela existe en laboratoire, mais c'est bien plus coûteux que les autres modes de stockage. Les supraconducteurs sont également capables de faire « léviter » des métaux mais, si des trains à lévitation magnétique existent, notamment au Japon, ils restent des attractions touristiques plus que de véritables installations économiquement viables. À moins qu'on ne trouve un jour un matériau supraconducteur moins cher ou plus pratique. La découverte en 2008 d'une nouvelle famille de supraconducteurs à base de fer, les pnictures, montre qu'on est loin d'avoir tout découvert sur la supraconductivité.

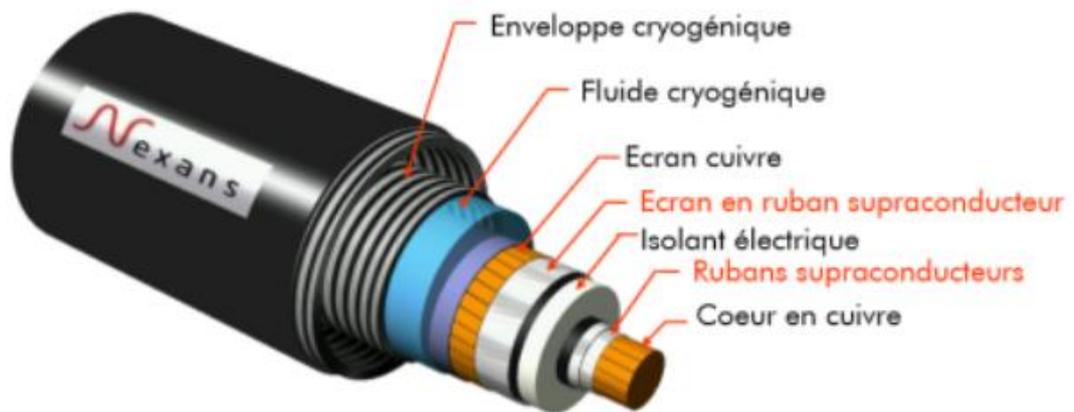


Figure.II.14. Coupe de câble supraconducteur. Source(Nexans) [31].

Les câbles supraconducteurs qui sont une application naturelle car on a une conduction de courant sans perte d'énergie, mais elle n'est pas très favorable d'un point cryogénique à cause du coût élevé. Le câble supraconducteur offre une capacité de transport d'électricité cinq fois supérieure à celle d'un câble en cuivre de même diamètre total, avec des pertes électriques bien moindres. Les câbles supraconducteurs occupent moins d'espace que des câbles similaires en cuivre sans émettre ni champs électromagnétiques ni dégagement de chaleur alors que les lignes classiques à haute tension émettent des champs électromagnétiques qui peuvent être néfaste à la santé. Cela permet de placer plusieurs câbles près les uns des autres, ce qui se traduit par un gain de place dans les conduites souterraines, une caractéristique particulièrement intéressante pour les centres villes.

Sustentation électrodynamique (MAGLEV) qui est un train à sustentation magnétique est un monorail qui utilise les forces électromagnétiques pour se déplacer, on se base seulement sur le phénomène de sustentation électrodynamique (EDS) qui utilise la supraconductivité. Dans cette technologie on utilise des électro-aimants supraconducteurs placée le long du train refroidit à l'Azote liquide pour manifester l'effet Meissner, et des électro-aimants normale cette fois-ci le long de la voie pour contrôler le train depuis la cabine de pilotage. Le Maglev est donc un système dans lequel le train fonctionne en lévitation sur la voie de guidage en utilisant les forces électromagnétiques entre les aimants supraconducteurs à bord du train et des enroulements sur le rail [32].

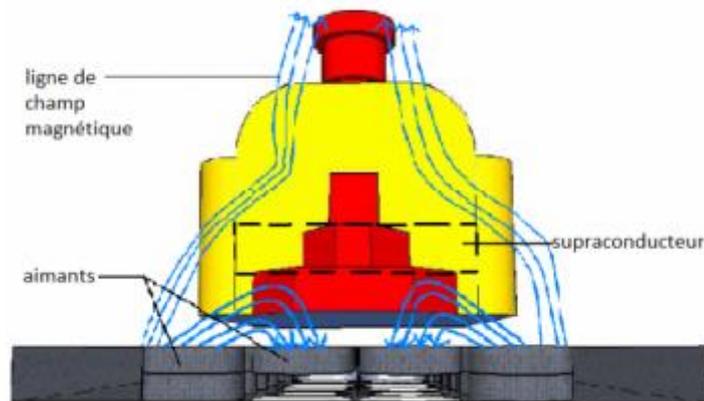


Figure.II.15. Lévitation du train sur la voie de guidage [32].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] <https://sites.google.com/site/supraconductivitel3physique/accueil/home/introduction>
- [2] S. Ouazi, « Thèse de Doctorat », Université Paris -Sud, (2004).
- [3] A.V.Chubukov, D.Pines, J.,ed.Schmalian, K.H. Bennemann, J.B. Ketterson (Springer-Verlag), condmat/0201140 (2002).
- [4] D.Bensimon, «Thèse de doctorat», Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2004).
- [5] A.R.Äufenacht, «Thèse de Doctorat», Université Paris –Sud, (2004).
- [6] I.K.Schuller, A.Bansil, N.D.Basov, R.M.Beasley, «HighTemperature Superconductivity» (2002).
- [7] F. Garvais, « Les nouveaux supraconducteurs », pp.24-28, (1991).
- [8] D.Geilenberg, «Doktors der Naturwissenschaften», Université Dortmund, Allemagne (2000).
- [9] Z. Konstantinovié, « Thèse de Doctorat », Université de Paris- Sud, 2000.
- [10] J. H. Choy, S. J. Kwon, K. S, Science 280, p. 1589-1592 (1998).
- [11] D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, Europhys. Lett, 52 (2), p. 203–209 (2000).
- [12] T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, J.-B. Moussy, C. Deville-Cavellin, M.Laguës, Physical Review Letters 84 147 (2000).
- [13] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn.J. Appl. Phys 27, L–209(1988).
- [14] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G.W. Hull, Y. Lepage, N. Stoffel and M. Giroud, Phys. Rev. B 38 (1988) 8885-8892.
- [15] M. Babaei pour, D. K. Ross, P. A. Gorier, B. Khoshnevisan, A. Yazdani. Physica C 391, pp289-297 (2003).
- [16] A.Zaragoza, «Thèse de doctorat», Ecole supérieure d'Ingénieurs d'Annecy, université de Savoie, (2003).
- [17] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95ème Edition.
- [18] S.Menassel, «Thèse de doctorat», Université Frères Mentouri-Constantine 1, (2017).
- [19] K.H.Lee, R.Hoffmann, J. Phys. Chem. A 110, 609-617(2006).
- [20] Paglione, J. and Greene, R. L. Nature Physics 6(9), 645–658 September (2010).
- [21] A.E.Bohmer, F.Hardy, F. Eilers, D.Ernst, P.Adelmann, P.Schweiss, T.Wolf, C.Meingast, Physical Review B18, 87(2013).
- [22] H.Berger, D.Ariosa, R.Gaal, A.Saleh, G.Margaritondo, S.F.LEE, S.H.Huang, H.W.Chang, T.M.Chuang, Y.Liou, Y.D.Yao et Y.Hwu, Surface Rev. & Let 9,1109-1112 (2002).

- [23] M.K.Yu et J.P.Franck, Phys.Rev.B 48, 939- 944 (1993).
- [24] M. Chandra Sekhara and S. V. Suryanarayana; Physica C 341-348 1859 (2000))
- [25] S. Zhang, C.Li, Q.Hao, X.Ma, T. Lu, P.Zhang, Supercond. Sci. Technol. 28, 045014 (2015).
- [26]V.G.Prabitha, A.Biju, G.AbhilashKumar, P.M.Sarun, R.P.Aloysius, U.Syamaprasad, Physica C. 433,28-36 (2005).
- [27]A.Biju, K.Vinod, R.P.Aloysius, U.Syamaprasad, Journal of Alloys and Compounds 431 ,49-55(2007).
- [28] <https://home.cern/fr/science/accelerators/large-hadron-collider>
- [29] <https://www.pressreader.com/france/le-telegramme-brest/20180728/281887299108851>
- [30] <https://trends.medicaexpo.fr/project-432837.html>
- [31] <https://supraconducteur1s.wordpress.com/2016/01/02/les-cables-supraconducteur/>
- [32]<https://www.gralon.net/articles/commerce-et-societe/industrie/article-le-train-magnetique--presentation-et-fonctionnement-3235.htm>

Chapitre III
Elaboration de la phase
Bi(Pb,k)2212 et Techniques
de Caractérisation.

Introduction

Ce chapitre a pour objet d'exposer les méthodes d'élaboration et les techniques expérimentales utilisées. La première partie de ce chapitre définit les méthodes de synthèse et les étapes d'élaboration des échantillons. La deuxième partie décrit les différents appareillages utilisés pour la caractérisation. Les mesures structurales (DRX et MEB) ont été effectuées dans le laboratoire couches minces et interfaces Mentouri Constantine, les mesures électrique ont été faite au laboratoire du département de physique de l'université Abant Izzet Baysal à Bolu en Turquie et les mesures magnétique ont été réalisé au département de Physique a l'Université de Salerno en Italie.

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

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des supraconducteurs à haute température critique à base bismuth : réaction à l'état solide, coprécipitation, sol gel, spray drying, Freeze drying citrates. Nous avons utilisé, pour la synthèse de nos échantillons, la méthode de réaction à l'état solide ou voie solide. Cette méthode consiste à mélanger des poudres d'oxydes ou carbonates des cations constitutifs de la céramique et à les faire réagir par traitement thermique, éventuellement en plusieurs étapes, avec des broyages intermédiaires. Les échantillons que nous avons élaborés appartiennent au système BSCCO et ont pour formule Bi(Pb)-2212 ($(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$), Deux méthodes ont été attribué pour l'élaboration de nos échantillons : la première est la substitution de K dans Sr et la deuxième consiste a ajouté le KOH a la fin de l'opération nommée par addition de k . Les échantillons ont les formules suivantes $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ pour la substitution et $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}\text{K}_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) pour l'addition. Les oxydes et carbonates des cations et les paramètres temps et température de calcination et de frittage sont bien choisis.

Les techniques de caractérisations utilisées dans notre travail sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les mesures de la résistivité en fonction de la température et l'aimantation.

III.1. Diagramme de phase du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O

Les diagrammes de phase reflètent les états et les relations de phase selon la température, la pression et les concentrations des composants du système. L'analyse des méthodes efficaces pour la synthèse commence par les systèmes les plus largement étudiés. La plupart des composés supraconducteurs sont thermodynamiquement stables seulement dans des gammes étroites de température et de pression partielle d'oxygène. Beaucoup d'entre eux sont métastables suivant les conditions de stockage et de fonctionnement.

Les systèmes Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba(Sr)-Ca-Cu-O et Hg(Re,Pb)-Ba(Sr)-Ca-Cu-O sont quinaires, ou même septénaires, et leurs diagrammes de phase sont extrêmement complexes. Les diagrammes de phase de ces systèmes sont seulement étudiés autour des régions de stabilité de la phase supraconductrice à haute température. Dans ces régions, les coupes quasi-binaires polythermes ou quasi-ternaires isothermes les plus importantes sont également considérées. La figure III.1 donne un exemple de ces diagrammes, elle représente une coupe polytherme, suivant l'axe Bi2201-Bi2223, du diagramme de phases mesuré avec une pression partielle d'oxygène de 0.21 atmosphère. Cette figure donne une idée des phases présentes aux différentes températures. Elle montre, en particulier que la phase Bi2212 est toujours présente avec une autre phase (Bi2201, Bi2223 ou Ca_2CuO_3). La présence des phases parasites dépend des températures utilisées. Les figures III.1b et III.1c représentent les diagrammes de phase, du système quasi-quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-SrO-CuO}$, mesurés à 850 et 910°C respectivement.

Ces diagrammes de phases montrent que l'occurrence de la phase Bi2212 a lieu dans un intervalle étroit de concentration des composés de départ.

Beaucoup de travaux ont été faits pour comprendre les relations et les équilibres de phase dans le système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$, avec et sans substitution par PbO. La phase Bi2212, plus facile à détecter, est connue pour être thermodynamiquement stable sur une large gamme de température avec une présence de la plupart des composés existant dans ce système [1]. Dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ la première fusion se produit légèrement en dessous de 770°C à l'air pour une composition $\text{Bi}_{9.5}(\text{Cu},\text{Ca})_5\text{O}_x$. Un équilibre thermodynamique entre la phase Bi2212 et le liquidus est observé à des températures supérieures à 825-830°C. La composition du liquidus est très pauvre en Sr avec un contenu intermédiaire en Ca, Cu et Bi. La cristallisation a lieu vers 820-825°C avec la formation des phases Bi2212, CuO, Bi2201 et (SrBi)- γ (ou Bi2110). Avec l'augmentation de la température,

la composition du liquidus augmente d'abord vers les compositions riches en Ca, Cu et Bi et puis vers les compositions riches en Sr. A environ 850°C le liquidus s'étend à partir de la région riche en Bi du tétraèdre (du diagramme quaternaire de phase) vers $\text{Bi}_2\text{SrCaCuO}_x$. La composition du liquidus en équilibre avec les phases Bi2212 et Bi2223 a été déterminée comme étant $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1-1.3}\text{Ca}_{0.4-1}\text{CuO}_x$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.9}\text{CuO}_x$ respectivement. A environ 900°C à l'air, les phases supraconductrice se décomposent [2].

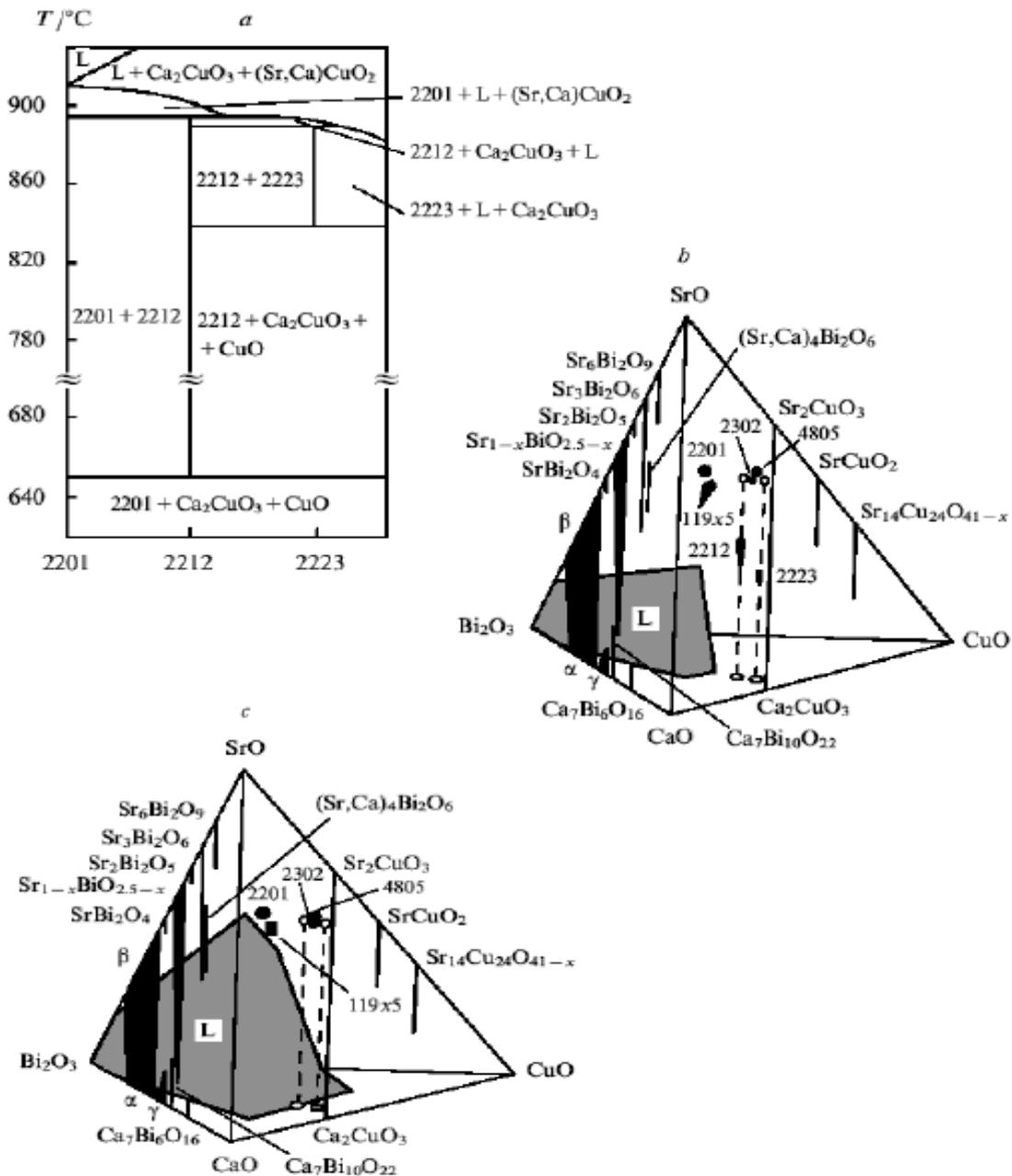


Figure. III.1. Exemples de diagrammes de phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-SrO-CuO}$:
 (a) Section polytherme suivant l'axe Bi2201-Bi2223 ; (b) Diagramme de phase à 850°C ; (c) Diagramme de phase à 910°C [1].

III.2. Elaboration des échantillons

III.2.1. Par substitution

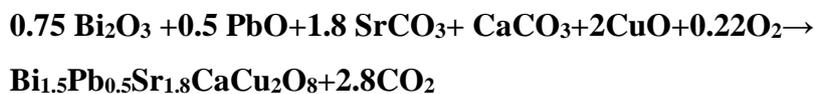
III.2.1.1. Préparation des mélanges :

La première étape de l'élaboration consiste à peser les produits de départ : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO et KOH , ces derniers vont être par la suite mélangés afin d'obtenir les stœchiométries des différentes compositions. La pesée est effectuée avec une précision de 0.0001g.

• Bi (Pb) 2212

Les masses sont dans les proportions Bi / Pb / Sr / Ca / Cu / correspondant à : 1.5 / 0.5 / 1.8 / 1 / 2

Ces proportions correspondent à la réaction suivante :

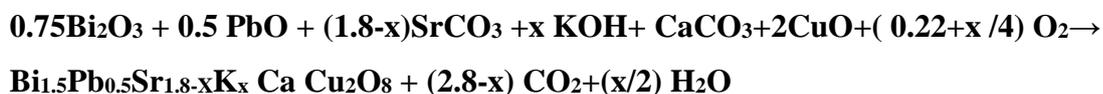


• Bi (Pb) 2212 dopé K

Les masses sont dans les proportions Bi / Pb / Sr / K / Ca / Cu correspondant à :

1.5 / 0.5 / 1.8-x / x / 1 / 2.

Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



III.2.1.2. Mélange et broyage :

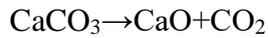
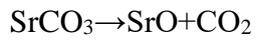
Dans cette opération les divers constituants : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO et KOH sont mélangés. Le mélange obtenu est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre homogène. Le broyage peut être répétée plusieurs fois au cours de l'élaboration d'un échantillon afin d'obtenir une bonne répartition des composés utilisés et par conséquent une meilleure réactivité des différentes zones de l'échantillon.

III.2.1.3. Calcination :

La calcination consiste à chauffer l'échantillon en présence d'air ou dans une certaine atmosphère à haute température sans arriver à l'état de fusion (typiquement 500 à 1000°C [3]). Le but principal de l'opération est celui de décomposer les carbonates en éliminant le CO_2 . Pour cela la poudre est non compactée pour faciliter le dégagement du CO_2 . La figure III.2

présente le cycle thermique utilisé pour la calcination de nos échantillons à 800°C pendant 30h dans des creusets en alumine (Al_2O_3).

Au cours de la calcination, les carbonates se décomposent selon les réactions suivantes :



L'opération de calcination, tout en améliorant la densité de la poudre, permet, lorsqu'elle est effectuée à une température assez proche de celle de fusion, d'obtenir la phase désirée avec une présence plus ou moins importante de phases parasites.

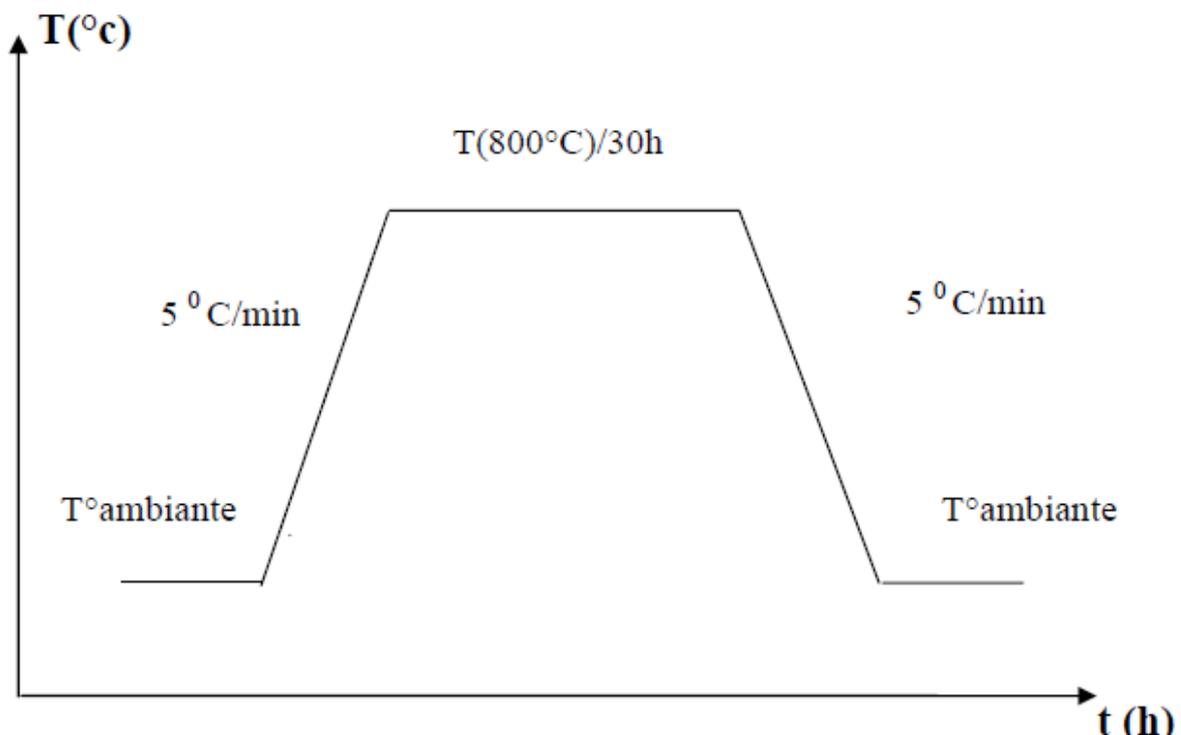


Figure. III.2. Programme thermique d'un cycle de calcination.

III.2.1.4. Frittage :

Le frittage est un traitement thermique, dans des fours en atmosphère contrôlée, de la poudre compactée. Cette opération permet d'obtenir une cristallisation solide. Le frittage peut être défini comme un processus par lequel un produit pulvérulent s'agglomère pour former un matériau dense sous l'action d'un traitement thermique, ou bien comme une consolidation sous l'action de la chaleur d'un matériau dispersé. Cette consolidation est accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique. Généralement, on distingue trois types de frittage : en phase solide, en phase liquide et réactif.

- En phase solide : tout les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage ;

- En phase liquide : au moins un des constituants est en phase liquide et au moins un des constituants reste en phase solide ;

- Réactif : Deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage.

Le frittage de nos échantillons a été effectué dans un creuset en alumine, à une température de et un temps de maintien de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 40 h. Le cycle thermique utilisé pour le frittage de nos échantillons est présenté dans la figure III.3. L'organigramme représenté dans la figure III.4 résume la procédure d'élaboration des échantillons.

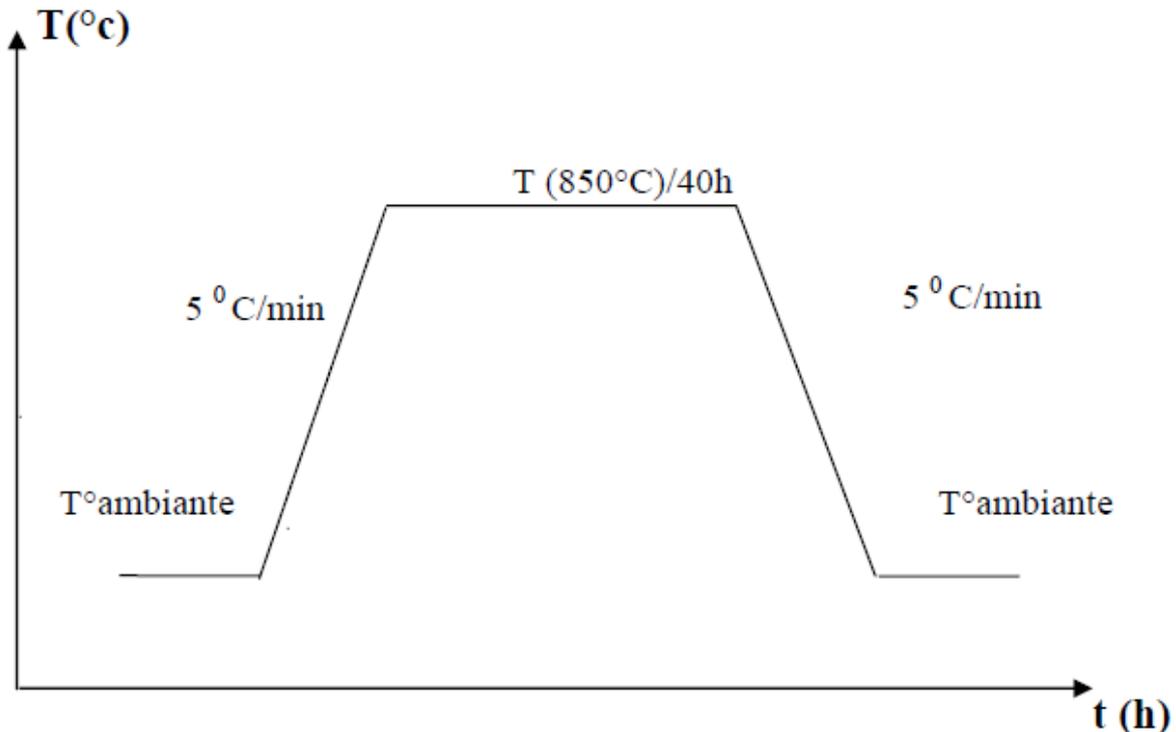


Figure. III.3. Représentation schématique du programme thermique d'un cycle de frittage.

III.2.1.5. La mise en forme :

Avant l'étape du frittage les poudres broyées sont compressées avec une presse hydrostatique pour obtenir des pastilles cylindriques de 13 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur. La pression utilisée est de $3\text{ t}/\text{cm}^2$. Le but de cette opération est de rapprocher les grains des différentes phases pour diminuer le chemin de diffusion des espèces. Cela permet ainsi une augmentation de la fraction de la phase désirée. Quand il s'agit d'un frittage, l'opération favorise aussi une augmentation de la taille des grains en diminuant la porosité. La mise en forme des pastilles est rarement utilisée avant la calcination, elle permet d'obtenir une cohésion de la masse.

III.2.2. Par Addition

III.2.1.1. Préparation des mélanges :

Les poudres SrCO_3 , CaCO_3 , PbO et CuO devront être mélangés pour obtenir les stoechiométries des différentes compositions. La pesée est effectuée avec la même précision que ceux réalisés avec substitution (0.0001g).

• Bi (Pb) 2212

Les masses sont dans les proportions Bi / Pb / Sr / Ca / Cu / correspondant à : 1.5 / 0.5 / 1.8 / 1 / 2

Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



III.2.1.2. Mélange et broyage :

Dans cette opération les divers constituants : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO et KOH sont mélangés. Le mélange obtenu est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre homogène.

III.2.1.3. Calcination :

La calcination se fait sous les mêmes conditions de temps et de température : 800°C pendant 30h.

III.2.1.4. Dopage :

Après l'étape de la calcination la poudre est retirée pour ensuite être re-broyée ; c'est ainsi que vient l'étape de l'ajout : des quantités proportionnelles calculées est pesées de KOH sont ajoutés à chaque 1g de la poudre. Après cette opération essentielle décrivant la méthode étudiée les échantillons sont mis en forme de pastilles puis frittés une première fois retirés du four re-broyés est ensuite re-frittés une seconde fois à 850°C pendant 40h.

Les pastilles obtenues sont les échantillons sur les quelles on va mener notre recherche ils vont être caractérisés à l'aide de plusieurs appareillages et manips.

Les organigrammes représentés dans la figure III.4 et la figure III.5 résument la procédure d'élaboration des échantillons pour les deux méthodes.

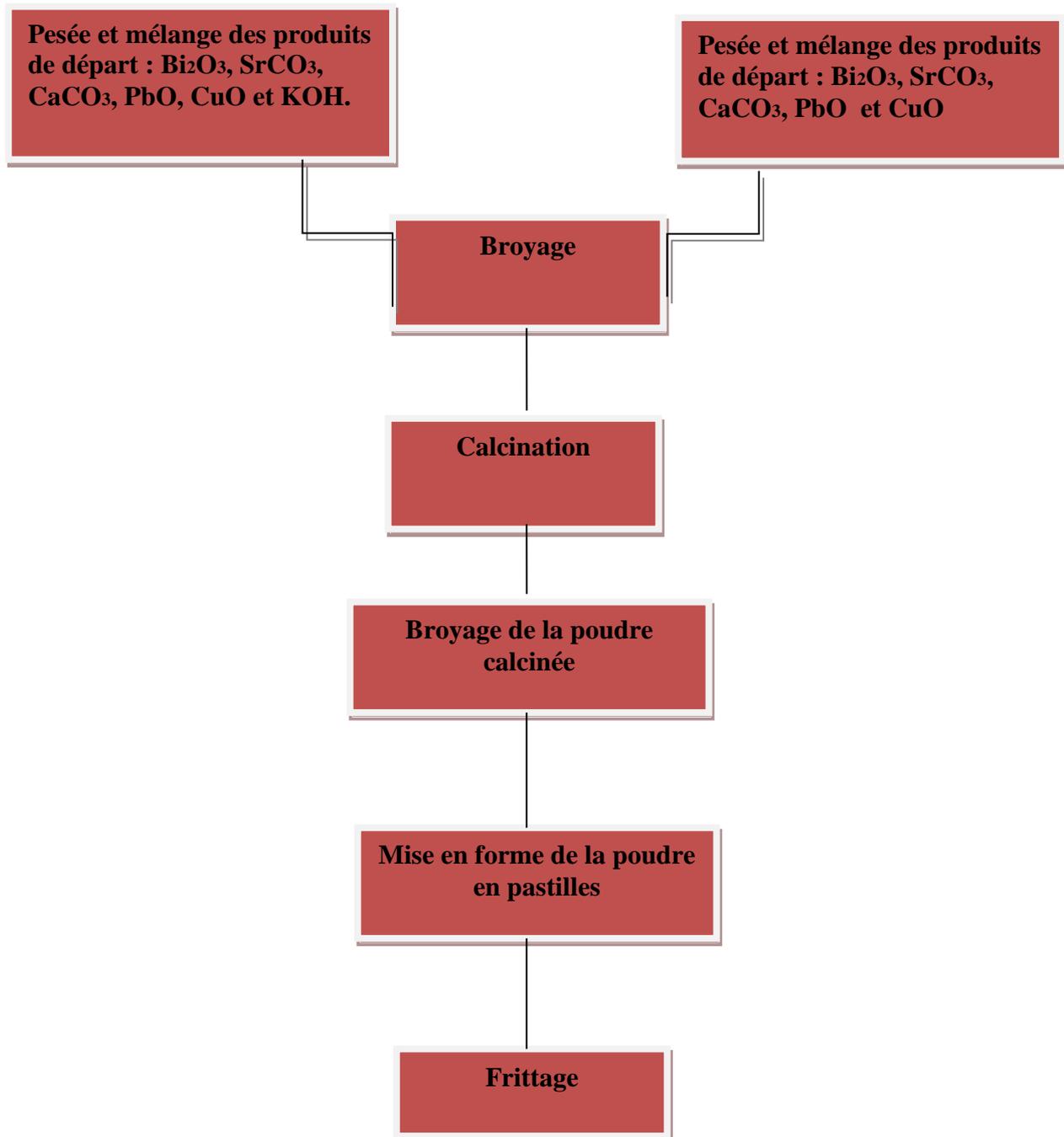


Figure. III.4. Organigramme de la procédure d'élaboration de nos échantillons



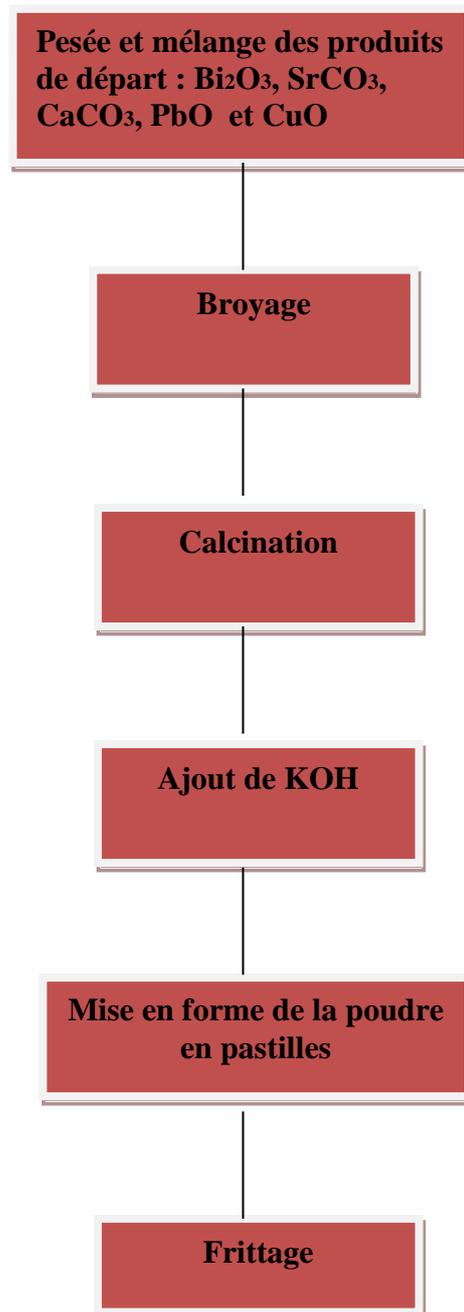


Figure. III.5. Organigramme de la procédure d'élaboration de nos échantillons



III.3. Techniques de caractérisation :

Pour la détermination des propriétés structurales de nos échantillons nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Mesure de la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$.
- Mesure de magnétisation en fonction de la température $M(T)$.

III .3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode privilégiée pour caractériser les composés cristallins. L'analyse des diagrammes (spectres) de diffraction permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline et les orientations des grains de la phase. Pour les échantillons préparés dans ce travail, cette analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D8 Advance à goniomètre automatique.

Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides.

Le diffractomètre utilisé est de marque Siemens D8 Advance à goniomètre automatique, Il est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ est de 1.5406 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : $U=40KV$, $I=20$ mA. Cet appareil est aussi équipé d'une chambre haute température HTK16 d'Anton Paar. Celle-ci permet de suivre, sous atmosphère contrôlée l'évolution du solide en fonction de la température par l'intermédiaire d'un barreau chauffant en platine sur lequel est déposé l'échantillon. Le diffractomètre est piloté par un micro-ordinateur grâce au système d'acquisition de données Diffrac. Un module spécifique permet le traitement des diagrammes. En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer suivante :

$$D_c = K\lambda / S \cos\theta \quad (1)$$

Avec: D_c : Diamètre des cristallites ;

K : constante de forme (~ 0.9) ;

λ : Longueur d'onde de la source ;

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

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

III.3.2. Indexation des raies de diffraction et Celref :

Afin de déterminer les paramètres de maille du composé, l'indexation des différentes raies de diffraction doit être faite. Il s'agit donc d'attribuer à chaque raie de diffraction les indices de Miller des plans diffractant correspondants. Ceci est possible à l'aide d'un logiciel appelé CELREF, ce dernier permet d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement du spectre de sa poudre. Le programme permet de choisir graphiquement ou automatiquement les raies et les indices de Miller correspondant. Il est capable de traiter un certain nombre de formats d'entrée : Philips, Brücker, Rietveld, PCI, etc. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et aussi le diagramme observé. L'utilisateur peut alors 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 pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës, puis après affinement et 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.

III.3.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B) :

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

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

Le MEB fonctionne dans une enceinte sous vide secondaire d'environ 10⁻⁵ Torr. Le principe de cet appareil repose sur une source fournissant un faisceau d'électrons focalisé sur un diaphragme par un jeu de lentilles électromagnétiques. Une lentille objective refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (< 5 à 20nm) pour exciter la zone à étudier. Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau ligne par ligne et donc de balayer une surface rectangulaire de l'échantillon. La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant électrique de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable.

Sous l'impact du faisceau d'électrons (Figure. III.6), il y a :

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

Le MEB utilise, avant tout, les électrons secondaires et rétro diffusés pour former les images (suivant la direction x), il est alors ramené à son point de départ et déplacé vers le bas (suivant la direction y) d'une distance fixe. L'opération est répétée jusqu'à ce que la région que l'on souhaite étudier ait été explorée. Pendant l'opération de balayage, le signal de la sonde située au dessus de la surface (dans la direction z), est mesuré et stocké dans un ordinateur afin d'y être converti en image.

Pour la caractérisation de nos échantillons nous avons utilisé un microscope de marque Philips XL 30 avec :

- Un voltage d'accélération variant de 25 à 30KV ;
- Un agrandissement compris entre 1400 à 4000.

Pour une meilleure résolution nous avons utilisé un tilt, ou angle de déviation par rapport à la normale de la surface de l'échantillon, de 0°.

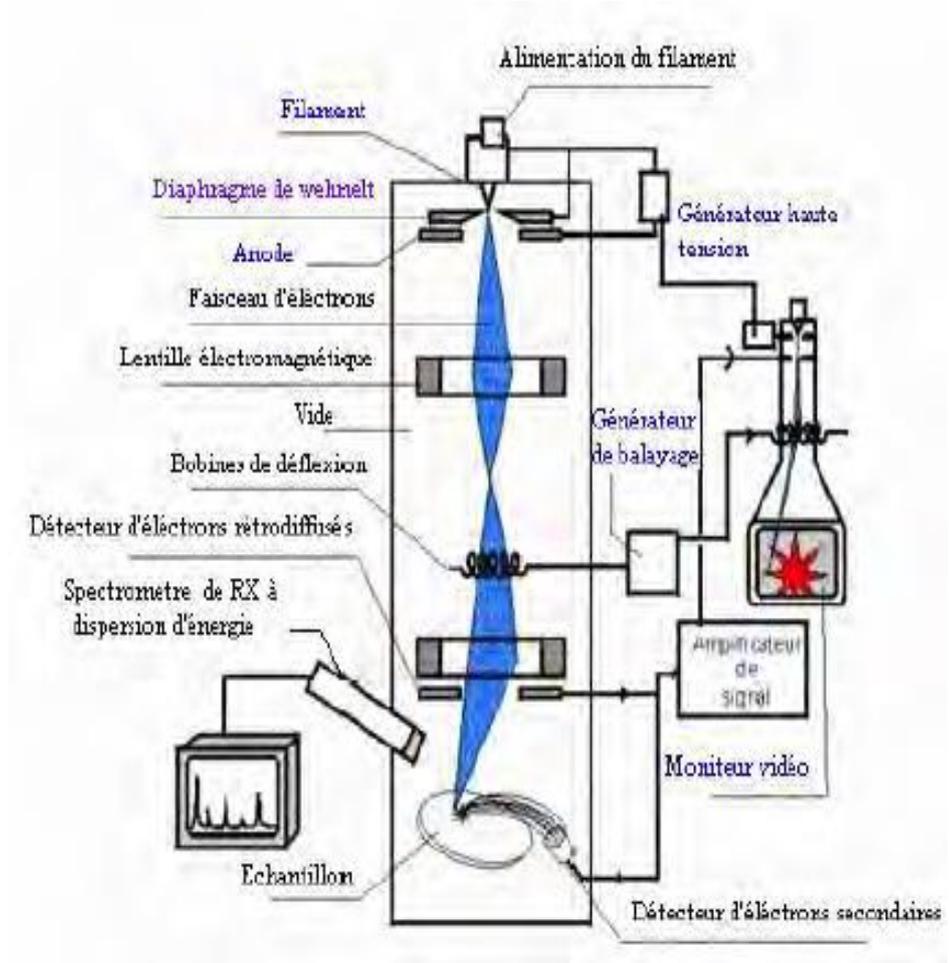


Figure.III.6 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage[4].

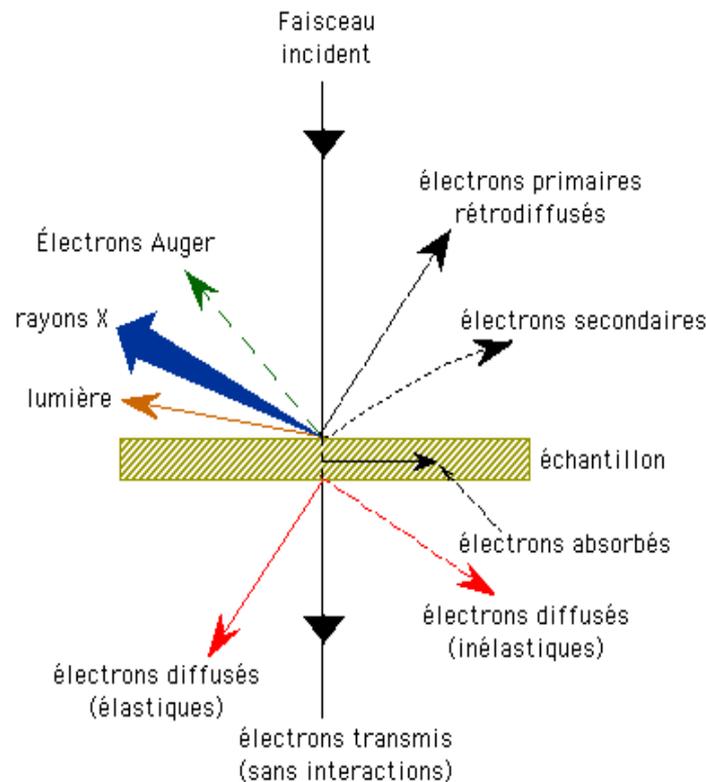


Figure. III.7. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [4].

III.3. 4 Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique DC à basse température ont été réalisées en utilisant l'appareille CS2 / 9 produit par Oxford Edwards. Le système OXFORD, Edwards Model CS2/9 cryogenic. L'appareil fournit la courbe $R(T)$ qui permet de déterminer les températures critiques T_c^{onset} , $T_c^{\text{off set}}$, mid point et la largeur de la transition qui donne l'homogénéité du produit d'une part et la qualité des jonctions entre grains supraconducteurs d'autre part. Les mesures de résistivité DC ont été effectuées sur tous les échantillons avec la méthode à quatre points (Figure III. 8). Deux contacts de tension et deux contacts de courant ont été réalisés par dépôt de pistes d'argent sur les échantillons. La résistance de contact est de l'ordre de $0,1 \Omega$ ou moins. Le courant est choisi suivant la résistivité de l'échantillon à l'ambiante. Il varie de quelques mA à quelques centaines d'ampères. Les mesures de résistivité électrique sur nos échantillons ont été réalisées en utilisant un courant continu de 5 mA avec une température variant entre 10 K et 125 K dans un cryostat refroidi par un circuit fermé d'hélium gazeux. Le système d'acquisition des mesures et de contrôle de la température est piloté par un micro-ordinateur.

Des plaques de cuivre ont été utilisées comme support pour augmenter le refroidissement et l'efficacité du réchauffement dans les échantillons. La température de transition est définie comme la température à laquelle le matériau conduit l'électricité sans aucune résistance détectable. La formule suivante (loi d'ohm) permet de calculer la résistivité r : $\rho = RA/L$ où L est la distance entre les points de contact électrique des fils mesurant la tension, A est la section transversale de l'échantillon.

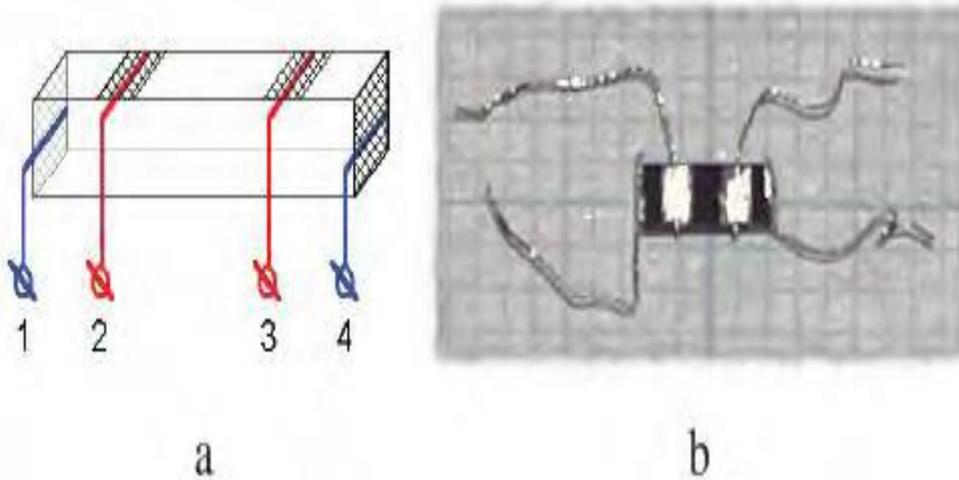


Figure. III.8 Échantillon pour mesures de résistivité en quatre points :
a) schéma : les connecteurs 1 et 4 (bleus) amènent le courant, les connecteurs 2 et 3 (rouges) mesurent la tension ;
b) réalisation pratique.

III.3. 5. Aimantation

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un PPMS Quantum Design PPMS (système de mesure des propriétés physiques) de 9 Tesla équipé d'une option VSM (Vibrating Sample Magnetometer) au Département de physique de l'Université de Salerne en Italie. Il est important de souligner que, avant chaque mesure, le champ magnétique résiduel piégé dans l'aimant supraconducteur était réduit en dessous de 1×10^{-4} T [5, 6]. Les mesures $M(T)$ et $M(H)$ de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique, respectivement, ont été effectuées en utilisant les procédures typiques [7, 8, 9]. En particulier, les mesures $M(T)$ ont été effectuées dans des conditions de refroidissement à champ nul (ZFC) et de refroidissement de champ (FC). Plus précisément, l'échantillon a d'abord été refroidi à 40 K en absence de champ, puis un champ magnétique de 0,002 Tesla a été allumé et les données ont été acquises pour une température croissante (ZFC) atteignant la température ambiante 120 K. Après cela, l'échantillon a été à nouveau refroidi et l'aimantation FC qui a été acquise en présence de champ. Pour les mesures $M(H)$, l'échantillon a d'abord été stabilisé thermiquement à 4,2 K en l'absence de champ magnétique. Ensuite, le champ a été augmenté pour atteindre +9 T, puis de nouveau à -9 T, et finalement à +9 T, afin d'acquérir la boucle $M(H)$ complète.



Figure III.9 Magnétomètre VSM utilisé pour nos mesures magnétiques

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Y.D.Tretyakov, E.A.Goodilin, Russ. Chem.Rev 69, 1-34 (2000).
- [2] P.Majewski, J.Mater.Res 15, 854-868 (2000).
- [3] M.Imada, A.Fujimori, Y.Tokura. Rev. of Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [4] C.L.Gressus, «Microscopie électronique à balayage »,865 ,1-3, Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France (1995).
- [5] D. Zola, M. Polichetti, C. Senatore, S. Pace, Phys. Rev. B 70, 224504 (2004).
- [6] A.Galluzzi, M. Polichetti, K. Buchkov, E. Nazarova, D. Mancusi, S. Pace, Supercond. Sci. Technol. 28, 115005 (2015).
- [7] A.Galluzzi, D.Mancusi, C.Cirillo, C.Attanasio, S.Pace, M.Polichetti. 31, 1127-1132 (2018).
- [8] P. Orgiani, C. Adamo, C. Barone, A. Galdi, S. Pagano, A.Y. Petrov, O. Quaranta, C. Aruta, R. Ciancio, M. Polichetti, D. Zola, L. Maritato, J. Appl. Phys. 103, 93902 (2008).
- [9] A.Galluzzi, M. Polichetti, K. Buchkov, E. Nazarova, D. Mancusi, S. Pace, Supercond. Sci. Technol. 30, 025013 (2017).

Chapitre IV
Résultats et discussions

Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) des échantillons à différents stades de leur élaboration a permis de mettre en évidence les phases intermédiaires de réaction et de déterminer leur structure cristalline. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) donnent des informations microstructurales supplémentaires. Ces analyses sont complétées par des mesures de résistivité en fonction de la température et de mesures magnétique, les résultats présentés en ce chapitre sont obtenus par les deux méthodes substitution et addition.

IV.1 La substitution**IV.1.1 Etude structurale des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$** **IV.1.1.1 Diffraction de rayons X (DRX) :**

Comme cela a été dit dans le chapitre précédent, les différents échantillons ont été calcinés à la même température de 800 °C avec le même temps de maintien de 30 h.

Les échantillons $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ avec ($0 \leq x \leq 0.05$) ont été analysés par DRX après frittage : les échantillons ont été frittés à 850 °C pendant 40 h. Les résultats de la diffraction à rayon X sont présentés dans la figure IV.1.

Les spectres montrent que la phase (Bi,Pb)-2212 est largement majoritaire. Cette phase est accompagnée des phases parasites $\text{Bi}_2\text{201}$ et Ca_2PbO_4 dont les pics de diffraction ont une intensité beaucoup plus réduite par rapport à celle du pic principal de la phase (Bi,Pb)2212. La superposition des spectres de DRX des échantillons de $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})_2\text{212}$, dopés ou non par le sodium ($x = 0 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05$) et frittés à 850 °C pendant 40h, permet d'avoir une idée de l'influence du potassium sur l'obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{k})_2\text{212}$. L'introduction du Potassium se traduit par une diminution de l'intensité des pics principaux de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})_2\text{212}$, particulièrement pour $x = 0.03$ et $x=0.04$. Des traces des phases parasites $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})_2\text{201}$ et Ca_2PbO_4 sont présentes presque dans toutes les concentrations .

Les figures IV.2, IV. 3 et IV.4 illustre le déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x=0$), des pics (008), (0010) et (0012) avec le taux x du potassium. On remarque ainsi :
 - Raie (008) : déplacement à droite pour toutes les valeurs de x ; le déplacement est négligeables pour $x=0.05$ et atteint un max pour $x=0.02$.

- Raie (0010) : Le déplacement est semblable a celui de la raie (008) il est claire que pour toutes les valeurs de x le déplacement se fait a droite il est aussi négligeable pour la valeur de $x=0.05$ et maximum pour la valeur 0.02 de x .
- Raie (0012) : le déplacement pour cette raie est un peu différent ; il se fait à gauche pour $x=0.05$ (et à droite pour toutes les autres valeurs de x . On peut remarquer que pour cette raie il existe un dédoublement de pic pour les valeurs $0, 0.01, 0.02$ et 0.03 pour ensuite disparaître pour les plus grandes valeurs de x .

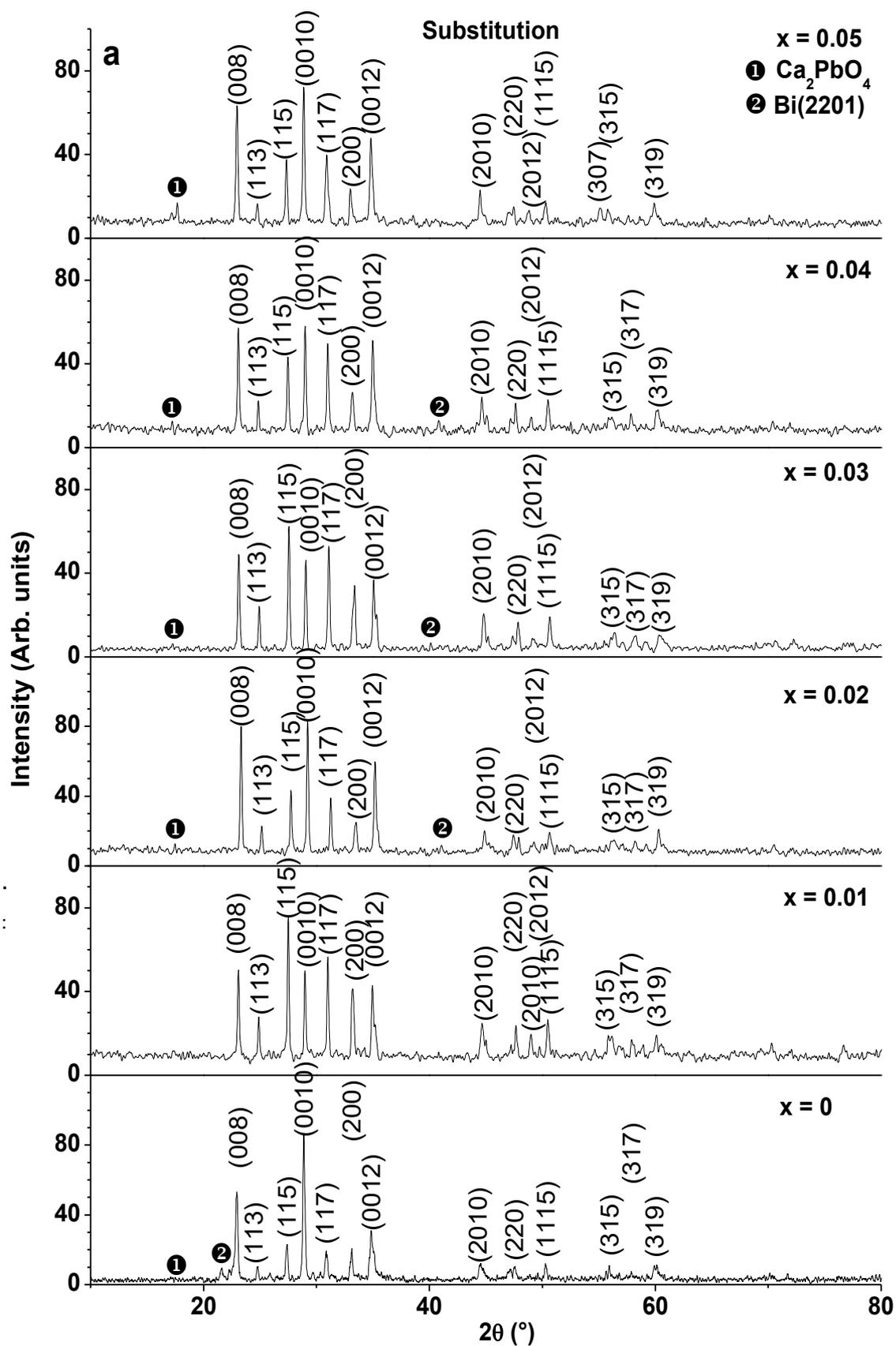


Figure. IV. 1. XRD spectra of samples of (Bi, Pb)-2212 doped by substitution with potassium.

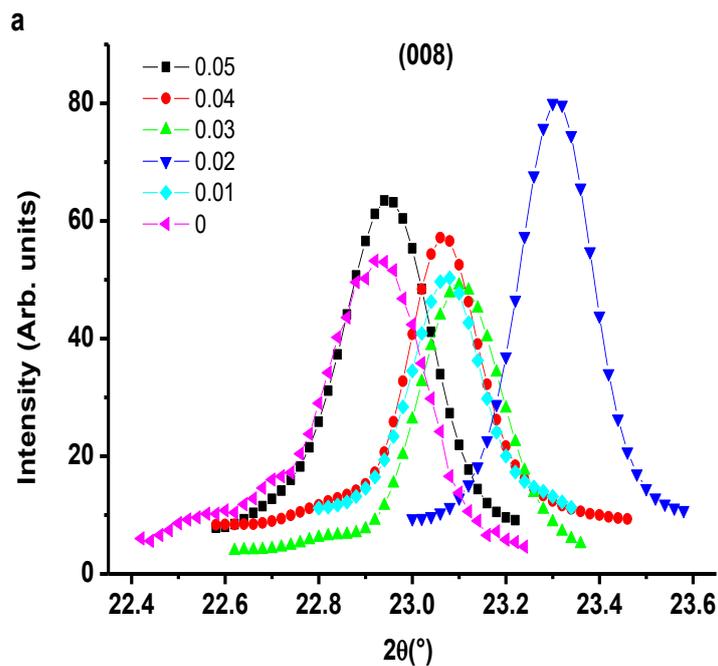


Figure IV.2 illustration du déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), du pic (008) avec le taux x de potassium.

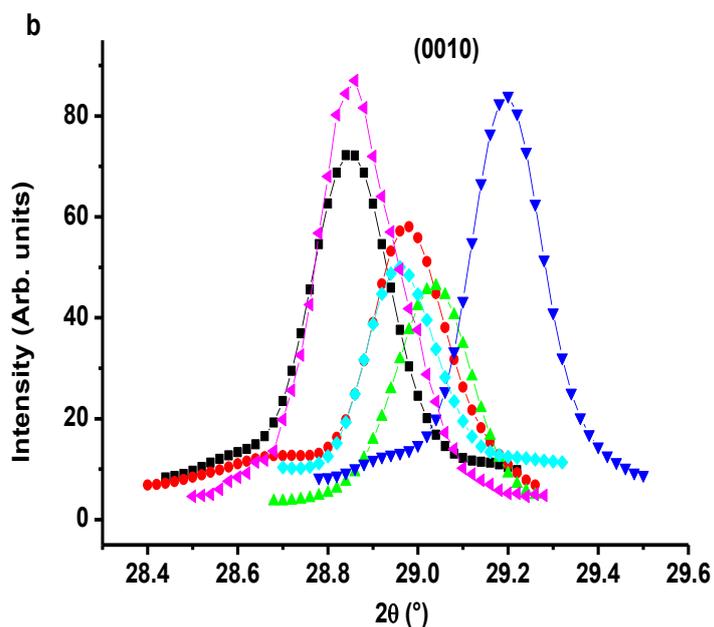


Figure IV.3 illustration du déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), du pic (0010) avec le taux x de potassium

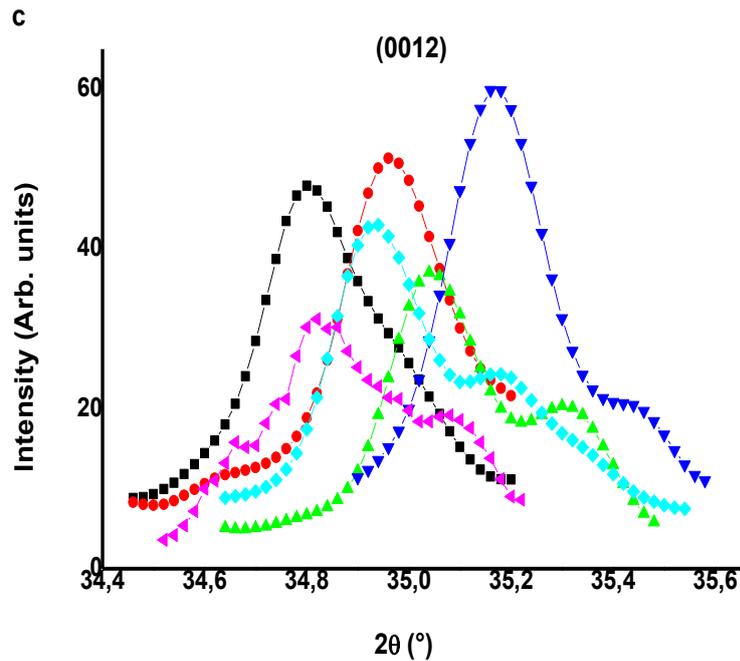


Figure IV.4 Illustration du déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), du pic (0012) avec le taux x de potassium.

Le déplacement à droite montre que la position angulaire du pic augmente et traduit donc, suivant la loi de Bragg, la possibilité d'une augmentation de la distance inter réticulaire suivant le plan considéré.

La figure IV.5 montre que les largeurs à mi hauteur des raies (0010) et (0012) diminues pour la valeur $x=0.01$ pour ensuite augmenter jusqu'à $x=0.03$ ou il va y avoir une petite chute suivis d'une augmentation pour les autres valeurs de x .

L'augmentation de la largeur à mi hauteur est une indication de la diminution de la taille, en ce qui concerne nos échantillons la diminution de la largeur à mi hauteur par rapport à l'échantillon non dopé indique que la taille des grains a largement augmenté. Pour la raie (008) on remarque que le comportement est contrarié pour les valeurs de x supérieur à 0.01 mais par rapport à l'échantillon non dopé on remarque la même chose c'est-à-dire une diminution de la largeur à mi hauteur.

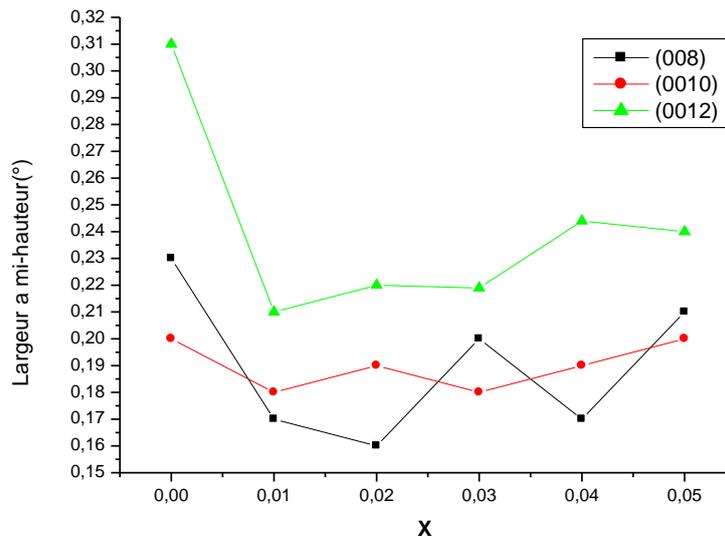


Figure IV.5 illustration de la largeur a mi hauteur, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), des pics(008),(0010)et (0012) avec le taux x de potassium.

IV.1.1.2 Paramètres de mailles :

La figure IV.6 illustre les variations des paramètres de maille avec le taux x du potassium. Le paramètre **a** présente des variations relativement très limitées avec un minimum pour $x = 0.03$ et un maximum pour $x = 0.04$. Le paramètre **b** présente des variations opposées à celles du paramètre **a** à l'exception de $x=0.03$. La figure IV.7 illustre la variation du paramètre **c** avec les mêmes taux de x : Ces courbes présentent deux types de comportement suivant les valeurs de x :

- Pour $x < 0.01$, le paramètre **a** diminue jusqu'à atteindre un minimum a $x=0.03$ pour ensuite augmenté pour les valeurs supérieur a $x=0.03$; le maximum est a $x=0.04$, le paramètre **c** présentent des variations opposés a celle du paramètre **a** son minimum est a $x=0.03$ identique a celui de **b**.
- Pour $x > 0.03$, les paramètres **a** et **c** présentent une croissance assez prononcée pour **c** et légère pour **a**.

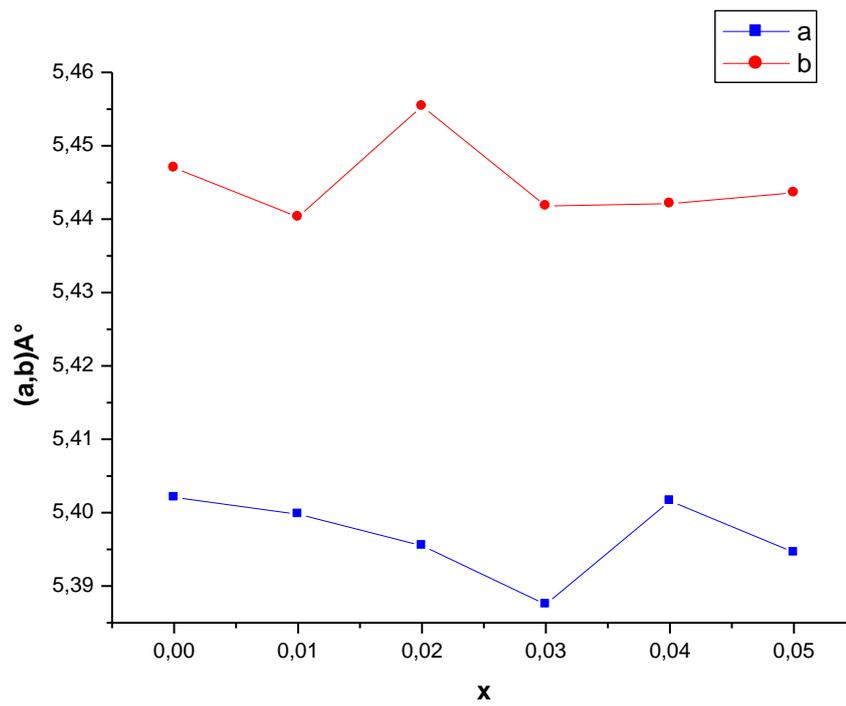


Figure IV.6 Variation des paramètres de mailles a et b avec le taux x de potassium.

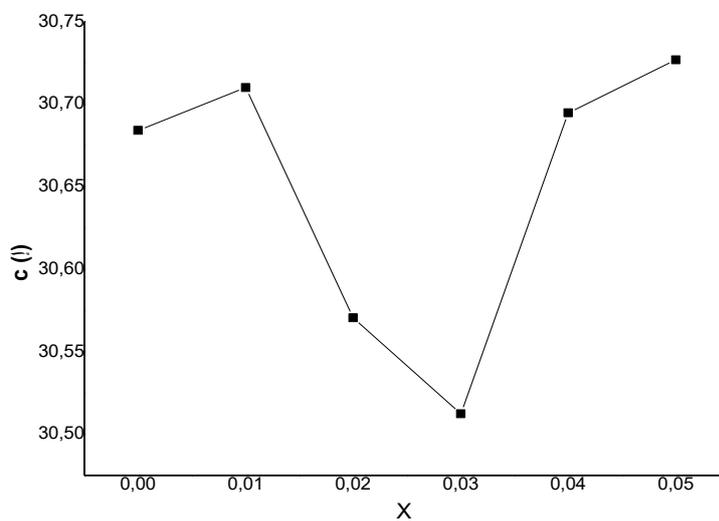


Figure IV.7 variation du paramètre de maille c avec le taux x du potassium.

IV.1.1.3 Observation au MEB :

La figure IV.8 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, sans Potassium ($x=0$) où la structure lamellaire, caractéristique des supraconducteurs à haute température critique, peut être remarquée. Cette figure nous dévoile une matrice relativement compacte avec une porosité apparente assez faible. La taille des grains observés a une moyenne d'environ $20\ \mu\text{m}$ avec une distribution très aléatoire. La texturation, visible par le nombre de grains présentant la plus grande face, semble assez bonne.

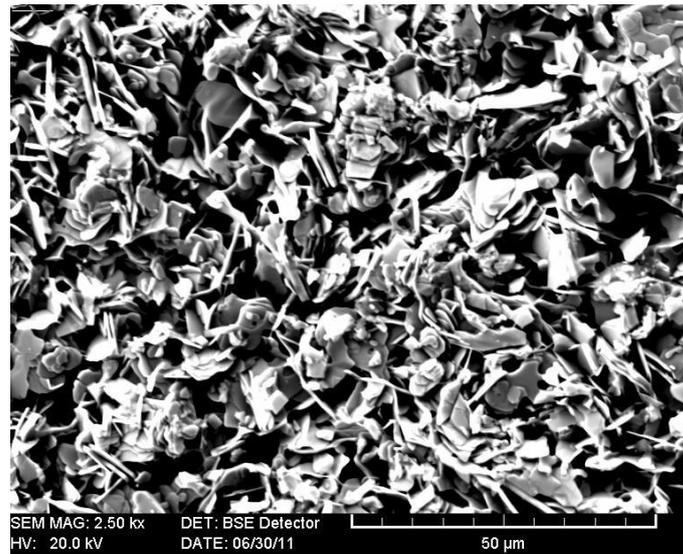


Figure. IV.8. Microphotographie au MEB de l'échantillon non dopé par le potassium.

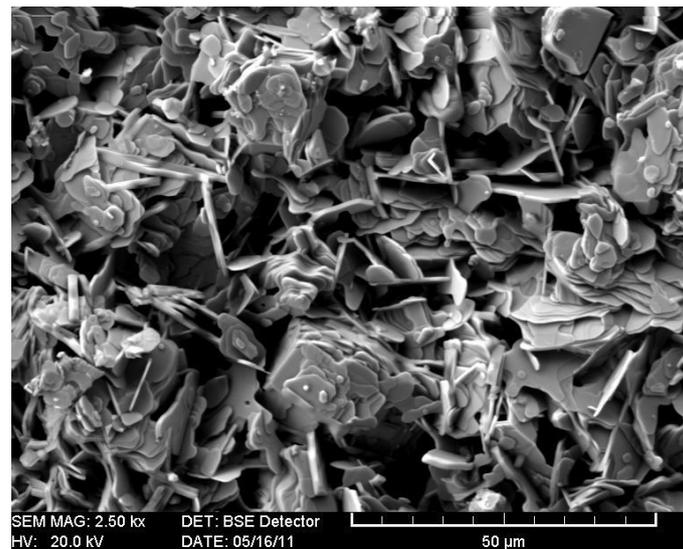


Figure. IV.9. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.01$.

La figure IV.9 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de potassium de 0.01. La structure lamellaire est aussi observée. La porosité apparente semble avoir augmenté légèrement. La taille des grains observés a augmenté aussi. La texturation est bonne. Les whiskers (grains en forme d'aiguille) nombreux sur cet échantillon d'une taille d'environ $20\ \mu\text{m}$ peuvent être observés.

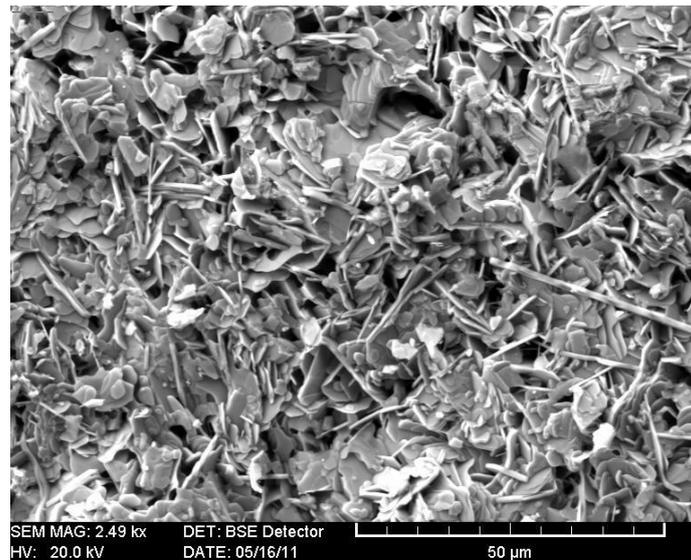


Figure. IV.10. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.02$.

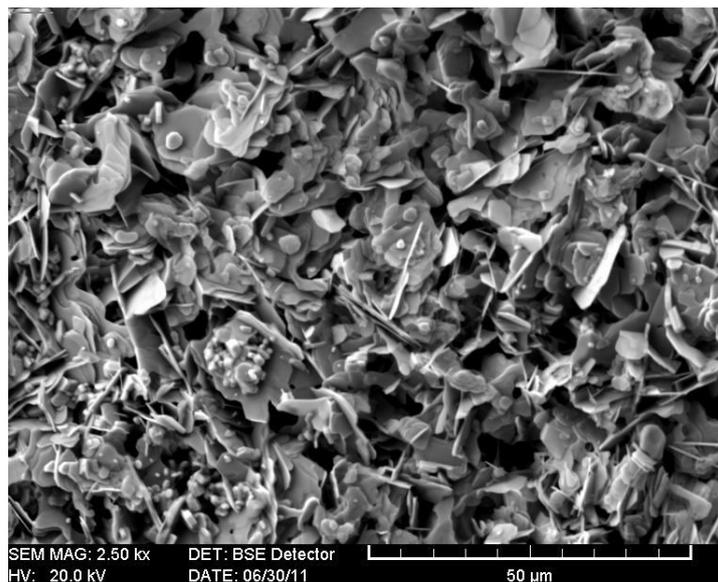


Figure. IV.11. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.03$.

La figure IV.10 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de potassium de 0.02. La structure lamellaire est ici aussi observée. Cet échantillon présente une porosité apparente légèrement inférieure à celle de l'échantillon précédent ($x = 0.01$). La taille des grains semble avoir diminuée à celle de l'échantillon précédent avec la même distribution aléatoire. Leur orientation a aussi une distribution très aléatoire, indiquant un manque de texturation de l'échantillon. Quelques amas de couleur blanche sont observés ; ces amas peuvent être dus aux phases parasites observées précédemment par DRX.

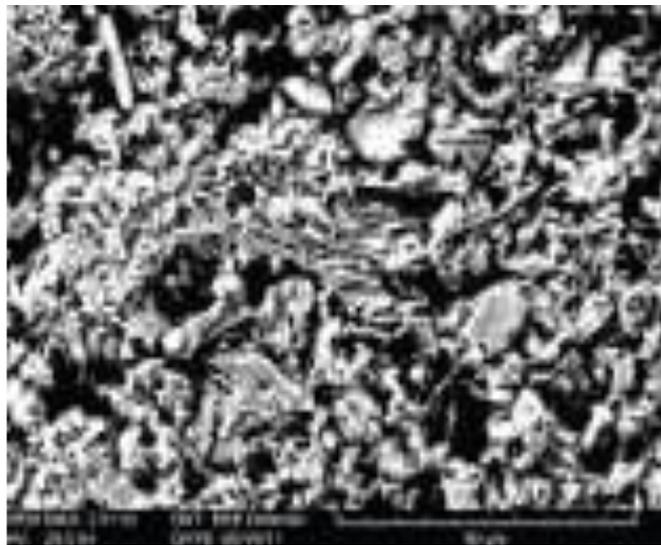


Figure. IV.12. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.04$.

La figure IV.11 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux y de sodium de 0.03. La structure lamellaire est ici aussi observée. Cet échantillon présente une porosité apparente supérieure à celle de l'échantillon précédent ($x = 0.02$). La taille moyenne des grains a légèrement augmenté (environ $10\mu\text{m}$) avec une même distribution moins aléatoire avec une assez bonne texturation de l'échantillon. Les whiskers sont beaucoup moins nombreux et de taille petite.

La figure IV.12 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de potassium de 0.04. La structure lamellaire est toujours présente, cet échantillon comprends une porosité supérieure a celle de l'échantillon précédent ($y = 0.03$). La taille

moyenne des grains semble aussi avoir diminué sur cet échantillon avec une distribution moins aléatoire. Les whiskers ne sont pas nombreux mais certains présentent un diamètre assez important.

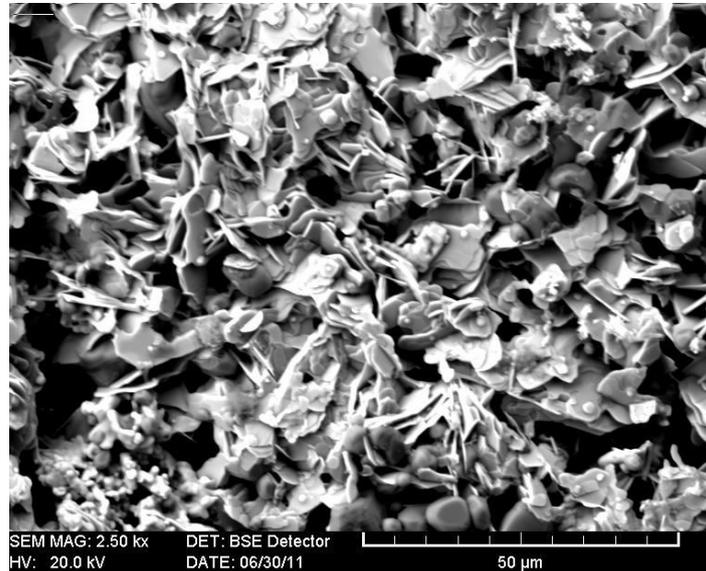


Figure. IV.13. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.05$.

La figure IV.13 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de potassium de 0.05. Il est clair que la structure lamellaire existe toujours ; la taille des grains atteint les 30 μm , la porosité augmente par contre des précipités se présentent clairement dans cet échantillon.

IV.1.2 Etude électrique et magnétique des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$

IV.1.2.1 Propriétés électriques :

La figure IV.14 représente la résistivité en fonction de la température des échantillons Non dopé et ceux dopés avec du potassium. Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de début de transition T_c^{onset} et de début de résistivité. Par contre le tableau IV.2 regroupe les valeurs de fin de transition T_c^{off} .

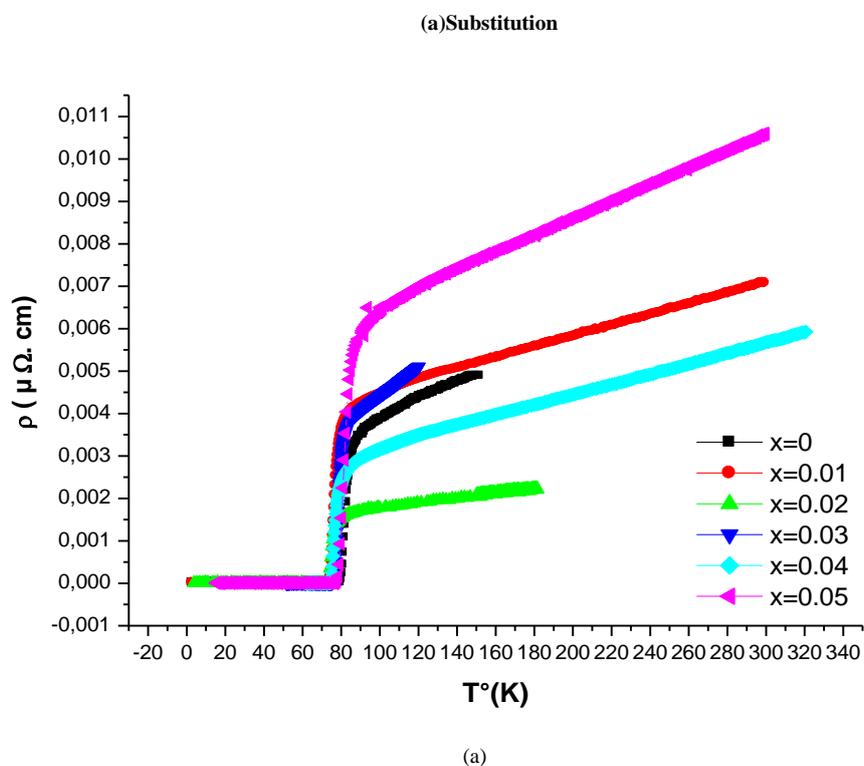


Figure. IV.14 Résistivité électrique en fonction de la température pour différents pourcentages de K.

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$T_c^{\text{onset}}\text{Substitution}(^{\circ}\text{K})$	82.19	81,94	79,03	79,14	75,28	80,4

Tableau IV.1

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$T_c^{\text{off}}\text{Substitution}(^{\circ}\text{K})$	79,27	73,73	74,56	75,71	74 ,43	77 ,68

Tableau IV.2

Les résultats montrent une diminution de la T_c^{onset} avec le taux x du potassium. L'échantillon avec 0.01 K présente la plus grande T_c^{onset} . Tous les échantillons ont un dopage proche de l'optimum. La diminution de la résistivité de ces échantillons, dans leur état normal à 100 K, atteste de leurs bonnes qualités. Ce résultat témoigne de l'augmentation de la densité des porteurs de charge. L'introduction du potassium par substitution se traduit par une diminution du niveau de dopage, pour les valeurs de x égales à 0.02 et 0.04 et une augmentation pour celles égales à 0.1, 0.3 et 0.5. Dans le second tableau les températures de fin de transition T_c^{off} sont regroupés, dans ce cas la T_c^{off} augmentes pour tous les échantillons, à l'exception de $x=0.01$, par rapport a l'échantillon non dopé ; La T_c^{off} nous donne une indication sur la qualité du pinning donc sur la densité de courant critique.

IV.1.2.2 Propriétés magnétiques :

La figure IV.15. Représente l'aimantation M en fonction de la température (T) en utilisant la procédure ZFC-FC pour les échantillons dopés de K par substitution. Le champ appliqué est de 0,002 Tesla. Les encarts montrent un grossissement de la région proche de la transition supraconductrice ; la T_c des échantillons est également déterminée à partir des mesures $M(T)$ en conditions Zero Field Cooling (ZFC) -Field Cooling (FC) avec un champ appliqué de 0,002 T. Dans ce cas, le T_c correspond à la température correspondant au début de la chute de l'aimantation ZFC comme il est montré dans la même figure.

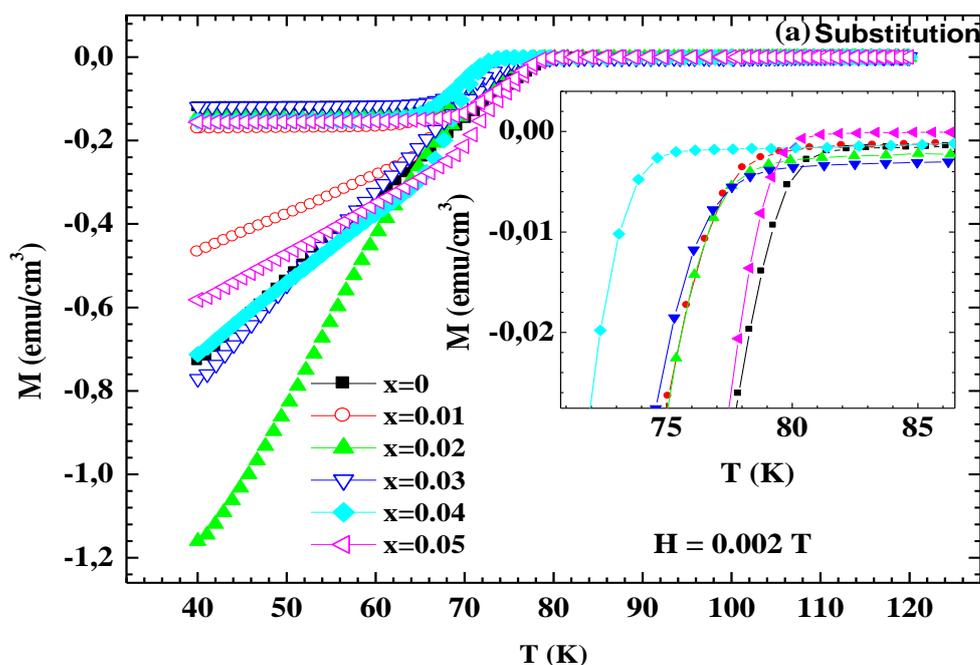


Figure IV.15. Aimantation en fonction de la température $M(T)$ avec ZFC-FC pour les échantillons dopés par substitution avec K.

Les valeurs de la T_c retirés de l'aimantation sont semblables à celle déjà vu. D'autre part, la différence ΔM , entre 60 K et 90 K, des branches ZFC et FC (voir Figure IV.16) donne la température d'irréversibilité T_{irr} des échantillons. T_{irr} correspond à la valeur de température où ΔM devient égal à zéro correspondant au recouvrement ZFC et FC [1].

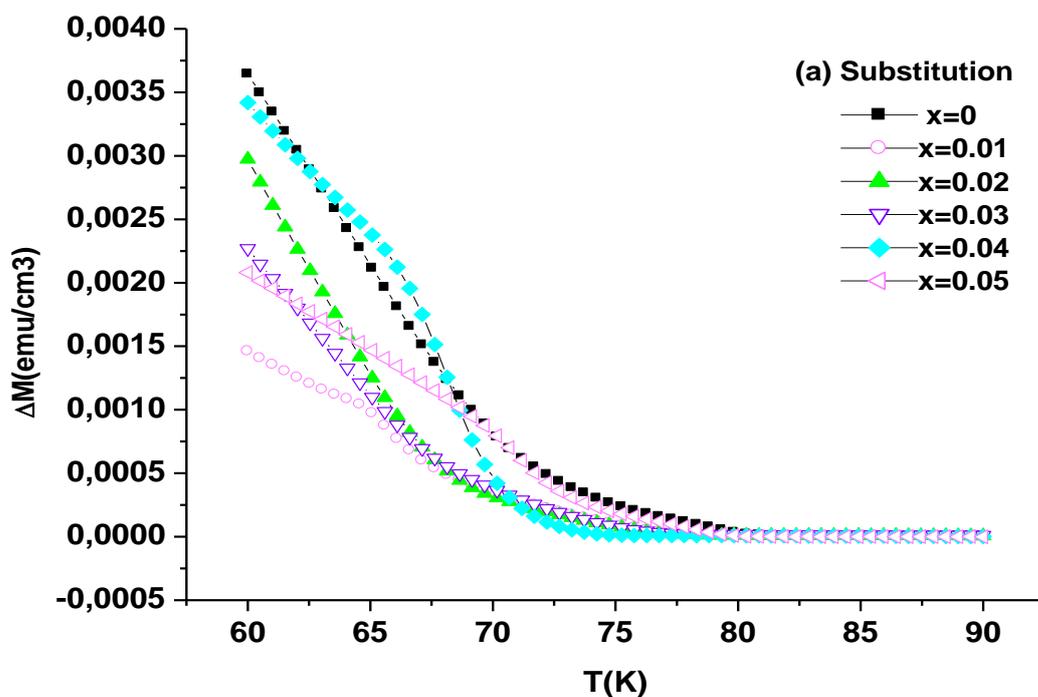


Figure IV.16. Variation de ΔM en fonction de la température pour les échantillons obtenus par substitution de K.

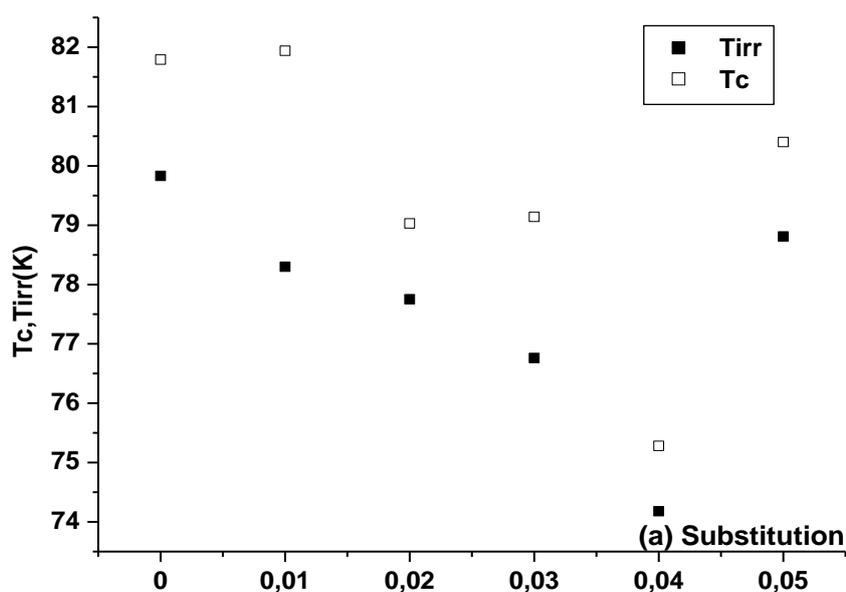


Figure IV.17. Représentation schématique des valeurs T_c et T_{irr} obtenus par substitution de k.

Les valeurs T_c et T_{irr} sont rapportées ensemble sur la figure IV.18.

La substitution par K, en particulier dans l'échantillon $x = 0,01$, provoque une diminution rapide de T_{irr} à des pourcentages plus élevés mais elle augmente de nouveau à $x = 0,05$ pour atteindre une valeur proche à celle de l'échantillon K pur. La substitution de K provoque une amélioration initiale de T_c jusqu'à $x = 0,01$.

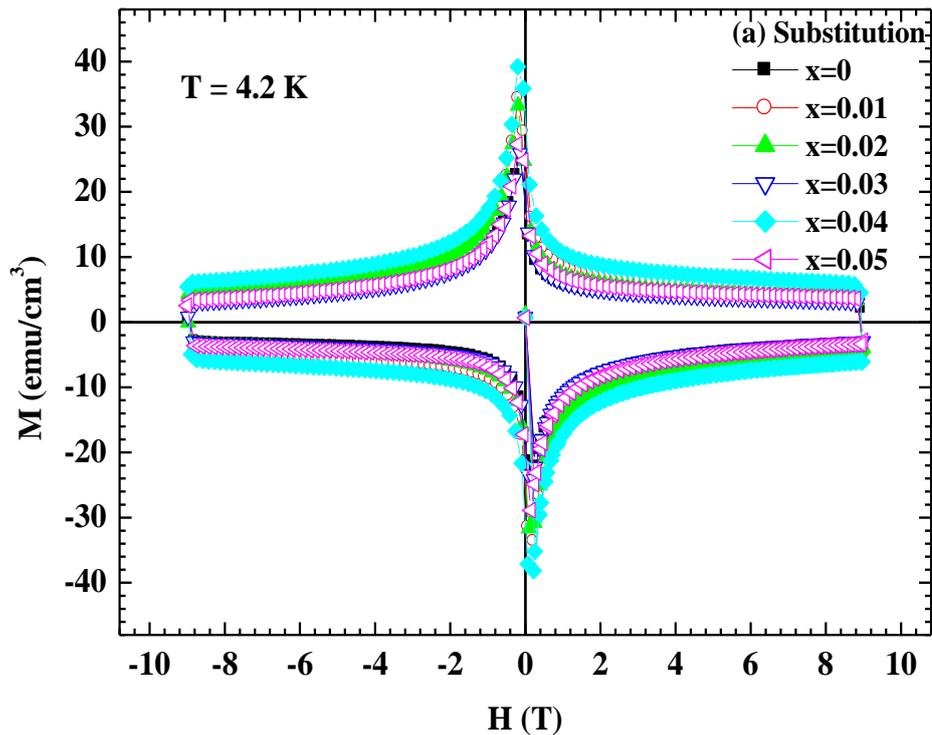


Figure IV.18. Représentation des cycles supraconducteurs à $T = 4,2$ K pour les échantillons dopés par substitution de K

Afin de comparer le caractère supraconducteur de nos échantillons des cycles sont mis à notre disposition, ces cycles sont en fonction du champ magnétique, ils ont été effectués pour tous les échantillons dopés par substitution de K à $T = 4,2$ K, après normalisation du signal de chaque échantillon pour le volume respectif afin de comparer correctement leurs valeurs. Après cela, en utilisant le modèle d'état critique de Bean [2,3], la densité de courant critique J_c a été extraite des courbes $M(H)$ à $4,2$ K en utilisant l'expression $J_c = 20\Delta MH / [b(1-b/3a)]$ où $\Delta MH = M_{dn} - M_{up}$ est la différence entre l'aimantation mesurée pour un champ magnétique décroissant (M_{dn}) et croissant (M_{up}), et a et b sont les

longueurs (en cm) caractérisant la section transversale de l'échantillon perpendiculaire au champ appliqué ($H \parallel c$). Le ΔMH est mesuré en emu/cm^3 et la J_c calculée est en A/cm^2 . Sur la figure IV.19, les J_c des échantillons obtenus par substitution de K ont été rapportés.

Il est important de souligner que la J_c pour le $x = 0,04$, obtenu par substitution de K, est la valeur la plus élevée parmi tout les autres échantillons. Cette amélioration de la densité de courant critique pourrait être due à l'amélioration de la structure de la texture des échantillons.

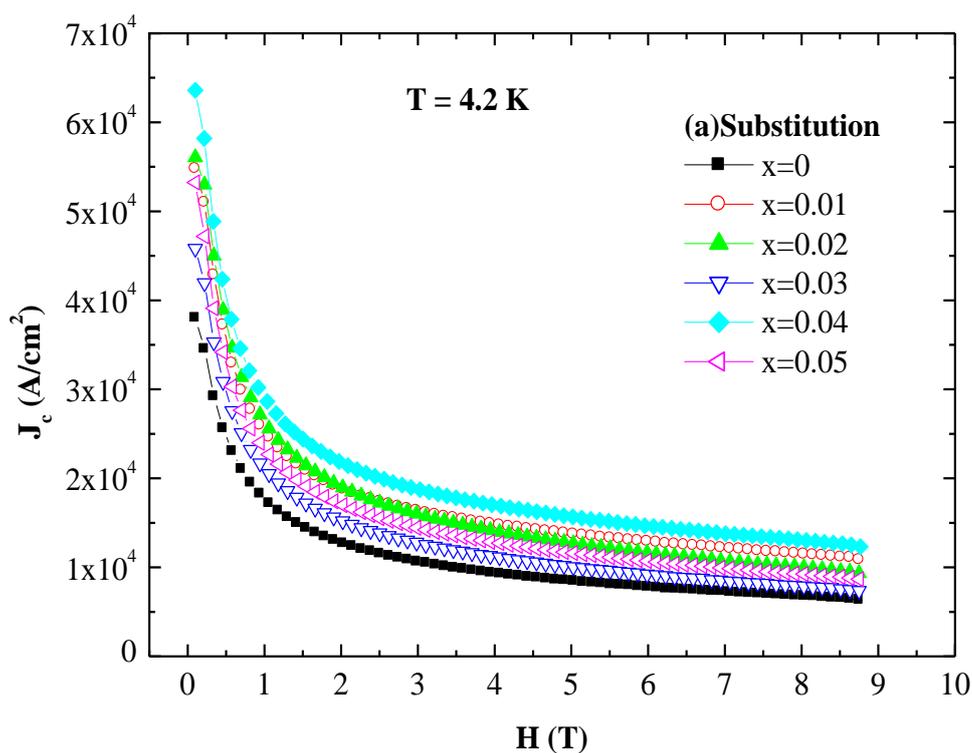


Figure. IV .19 . Densité de courant critique J_c en fonction du champ magnétique a $T = 4.2$ K pour les échantillons dopés par substitution de K.

IV.2 L'addition

IV.2.1 Etude structurale des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}\text{K}_x$

IV.2.1-1 Diffraction de rayons X (DRX) :

La Figure IV.20 représente la superposition des spectres DRX pour les différents échantillons, calcinés à la même température de 800 °C avec le même temps de maintien de 30 h. et frittés à 850° pendant 40h

Les échantillons $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{KCaCu}_2\text{O}_{8+d}$ avec ($0 \leq x \leq 0.05$) ont été analysés par DRX après frittage. Les spectres montrent que la phase (Bi,Pb)-2212 est largement majoritaire. Cette phase est aussi accompagnée des phases parasites $\text{Bi}2201$ et Ca_2PbO_4 dont les pics de diffraction ont une intensité beaucoup plus réduite par rapport à celle du pic principal de la phase (Bi,Pb)2212.

Cette superposition des spectres de DRX des échantillons de $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})2212$, dopés ou non par le potassium ($x = 0 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05$) et frittés à 850 °C pendant 40h, permet d'avoir une idée de l'influence du potassium sur l'obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{k})2212$. L'introduction du Potassium se traduit par une diminution de l'intensité des pics principaux de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})2212$, particulièrement pour les concentrations les plus élevés de x ($x=0.03, x=0.04$ et $x=0.05$).

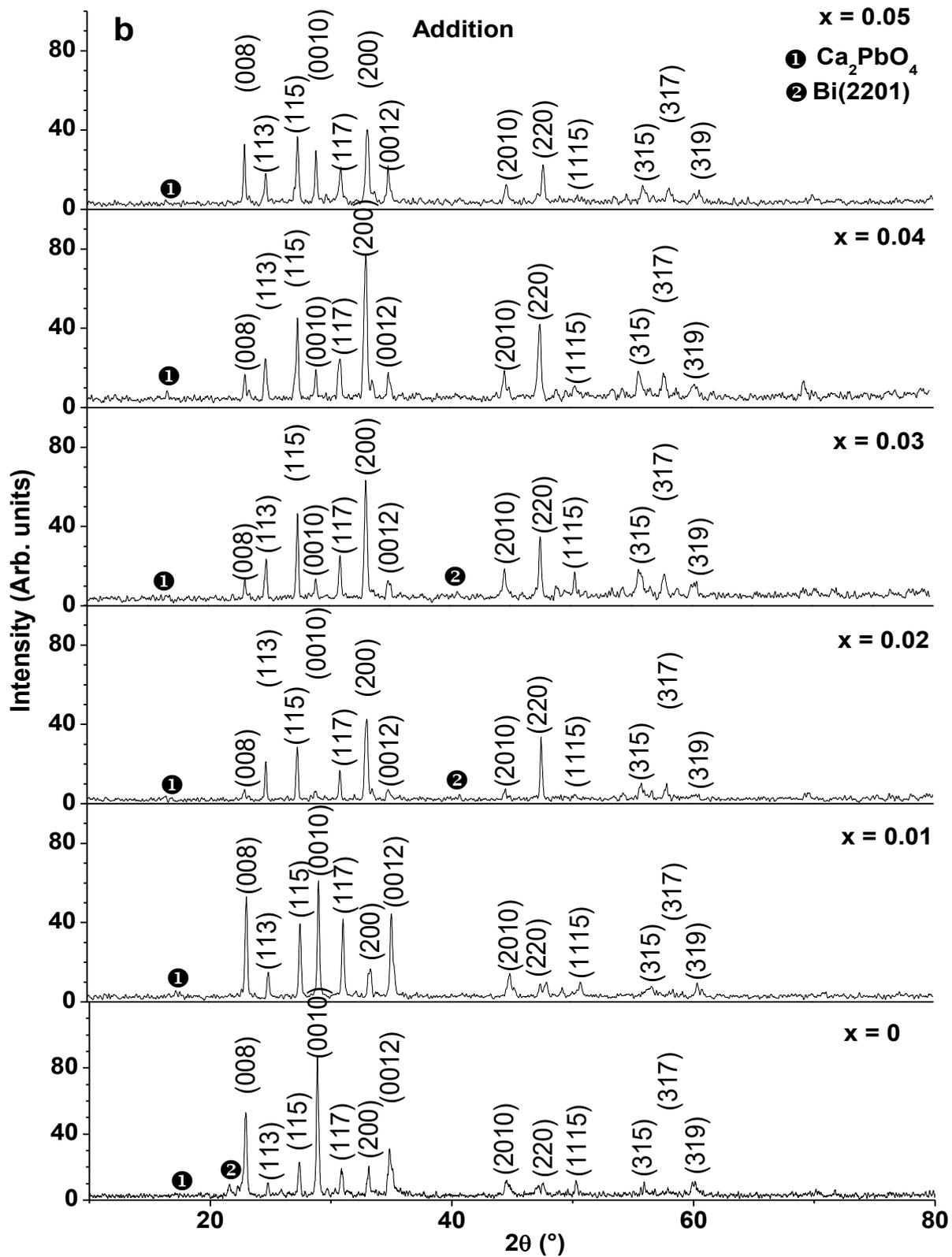


Figure IV.20. DRX des échantillons (Bi, Pb)-2212 dopés par addition de potassium.

Les figures IV.21, IV. 22 et IV.23 illustrent le déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x= 0$), des pics (008), (0010) et (0012) avec le taux x du potassium obtenus par addition. On remarque ainsi :

- Raie (008) : déplacement à droite pour toutes les valeurs de x ; le déplacement est négligeable pour $x=0.05$ et atteint un max pour $x=0.01$
- Raie (0010) : Cette raie est un peu spéciale, Les déplacements se font légèrement à droite pour toutes les valeurs de x à l'exception du 0.05 où le déplacement à droite atteint un maximum.
- Raie (0012) : cette raie a le même caractère de la raie (0010) mais en plus de la direction du déplacement on peut remarquer qu'il existe un dédoublement des pics pour toutes les valeurs de x comme ceux obtenus avec substitution.

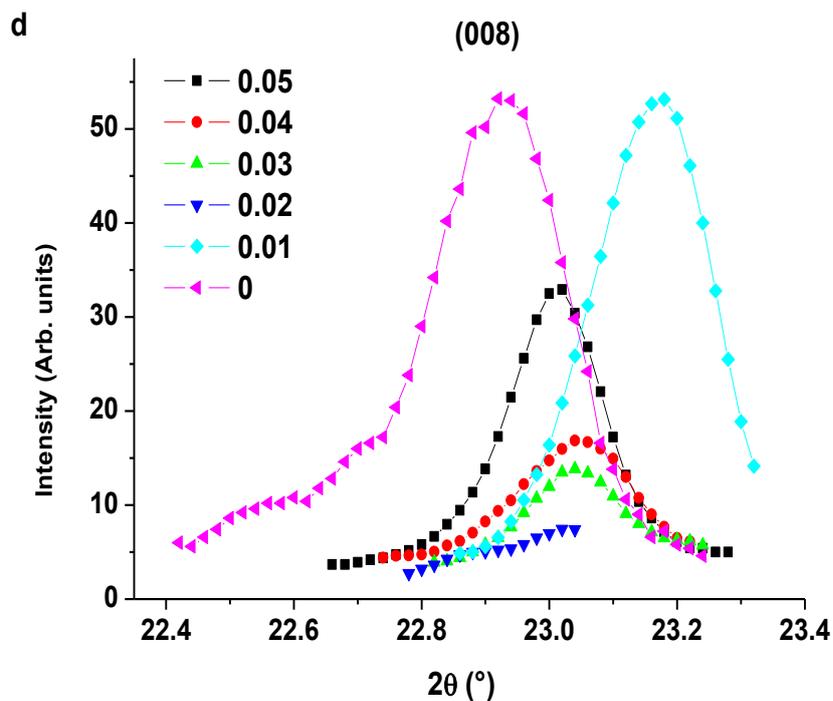


Figure IV.21. Illustration du déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), du pic (008) avec le taux x de potassium.

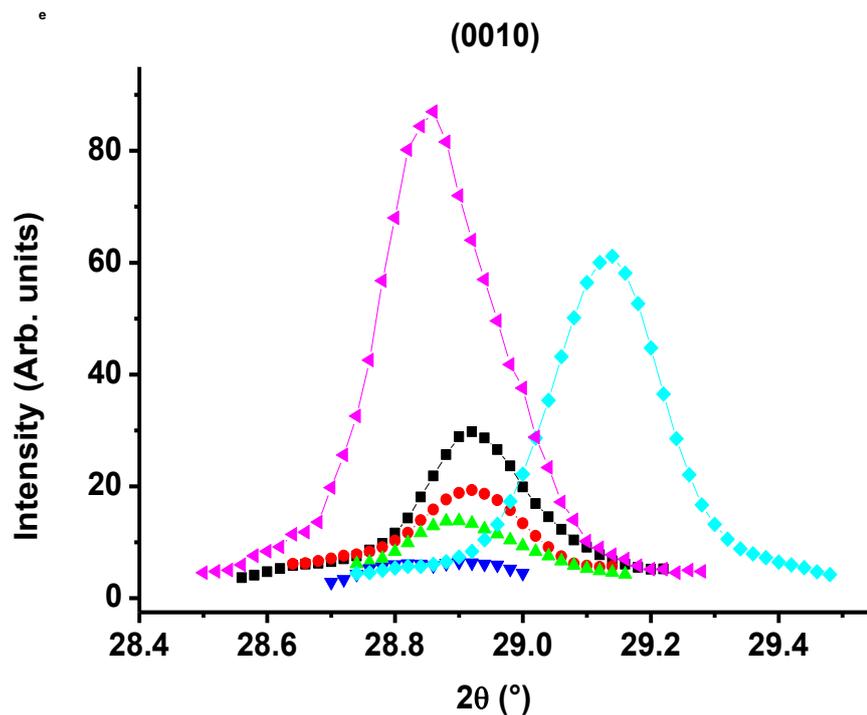


Figure IV.22 illustration du déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), du pic (0010) avec le taux x de potassium.

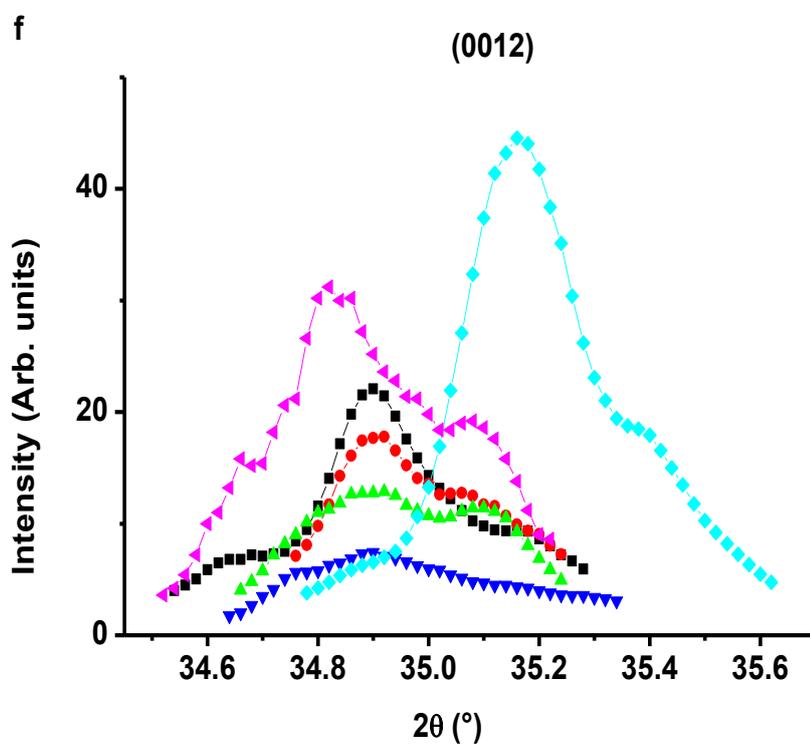


Figure IV.23 illustration du déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), du pic (0012) avec le taux x de potassium.

La Figure IV.24. illustre la largeur a mi-hauteur pour les trois pics principaux de la phase Bi₂K(2212) des échantillons dopés par addition.

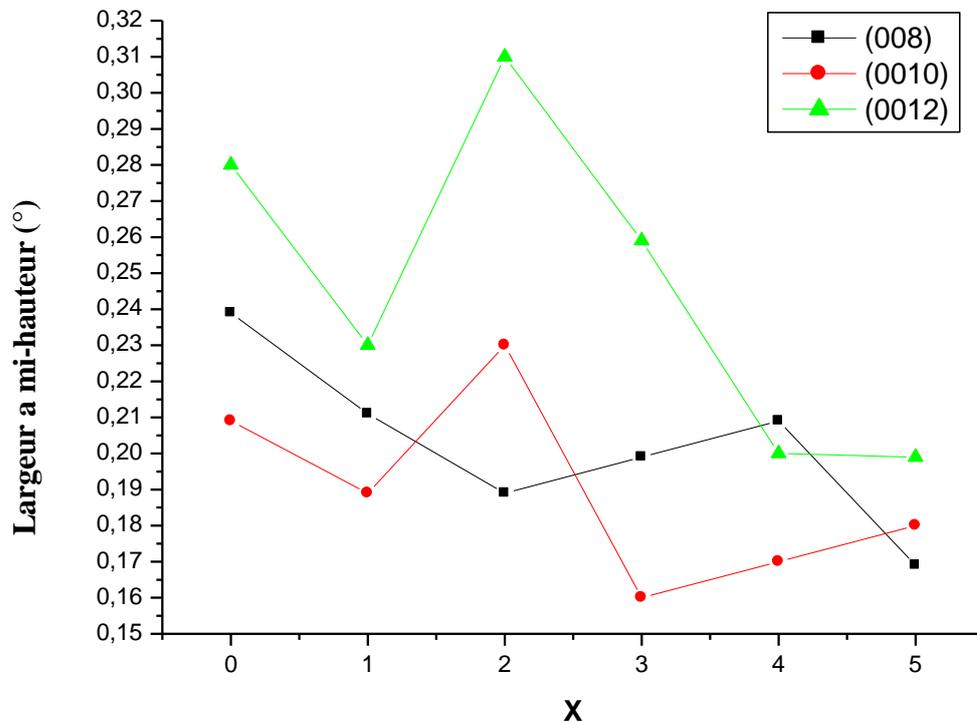


Figure IV.24. Illustration de la largeur a mi hauteur, par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$), des pics(008), (0010) et (0012) avec le taux x de potassium.

La figure montre que les largeurs à mi hauteur des raies (0010) et (0012) diminues pour toute les valeurs de x par rapport a l'échantillon non dopé, a l'exception de la valeur $x=0.02$ ou elle augmente significativement.

IV.2.1.2 Paramètres de mailles :

La figure IV.25 illustre les variations des paramètres de maille avec le taux x du potassium. Le paramètre **a** présente variations relativement très limitées avec un minimum pour $x = 0.01$ et un maximum pour $x = 0.04$. Le paramètre **b** présente des variations

semblables a celle du paramètre a pour les valeurs inferieur a $x=0.02$ et opposée pour les valeurs supérieurs a $x=0.03$

Le paramètre **a** présente un comportement plutôt contrarié a celui du paramètre **c** pour les valeurs inferieur à $x=0.02$ au dessus de cette valeurs le comportement du paramètre **a** devient semblable à celui de jusqu'à 0.03 ou il redevient opposé.

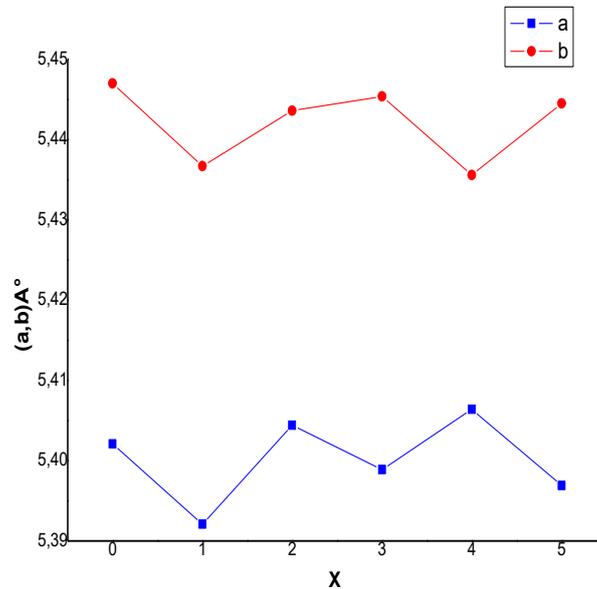


Figure IV.25 Variation des paramètres de mailles a et b avec le taux x de potassium.

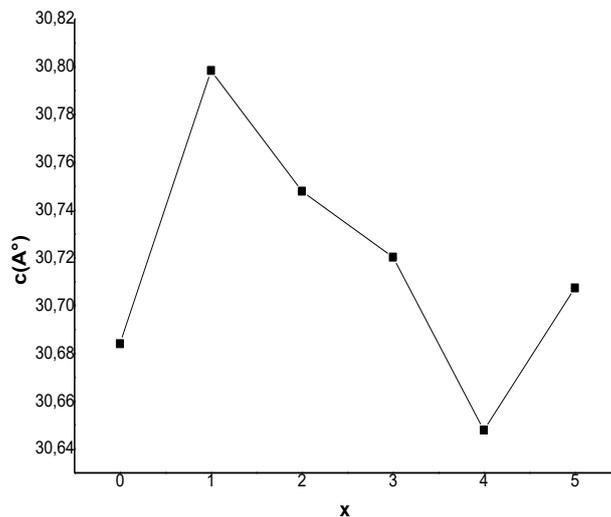


Figure IV.26 variation du paramètre de maille c avec le taux x du potassium.

IV.2.1.3 Observation au MEB :

La figure IV.27 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, sans Potassium ($x=0$) obtenue par addition où la structure lamellaire, caractéristique des supraconducteurs à haute température critique, apparaissant sous forme d'empilement de plaquettes avec une taille des grains observés a une moyenne d'environ 20 μm et une distribution très aléatoire. La texturation, semble assez bonne.

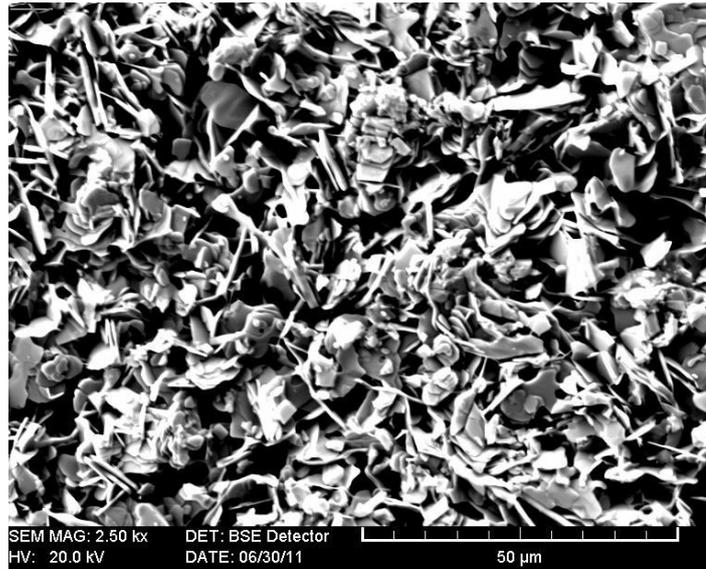


Figure. IV.27. Microphotographie au MEB de l'échantillon non dopé par le potassium obtenu par addition.

La figure IV.28 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé par addition avec un taux x de potassium de 0.01. La structure lamellaire toujours présente. La porosité apparente semble avoir augmenté de manière considérable. La taille des grains observés a dramatiquement augmenté. La texturation est très bonne, la taille des grains est d'environ 20 μm . Cette photographie met en évidence comment l'addition du KoH a une meilleure influence sur l'obtention de la phase Bi2212 . Cette addition se traduit par une augmentation considérable de la taille des grains dont certains présentent une forme assez allongée.

La figure IV.29 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé par addition avec un taux x de potassium de 0.03. La structure lamellaire existe toujours. Cet échantillon présente une porosité apparente légèrement supérieure à celle de l'échantillon précédent ($x = 0.01$). La taille des grains semble avoir encore augmenté pour atteindre les

40 μm . L'ajout du KOH semble être bénéfique pour l'obtention de la phase. L'addition de KOH n'apporte pas d'amélioration à la phase Bi2212. L'addition du KOH semble augmenter la porosité qui se manifeste par de plus grands espaces vides entre les grains. Ces espaces contiennent de nombreux amas pouvant être des produits de réaction de la phase Bi2212 avec le KOH.

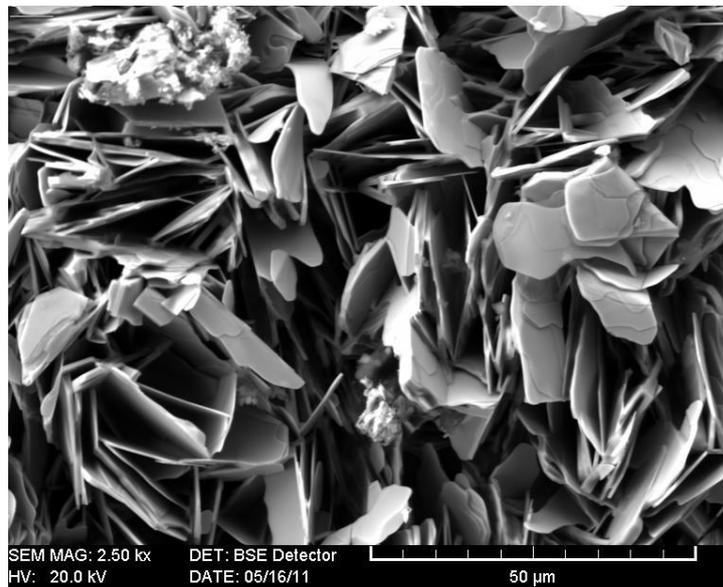


Figure. IV.28. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.01$.

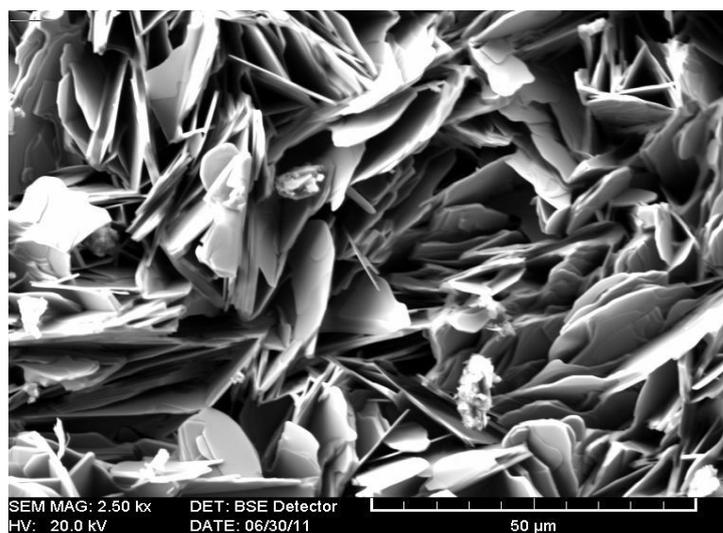


Figure. IV.29. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.03$.

La figure IV.30 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de potassium de 0.04. La structure lamellaire ici est aussi observée. Cet échantillon présente une porosité inférieure à celle de l'échantillon précédent ($x = 0.03$). La taille moyenne des grains a augmenté pour atteindre les $50\mu\text{m}$, l'ajout de concentrations plus élevé de KOH semble affecter clairement l'augmentation de la taille des grains ainsi que leurs épaisseurs.

La figure IV.31 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de potassium de 0.05. Où la taille des grains atteint un maximum (plus de $50\mu\text{m}$) par rapport aux échantillons précédent ; quelques amas de couleurs blanches peuvent être l'origine d'une réaction entre la phase et le KOH. La porosité aussi sur cet échantillon atteint son maximum.

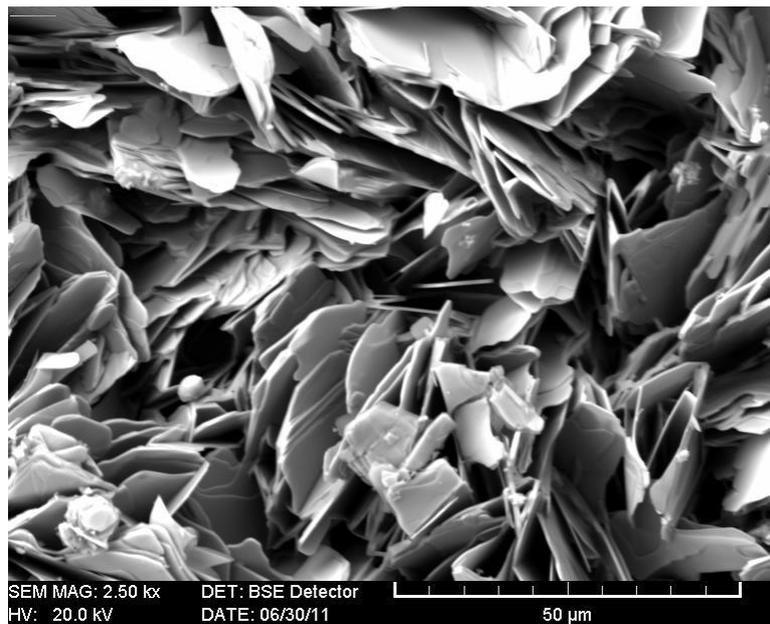


Figure. IV.30. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.04$.

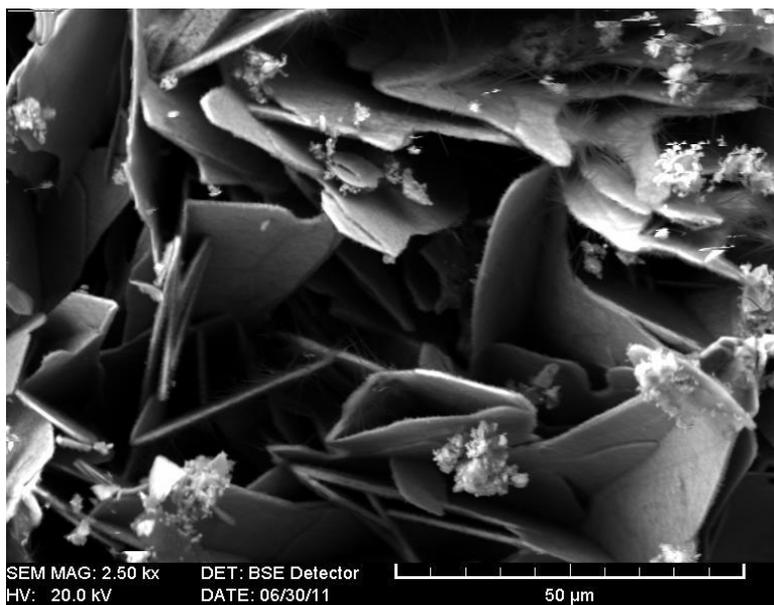


Figure. IV.31. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le potassium avec $x=0.05$.

IV.2.2 Etude électrique et magnétique des Composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}\text{K}_x$:

IV.2.2.1 Propriétés électriques :

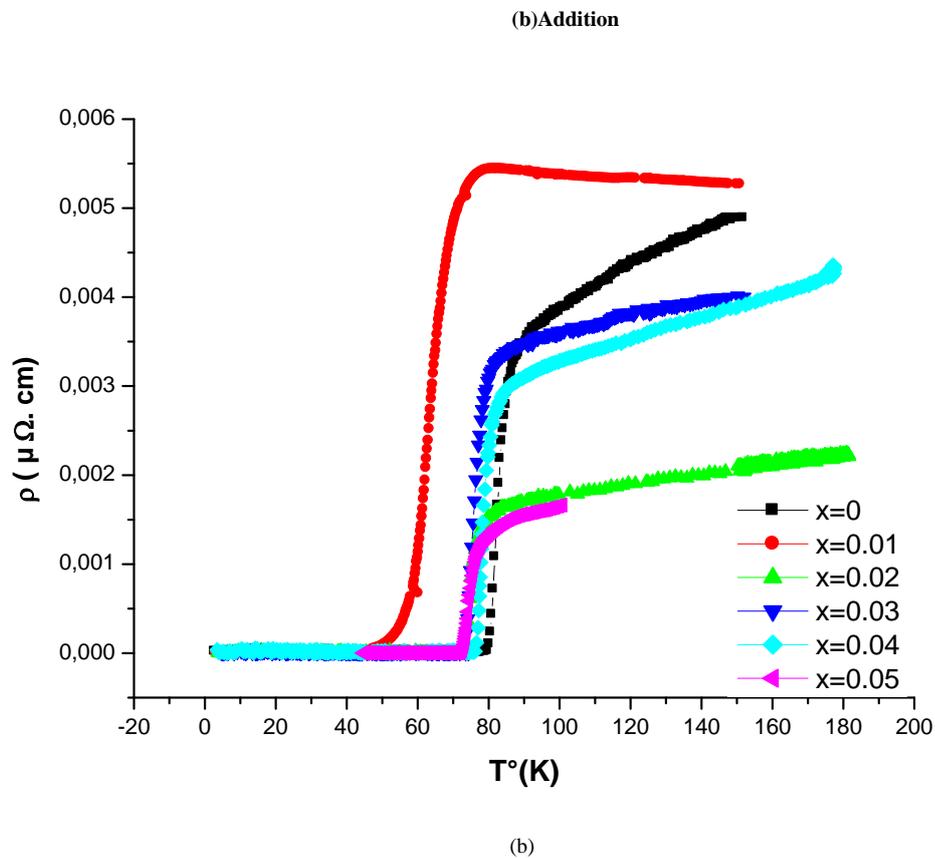


Figure. IV.31. Représentation des Résistivités en fonction de la température des échantillons obtenus par Addition de K.

Tableau IV.3

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$T_c^{\text{onset Addition}}(^{\circ}\text{K})$	82,19	70,85	78,3	79,38	80,31	78,72

Tableau IV.4

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$T_c^{\text{off Addition}}(^{\circ}\text{K})$	79,27	47,31	73,78	73,56	76,13	72,05

La résistivité électrique a été mesurée en utilisant la technique standard à quatre sondes. La figure IV.31 montre sa variation en fonction de la température et du dopage. Les résultats confirment le caractère supraconducteur des échantillons, les valeurs de résistivité de l'échantillon avec $x = 0,01$ sont divisées par 20 afin d'obtenir des courbes comparatives. La diminution de la résistivité, a leurs états normaux, atteste de leurs bonnes qualités. A l'exception de la valeur $x=0.01$ qui augmente cette augmentation est expliqué par la diminution des porteurs de charge. L'ajout du potassium se traduit par une augmentation du niveau de dopage pour cette valeur de x et une diminution pour les autres valeurs de x .

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs de début de transition T_c^{onset} et de début de résistivité alors que les T_c^{Off} sont regroupés dans le tableau IV.4, Les résultats du dopage par addition de K révèlent son action de flux, ce qui est important même au très faible pourcentage sont utilisé [4]. Une diminution de la T_c est observée ; la T_c^{onset} pour tous les échantillons obtenus par addition est inférieur à celles de l'échantillon non dopé les T_c^{Off} aussi sont inférieure par rapport a celles de l'échantillon non dopé.

IV.2.2.2. Propriétés magnétiques :

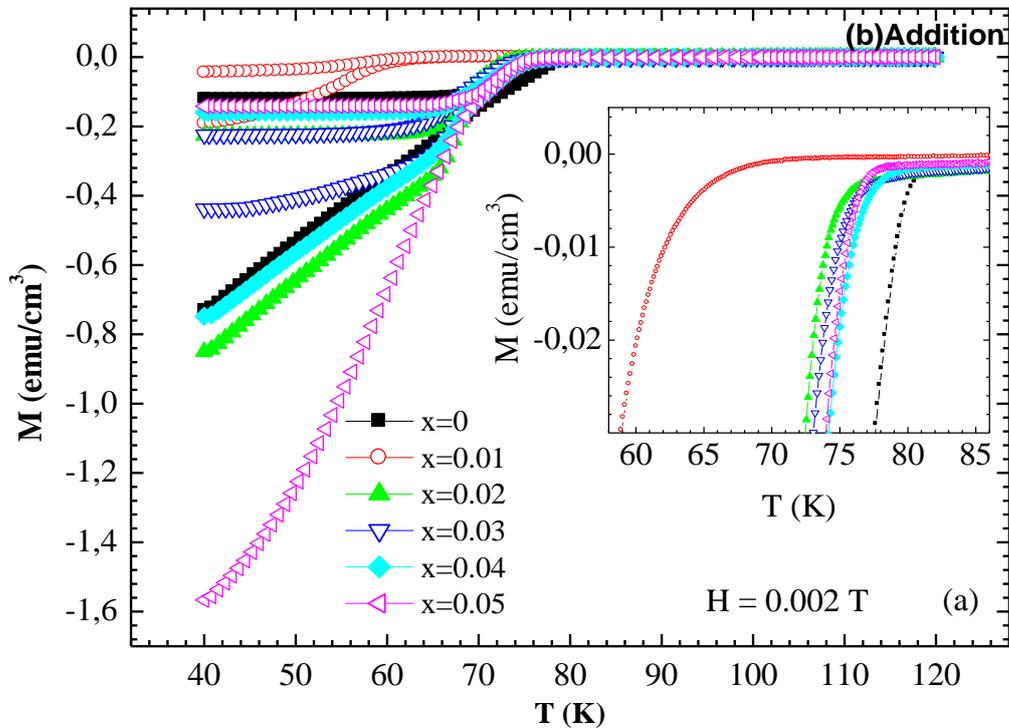


Figure.IV.32. Aimantation M en fonction de la température des échantillons obtenus par addition.

La figure IV.32 Représente l'aimantation M en fonction de la température (T) en utilisant toujours la procédure ZFC-FC pour les échantillons dopés de K par addition. Le champ appliqué est le même (0,002 Tesla) ; la T_c des échantillons est également déterminée à partir des mesures $M(T)$ en conditions Zero Field Cooling (ZFC) -Field Cooling (FC), la différence ΔM , entre 60 K et 90 K, des branches ZFC et FC (voir Figure IV.1.33) donne la température d'irréversibilité T_{irr} des échantillons. Les valeurs T_c et T_{irr} sont rapportées ensemble sur la figure IV.34 pour l'addition de K. Il convient de souligner que l'addition de K provoque une diminution à la fois de T_c et de T_{irr} , en particulier dans l'échantillon $x = 0,01$, les valeurs de T_{irr} sont inférieures à T_c alors que la différence entre les deux paramètres est négligeable sauf pour $x = 0,01$ qui semble plus significatif.

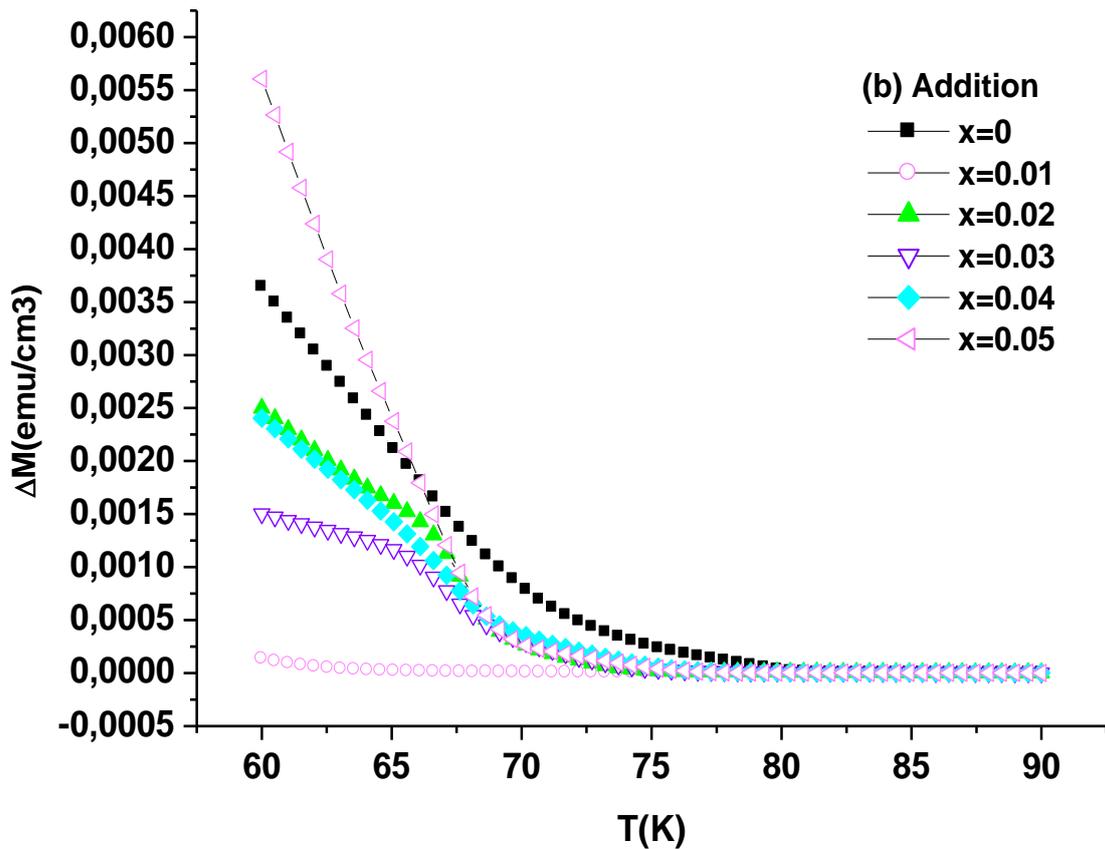


Figure IV.33. Variation de ΔM en fonction de la température pour les échantillons obtenus par addition de K.

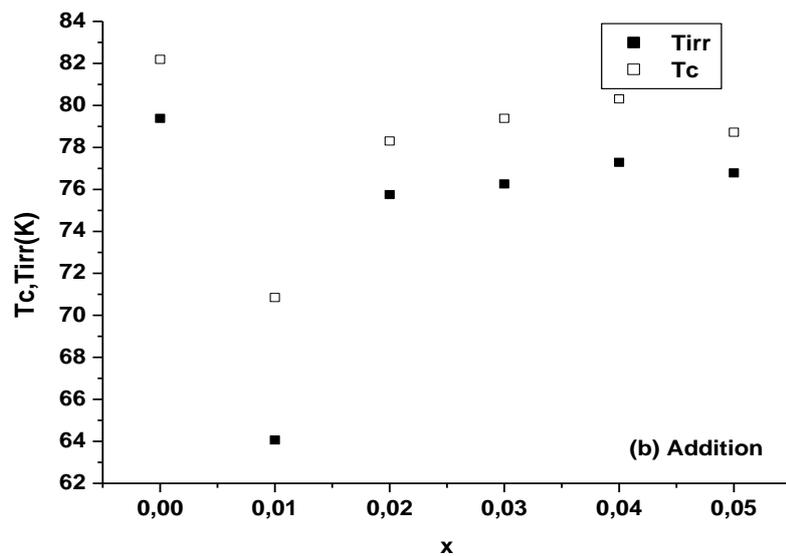


Figure IV.34. Variation de T_c et T_{irr} en fonction du taux x du potassium par addition.

Afin de comparer le caractère supraconducteur des échantillons en fonction du champ magnétique, des cycles ont été réalisées pour tous les échantillons à $T = 4,2$ K (figure IV. 35) ; ces échantillons sont obtenus par addition de K.

La J_c pour $x=0.02$ est la plus élevée parmi les autres valeurs de x des échantillons obtenus par addition. En particulier, sa valeur est plus de deux fois la valeur de l'échantillon non dopé, cela peut être dû à une substitution possible sur le site Ca au lieu du site Sr.

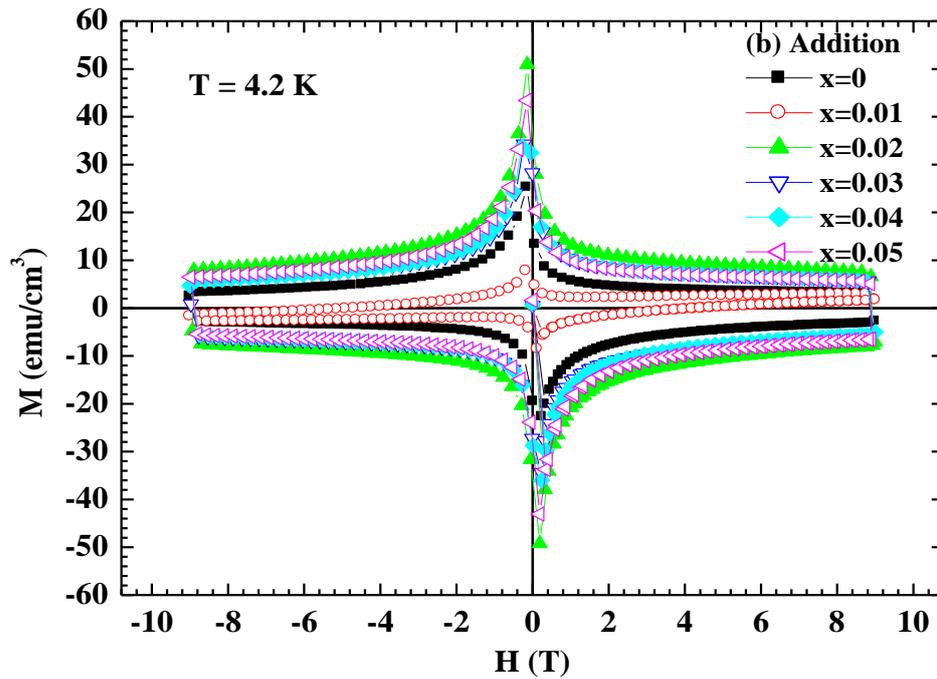


Figure. IV. 35. Représentation des cycles supraconducteurs à $T = 4,2$ K pour les échantillons dopés par addition de K

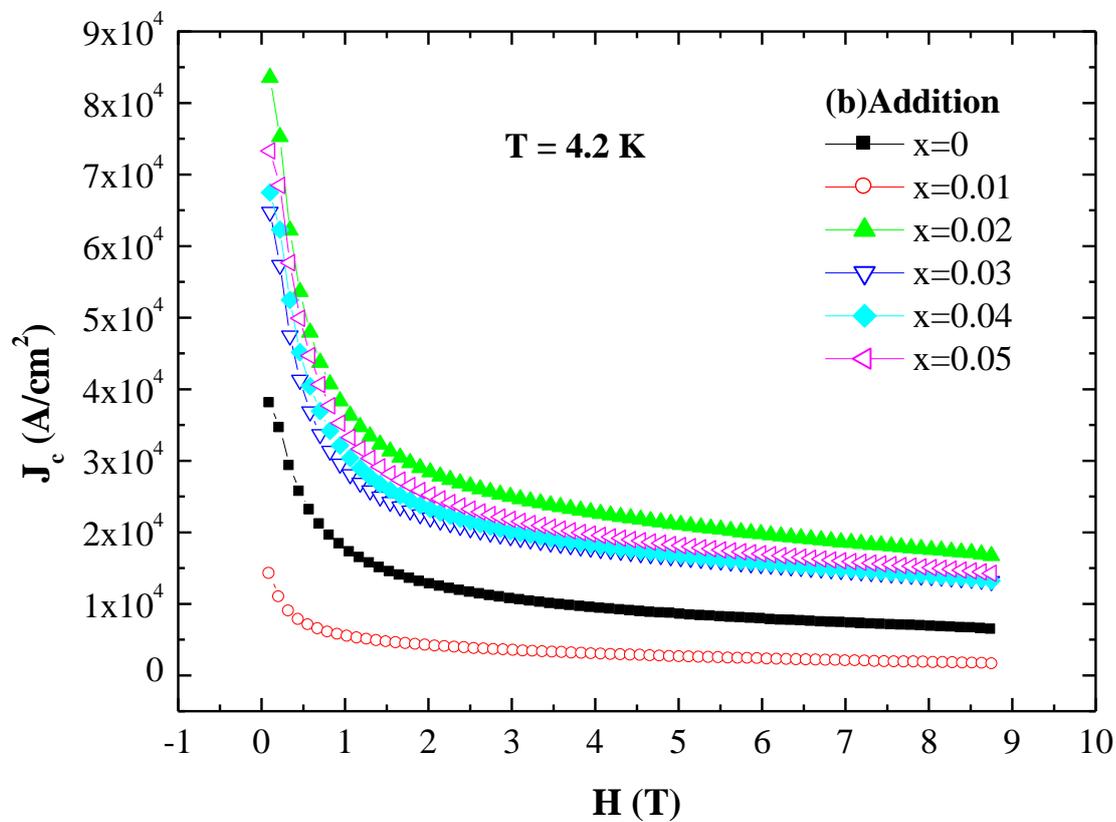


Figure. IV.36. Densité de courant critique J_c en fonction du champ magnétique à $T = 4.2$ K pour les échantillons dopés avec K par addition.

Interprétation des résultats

Les figures concernant les variations des paramètres de mailles (a , b , c) en fonction du taux x de potassium des échantillons obtenus par substitution et ceux obtenus par addition nous dévoilent une interprétation importante au sujet de la qualité de nos échantillons. Pour la substitution c est diminué tandis que pour l'addition il augmente.

Le même comportement est observé pour le paramètre a qui augmente pour la substitution et diminue pour l'addition. Le comportement du paramètre b est contraire à une diminution de la substitution et à une augmentation de l'addition. Le rayon ionique de l'ion K^+ est de 1,38 Å lorsque son nombre de coordination est 6 et atteint 1,51 Å pour un nombre de coordination de 8 [5]. Le Sr^{++} est de 1,18 Å et 1,26 Å respectivement pour les mêmes nombres de coordination. Ainsi, l'axe c peut augmenter lorsque K se substitue au site Sr . La contraction observée de l'axe c peut être due à un transfert de charges entre les plans CuO_2 résultant de la différence de valence entre les ions K^+ et Sr^{++} . Lorsque K est ajouté (addition) l'axe c augmente, on suggère que K se substitue au site Ca où le rayon ionique de Ca^{++} est de 1,12 Å (nombre de coordination de 8). Le même type de transfert de charge est présent mais donne un résultat différent lorsque le site change. La différence de comportement entre l'addition et la substitution apparaît également dans la variation de la souche orthorhombique $(b-a) / (a+b)$ par rapport à la teneur x de K montrée sur la figure **IV. 37** où les variations de l'axe c sont rapportées à nouveau. Sur cette figure, les variations pour les échantillons obtenus par substitution sont à gauche (Figure (a) et Figure (c)) et celles pour les échantillons obtenus par addition sont à droite (Figure (b) et Figure (d)). L'effet de K sur l'orthorhombicité est plus élevé lorsque K est ajouté à la phase Bi (Pb) par rapport à la substitution où son augmentation correspond à une diminution du paramètre c . Cela signifie que la substitution par le potassium sur le plan externe (le site Sr) favorise le déplacement des ions oxygène vers les plans CuO_2 . L'excès de charges dans ces plans augmente l'effet Jahn Teller des octaèdres d'oxygène entourant les ions Cu^{+2} . Cet excès de charges cause une contraction de l'axe c . avec l'ajout du KOH (addition), le comportement de la souche orthorhombique est contrarié confirmant la possibilité de la substitution de K dans le site Ca au lieu du site Sr [5].

Les observations aux MEB expliquent la qualité supérieure des joints de grains et confirmant les résultats ci-dessus. Nous pouvons remarquer que l'ajout de K donne un taux de croissance plus rapide des $Bi-2212$.

L'amélioration de la densité de courant critique J_c pourrait être due à l'amélioration de la structure de la texture des échantillons.

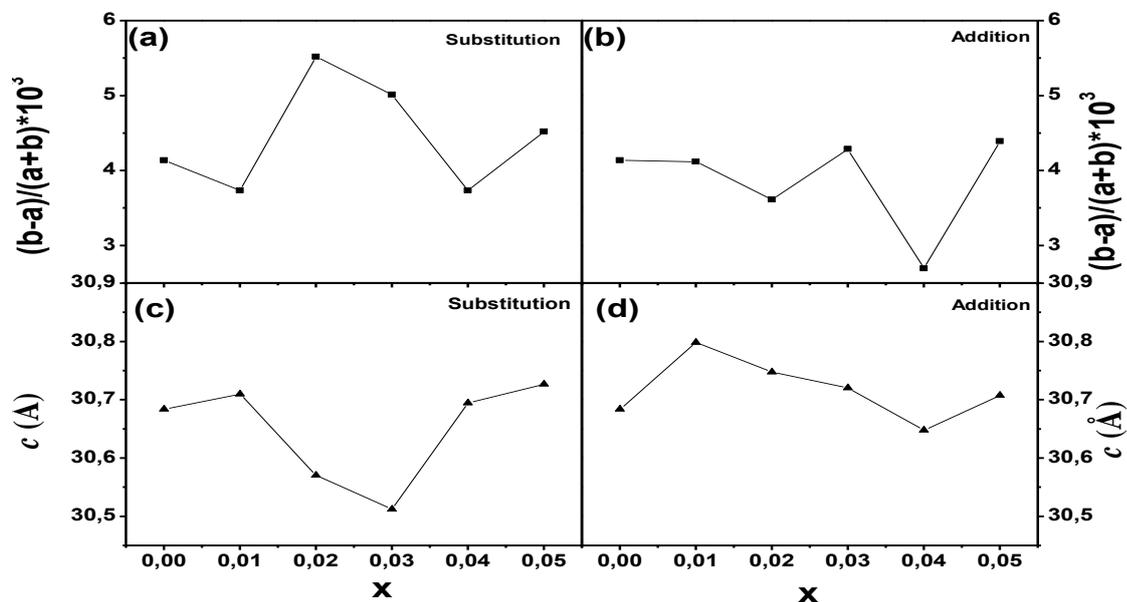


Figure.IV.37. Variations de $(b-a)/(a+b)$ et du paramètre de maille c en fonction du taux x du potassium pour les échantillons obtenus par substitution (a),(c) et par addition (b), (d).

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] V.N. Vieira, I.C. Riegel, J. Schaf, Phys. Rev. B 76, 024518(2007).
- [2] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 50-253(1962).
- [3] C.P. Bean, Rev. Mod. Phys.3631-39(1964).
- [4] B.Gopala Krishna, G.Ravi Chandra, S.V.Suryanarayana, Mater. Sci. Eng. B.25, 153-158(1994).
- [5] R.D.Shannon , Acta Cryst. A 32751-767(1976).
- [6] S. Zhang, C.Li, Q.Hao, X.Ma, T. Lu, P.Zhang, Supercond. Sci. Technol. 28, 045014 (2015).

CONCLUSION GENERALE

Le travail exposé dans cette thèse est consacré à l'étude de l'effet des substitutions et des additions par le Potassium sur les propriétés structurales et supraconductrices des composés $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$. Nous avons consacré notre travail, d'une part, à la synthèse et caractérisation de supraconducteurs $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ pour la substitution et $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}\text{K}_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) pour l'addition et d'autre part, à l'étude de l'effet de la substitution de k, dans le cite Sr : $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ et de son addition dans $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ et aussi sur les propriétés structurales et supraconductrices des différents échantillons obtenus. Les échantillons ont été élaborés à partir de poudres de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO et KOH pour la substitution et à partir de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO pour l'addition ou le KOH est ajouté en quantité proportionnelles après un traitement thermique nommé par calcination, avec la méthode usuelle de réaction à l'état solide. La calcination des mélanges de départ a été effectuée avec les mêmes conditions de température et de temps pour les différents échantillons. Le frittage a été réalisé en utilisant une température de 850°C avec un temps de maintien de 40 h pour. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), résistivité en fonction de la température et par Aimantation.

- Pour les échantillons obtenus par substitution de K dans Sr

Après Frittage : obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Pb})2212$, avec une fraction majoritaire, accompagnée des phases parasites $\text{Bi}(\text{Pb})2201$ et Ca_2PbO_4 ; $\text{Bi}(\text{Pb},\text{k})2212$. L'introduction du Potassium se traduit par une diminution de l'intensité des pics principaux de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})2212$, particulièrement pour $x = 0.03$ et $x=0.04$. Des traces des phases parasites $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})2201$ et Ca_2PbO_4 sont présentes presque dans toutes les concentrations mais elle sont d'une intensité beaucoup plus réduites avec l'introduction du potassium et arrivent même a ne plus apparaitre dans quelques spectres de DRX .

Comparée à celle de l'échantillon non dopé Les Raies (008) et(0010) se déplacent à droite pour toutes les valeurs de x ; le déplacement est négligeables pour $x=0.05$ et atteint un max pour $x=0.02$. La Raie (0012) se déplace a gauche pour $x=0.05$ et a droite pour toutes les

CONCLUSION GENERALE

autres valeurs de x . on peut remarquer que pour cette raison il existe un dédoublement de pic pour les valeurs 0,01,0.02 et 0.03 pour ensuite disparaître pour les plus grandes valeurs de x . L'analyse des largeurs à mi-hauteur des mêmes raies montre que pour les raies (0010) et (0012) diminuent pour la valeur $x=0.01$ pour ensuite augmenter jusqu'à $x=0.03$ où il va y avoir une petite chute suivie d'une augmentation pour les autres valeurs de x . Pour la raie (008) on remarque que le comportement est contrarié pour les valeurs de x supérieures à 0.01 mais par rapport à l'échantillon non dopé on remarque la même chose c'est-à-dire une diminution de la largeur à mi hauteur. L'analyse des paramètres de mailles déterminés grâce au logiciel CELREF semble montrer que l'augmentation du taux x du potassium se traduit, pour les deux taux $x=0.02$ et $x=0.03$, par une diminution du paramètre de maille c et, pour les autres valeurs de x ($x=0.01$, $x=0.04$ et $x=0.05$), par une augmentation de celui-ci.

Les microphotographies au MEB mettent en évidence, la structure lamellaire caractéristique des grains de Bi(Pb)2212. Les tailles de grains augmentent légèrement, pour tous les échantillons, ce qui démontre une bonne qualité des joints de grains.

L'analyse des courbes de résistivité en fonction de la température montre que, l'introduction du potassium, se traduit par une diminution du niveau de dopage pour les valeurs de x égales à 0.02 et 0.04 et une augmentation pour celles égales à 0.01, 0.03 et 0.05. Les résultats montrent aussi une diminution de la T_c^{onset} avec le taux x du potassium. L'échantillon avec 0.01 K présente la plus grande T_c^{onset} . Tous les échantillons ont un dopage proche de l'optimum.

L'aimantation M en fonction de la température (T) a été réalisée en utilisant la procédure ZFC-FC pour les échantillons dopés de K par substitution. Le champ appliqué est de 0,002 Tesla. La T_c des échantillons est également déterminé à partir des mesures $M(T)$, elle correspond à la température correspondant au début de la chute de l'aimantation ZFC. La différence ΔM , entre 60 K et 90 K des branches ZFC et FC, donne la température d'irréversibilité T_{irr} des échantillons. T_{irr} correspond à la valeur de température où ΔM devient égal à zéro. La substitution de K provoque une amélioration initiale de T_c jusqu'à $x = 0,01$. La densité de courant critique J_c a été extraite des courbes $M(H)$ à 4,2 K. La J_c pour le $x = 0,04$ semble être la valeur la plus élevée parmi tous les autres échantillons. Cette amélioration de la densité de courant critique pourrait être due à l'amélioration de la structure de la texture des échantillons.

CONCLUSION GENERALE

- Pour les échantillons obtenus par Addition de K dans Sr

Après analyse par DRX Les spectres des échantillons $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{KCaCu}_2\text{O}_{8+d}$ avec ($0 \leq x \leq 0.05$) après montrent que la phase (Bi,Pb)-2212 est largement majoritaire. Cette phase est aussi accompagnée des phases parasites $\text{Bi}2201$ et Ca_2PbO_4 dont les pics de diffraction ont une intensité beaucoup plus réduite par rapport à celle du pic principal de la phase (Bi,Pb)2212. L'introduction du Potassium se traduit par une diminution de l'intensité des pics principaux de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{K})2212$, particulièrement pour les concentrations les plus élevés de x ($x=0.03$, $x=0.04$ et $x=0.05$).

le déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($x=0$), des pics (008), (0010) est à droite pour la (008) le déplacement est négligeable pour $x=0.05$ et atteint un maximum pour $x=0.01$ pour la (0010) le maximum de déplacement se fait pour le 0.05. Pour la raie (0012) : le déplacement se fait aussi à droite mais on peut remarquer qu'il existe un dédoublement des pics pour toutes les valeurs de x comme ceux obtenus avec substitution.

Les largeurs à mi hauteur des raies (0010) et (0012) diminuent pour toutes les valeurs de x par rapport à l'échantillon non dopé, à l'exception de la valeur $x=0.02$ où elle augmente significativement. Pour la raie (008) on remarque une diminution de toutes les largeurs à mi hauteur. Les variations des paramètres de maille avec le taux x du potassium montrent que le paramètre c augmente avec le taux x du potassium, par rapport à l'échantillon non dopé, pour les valeurs $x=0.01$, $x=0.02$, $x=0.03$ et $x=0.05$, il atteint un maximum à $x=0.01$ mais il diminue à $x=0.04$ par rapport à celui non dopé.

Les photographies du MEB mettent en évidence comment l'addition du KOH a une meilleure influence sur l'obtention de la phase $\text{Bi}2212$. Cette addition se traduit par une augmentation considérable de la taille des grains dont certains présentent une forme assez allongée et pouvant atteindre une taille moyenne de $50\mu\text{m}$. Les résistivités électriques des échantillons obtenus par addition montrent que la valeur pour $x=0.01$ qui augmente incroyablement, cette augmentation est expliquée par la diminution des porteurs de charge. L'ajout du potassium se traduit par une augmentation du niveau de dopage pour cette valeur de x et une diminution pour les autres valeurs de x. Une diminution de la T_c est observée ; la T_c^{onset} pour tous les échantillons obtenus par addition est inférieure à celle de l'échantillon non dopé les T_c^{off} aussi sont inférieures par rapport à celles de l'échantillon non dopé.

La densité de courant critique J_c pour le 0.02x est la plus élevée parmi les autres échantillons d'addition. En particulier, sa valeur est plus de deux fois la valeur pure, cela peut être dû à une substitution possible sur le site Ca au lieu du site Sr.

STUDIES OF THE EFFECT OF SUBSTITUTIONS AND ADDITIONS OF ALKALI METALS ON THE PROPERTIES OF SUPERCONDUCTING CERAMICS BASED ON BISMUTH.

Abstract

The effect of doping the Bi(Pb)–2212 ((Bi,Pb)₂Sr_{1.8}CaCu₂O_{8+d}) phase by potassium (K) is investigated. Two kinds of K doped Bi(Pb)–2212 samples are used and compared in this study: In the first one K is substituted on the Sr site; In the second one K is added. Using the solid state method reaction, samples of Bi_{1.5}Pb_{0.5}(Sr_{1.8-x}K_x)CaCu₂O_{8+d} and Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_{1.8}CaCu₂O_{8+d}K_x (0 ≤ x ≤ 0.05) have been prepared from powders of carbonates and primary oxides having purity over 99%. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), measurements of resistivity versus temperature and magnetization. Results show how the rate of doping by potassium affects the structural, transport and magnetic properties of Bi(Pb)–2212 phase. Substitution of K gives better texture for the used rates while this effect occurs only for lower rate with addition. The temperature of onset of superconductivity T_c^{onset} decreases more by addition of K than by substitution. The two methods improve the critical current density, which reaches a value double by addition comparing to the K free compound.

Keywords: Bi(Pb) –2212 phase, ceramics , substitution, Addition and Superconductors..

ملخص

في هذا العمل يتم دراسة التطعيم بواسطة البوتاسيوم (K) لمركب $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi (Pb)-2212). يتم استخدام نوعين من عينات 2212- (Bi (Pb) ومقارنتها في هذه الدراسة: في أول K يتم استبداله في موقع Sr ؛ في K الثاني يضاف. باستخدام طريقة التفاعل في الحالة الصلبة، عينات $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1.8-x}\text{K}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) كانت أعدت من الكربونات والمساحيق الأولية. أكاسيد لها نقاء أكبر من 99%. خصائص العينات حصلت بواسطة الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني (SEM)، وقياسات المقاومة بوصفها وظيفة من درجة الحرارة ومغنطة. تظهر النتائج كيف يؤثر معدل التطعيم بالبوتاسيوم على الخواص التركيبية، الكهربائية والمغناطيسية للطور 2212- (Bi (Pb). يعطي استبدال K مظهر أفضل نتائج في حين أن هذا التأثير يحدث فقط في تراكيز منخفضة مع إضافة K. تنخفض درجة حرارة T^{conset} بشكل أكبر عن طريق إضافة K بدلا من الاستبدال. تعمل كلتا الطريقتين على تحسين J_c ، والتي تصل إلى قيمة مزدوجة عن طريق إضافة K.

Résumé

L'effet du dopage de la phase Bi (Pb)-2212 ((Bi, Pb)₂Sr_{1.8}CaCu₂O_{8+d}) par le potassium (K) est étudié. Deux types d'échantillons Bi (Pb)-2212 dopés K sont utilisés et comparés dans cette étude : Dans le premier K est substitué sur le site Sr ; Dans la deuxième K est ajouté. En utilisant la réaction de la méthode à l'état solide, des échantillons de Bi_{1.5}Pb_{0.5}(Sr_{1.8-x}K_x)CaCu₂O_{8+d} et Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_{1.8}CaCu₂O_{8+d}K_x (0 ≤ x ≤ 0.05) ont été préparés à partir de poudres de carbonates et de primaires. Les oxydes ayant une pureté supérieure à 99%. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB), mesures de la résistivité en fonction de la température et de l'aimantation. Les résultats montrent comment le taux de dopage par le potassium affecte les propriétés structurelles, de transport et magnétiques de la phase Bi (Pb)-2212. La substitution de K donne une meilleure texture pour les taux utilisés alors que cet effet ne se produit que pour un taux plus bas avec addition. La température d'apparition de la supraconductivité T_c^{onset} diminue plus par l'addition de K que par la substitution. Les deux méthodes améliorent la densité de courant critique, qui atteint une valeur double par addition par rapport à celui non dopé.

Mots clés: phase Bi (Pb)-2212, céramique, substitution, addition et supraconducteurs.