

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité

SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION

METALLURGIE

Elaboration et caractérisation physico-chimique d'un
matériau supraconducteur dopé de type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$

Présenté par

LAI D BOUAFIA

Soutenu le : / /2009

Devant le jury :

Présidente :	R. HALIMI	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Rapporteur :	M. MAHTALI	M.C.	Univ. Mentouri – Constantine
Examineurs	A. BOUABELLOU	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
	Z. OUILI	M.C.	Univ. Mentouri – Constantine

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes frères et sœur

Témoignage de ma profonde affection.

Remerciement

Ce mémoire contient les résultats de deux années de recherche, qui ont été effectuées au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri de Constantine (LCMI) sous la direction de Monsieur **M. Mahtali**, Maîtres de Conférences au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de mémoire, pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé, pour les conseils scientifiques qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ces deux années et pour la confiance qu'il m'a accordé.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **R. Halimi**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je suis sensible à l'honneur que me font Messieurs **A. Bouabellou**, Professeurs au Département de Physique de l'Université Mentouri et **Z. Ouli**, Maîtres de Conférences au même département pour leurs conseils scientifiques et leurs aides, et en acceptant d'être les membres de ce jury et de juger mon travail.

Ma gratitude et mes remerciements sont adressés à Monsieur **F. Mosbah**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri sans lequel ce travail n'aurait pas été achevé, surtout pour le soin qu'il a apporté à la réalisation des mesures de résistivité électrique avec beaucoup de gentillesse.

Les paroles ne suffisent pas pour remercier Mademoiselle **S. Chamekh**, pour ces précieux conseils et l'aide à maîtriser de nombreuses techniques expérimentales.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I : GENERALITES

I-1-Rappel historique 5

I-2-Les paramètres de la supraconductivité 8

 I-2-1-Surface critique 9

 I-2-2-Résistivité électrique..... 10

 I-2-3-Diamagnétisme parfait..... 10

I-3-Grandeurs caractéristiques 11

 I-3-1-Longueur de cohérence 11

 I-3-2-Profondeur de pénétration 11

I-4-Les théories de la supraconductivité 12

 I-4-1-Effet Meissner 12

 I-4-2-Equation de London 13

 I-4-3-La théorie de Ginsburg-Landau..... 14

 I-4-4-La théorie d'abrikosov 15

 I-4-5-La théorie BCS 16

 I-4-5-1-Rôle des phonons 16

 I-4-5-2-Paire de Cooper 16

 I-4-5-3-Théorie BCS..... 16

I-5-Types de supraconducteurs 17

 I-5-1- Supraconducteur de type I 17

 I-5-2-Supraconducteur de type II 18

I-6-Comportement magnétique 20

 I-6-1-Supraconducteur de type I 20

 I-6-2-Supraconducteur de type II 20

 I-6-3-Vortex 21

I-6-3-1-Structure d'un vortex	21
I-6-3-2-Les effets de piépage	22
I-7-Effet Josephson.....	24
I-8-Les applications	25

CHAPITRE II : LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU COMPOSE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

II-1-Introduction	28
II-2-Propriété cristallin	28
II-2-1-Maille pérovskite.....	28
II-2-2-Structure cristallins du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	29
II-2-2-1-Propriétés supraconductrices.....	31
II-2-2-2-Diagramme de phases	32
II-3-L'effet de la stœchiométrie d'oxygène.....	33
II-3-1-Sur les paramètres de maille	33
II-3-2-Sur la température critique	34
II-3-3-Sur l'état de valence du cuivre.....	34
II-4-Rôle des plans CuO_2	35
II-5-Caractère anisotrope des propriétés physiques	36
II-5-1-Texturation.....	36
II-5-2-Problème des liaisons faibles « Weak- Links».....	37
II-6-Dopage des supraconducteurs à haute température critique	38
II-6-1-Généralités	38
II-6-2-Le diagramme de phase des cuprates	38
II-6-2-1-Phase antiferromagnétique	39
II-6-2-2-Phase supraconducteur	41
II-6-3-Substitution dans les plans CuO_2	41
II-6-4-Substitution dans les autres sites	42
II-6-5-Substitution dans la phase $YBaCuO$	42
II-6-6-Substitution cationique	43
II-7- L'effet des substitutions dans les cuprates	43

II-7-1- L'effet des substitutions sur la température critique T_c	43
II-7-2- L'effet des substitutions sur la résistivité électrique	43
II-7-3- L'effet des substitutions sur la longueur de pénétration	44

***CHAPITRE III : ELABORATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES***

III-1- Méthodes d'élaboration	47
III-1-1- Broyage	48
III-1-2- Calcination	48
III-1-3- Frittage	48
III-2- Elaboration des échantillons $YBa_2 (Cu_{1-x}Co_x) O_{7-\delta}$	48
III-2-1- Introduction	48
III-2-2- Diagramme de phase	49
III-3- Procédure expérimentales	50
III-3-1- Calcination des poudres	50
III-3-2- Mise en forme	51
III-3-3- Frittage des pastilles	51
III-4- Techniques et caractérisation	52
III-4-1- La diffraction des rayons X	53
III-4-1-1 Identification de phases	54
III-4-1-2 Problèmes d'identification	54
III-4-1-3 Celref	54
III-4-2- Microscopie électronique à balayage	55
III-4-2-1- Introduction	55
III-4-2-2- Principe de fonctionnement	55
III-4-2-3- Interaction électron matière	55
III-4-3- La résistivité électrique en fonction de la température	56
III-4-3-1- Réalisations des contacts	56
III-4-3-2- Dispositif et condition de travail	57
III-4-4- Analyse thermique	57
III-4-4-1- Analyse thermique différentielle	57

III-4-4-2-Analyse thermogravimétrique 59

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1-Analyse par diffraction X (DRX) de $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ 61

 IV-1-1- diagramme de diffraction de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 61

 IV-1-2- Indexation des spectres X pour la phase non dopée..... 62

 IV-1-3- Diagramme de diffraction X de la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ 63

 IV-1-4-Affinement des paramètres de maille 67

 IV-1-5-Déplacement de raies 70

IV-2- Analyse thermique différentielle (A.T.D) et thermogravimétrique (ATG)..... 72

IV-3- Observation au M.E.B des phases $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ 75

IV-4- Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$ 79

 IV-4-1- Courbe de $\rho=f(T)$ de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pure..... 79

 IV-4-2- Courbe $\rho(T)$ de la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ 80

CONCLUSION GENERALE 85

REFERENCES 87

Introduction générale

Introduction générale

La supraconductivité est un phénomène surprenant, non seulement du point de vue scientifique, mais aussi du point de vue historique. Elle se manifeste par la disparition à basse température de toute résistance au passage d'un courant. L'absence de dissipation qui la caractérise, doit être ce qui nous rapproche le plus de la concrétisation du vieux rêve de mouvement perpétuel. Découvert par K. Onnes en 1911 sur un échantillon de mercure refroidi à l'hélium liquide, le phénomène de la supraconductivité n'a pas connu d'effets immédiats. Il a fallu attendre 1986 pour voir apparaître les supraconducteurs à haute température critique (*SHTc*) à bases d'oxydes de cuivre. Cette découverte a ouvert de nouvelles perspectives telle qu'une cryogénie simplifiée à moindre coût grâce au remplacement de l'hélium par l'azote liquide. En effet, jusque là, les supraconducteurs étaient cantonnés aux basses températures ce qui hypothéquait toute réalisation industrielle de grande envergure et les scientifiques étaient réellement frustrés, d'autant que certains théoriciens avaient prédit qu'on ne dépasserait pas les 30 Kelvins! Donc, la découverte de la supraconductivité à haute température critique par Bedrnoz et Müller (1986) va provoquer un regain d'intérêt pour la supraconductivité.

Depuis de nombreuses recherches ont été entreprises visant à obtenir des supraconducteurs avec des températures critiques de plus en plus élevées. De nombreux efforts ont permis d'atteindre la température critique la plus élevée obtenue de nos jours égale à 166 K sous très haute pression pour un composé de cuprate supraconducteur au mercure.

Parmi ces *SHTc*, l'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (*Y-123*) qui possède une T_c de 92 K a éveillé à sa découverte un grand enthousiasme, et est la source de nombreux travaux. La chimie de ce matériau est relativement simple. Grâce à ses bonnes propriétés supraconductrices à la température de l'azote liquide (77 K), il semble être le plus prometteur pour les applications sous champ magnétique. De nombreuses études portent sur l'élaboration, la mise en forme et le dopage de ce composé sous forme massifs. En effet, l'influence des impuretés sur les supraconducteurs est souvent utilisée comme une sonde efficace de leurs propriétés physiques. L'utilisation des substitutions permet de tenir une des clefs de la compréhension de la supraconductivité : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système. Ceci devrait permettre de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. La substitution par des atomes,

de valence ou de rayon atomique différent, va se traduire par une modification, du dopage d'une part, et de la structure d'autre part, dans l'environnement immédiat du site substitué.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire de magister est une autre tentative, après tant d'autres, pour essayer d'améliorer la compréhension du mécanisme qui régit la supraconductivité en utilisant cette fois le cobalt comme dopant. Les qualités de la céramique supraconductrice à haute température critique $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ élaborées, puis étudiées n'en seront que plus renforcées en vue des applications en courant fort. Ce travail, portant sur l'élaboration des céramiques supraconductrices (*YBCO*) a été mené suivant deux directions :

- Les effets de l'addition du cobalt en site cuivre sur les propriétés structurales de ce composé.
- Les conséquences de cette substitution sur les propriétés électriques de l'*YBCO*.

Le chapitre I rappelle les généralités sur le phénomène de la supraconductivité tels que un bref historique, la description de l'état supraconducteur, les types de supraconducteur ainsi que les applications potentielles. La seconde partie de ce chapitre concerne les caractéristiques de l'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, par exemple sa structure cristallographique et ses propriétés supraconductrices.

Les propriétés physico-chimiques du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ feront l'objet de la première partie du chapitre II, alors que la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux rappels des différentes substitutions dans l'*YBCO*, et plus particulièrement à celle relative au *Co* en site *Cu*.

Le principe de l'élaboration de la céramique supraconductrice dopée est décrit dans le chapitre III, ainsi que les processus de synthèse utilisés. La technique conventionnelle utilisée pour la préparation de *Y-123* est la méthode de la réaction à l'état solide qui consiste à fritter le matériau après calcination et mise en forme. Au terme de ce chapitre, nous évoquerons également les techniques expérimentales ayant servies à caractériser notre matériau.

Au cours du chapitre IV, nous présenterons les résultats les plus pertinents obtenus sur les échantillons massifs sous forme de pastilles élaborés grâce au procédé conventionnel et à la méthode de frittage-recuit d'oxygénation. Nous avons ainsi obtenu des céramiques polycristallines présentant une forte porosité caractéristique de ce type de matériau. Les caractérisations de la microstructure, de la structure et des propriétés supraconductrices ont été effectuées. L'influence du dopant et ses effets directs sur l'évolution de structures cristallines

seront largement étudiés. Le recuit sous oxygène administré à nos échantillons doit pouvoir améliorer les performances de nos matériaux.

Chapitre I

Généralités

I-1-Rappel historique

Les matériaux supraconducteurs ont des propriétés électriques et magnétiques assez remarquables. La propriété la plus connue, et qui a donné le nom au phénomène, est la disparition totale de toute résistivité en dessous d'une certaine température appelée température critique (T_c). Une autre propriété est le diamagnétisme parfait de ces matériaux [1] : ils expulsent totalement le champ magnétique en dehors de leur volume dans certaines conditions précises de champ.

En fait, ces deux propriétés définissent la supraconductivité dite de type I. Dans ce mémoire, nous nous attacherons plus particulièrement aux supraconducteurs dits de type II, dont la résistivité n'est pas complètement nulle autour de J_c , et dont le diamagnétisme n'est que partiel. Une autre distinction, plus arbitraire, entre les supraconducteurs, est faite en fonction de leur température critique. On distingue ainsi les supraconducteurs à température critique (T_c) inférieure à 30 K dits supraconducteurs à Basse Température critique (BTC), et ceux à température critique supérieure à 30 K, dits supraconducteurs à Haute Température critique (HTC). Il faut noter que tous les supraconducteurs HTC sont de type II. Quoique récemment, il a été mis en évidence, l'existence d'un supraconducteur dont la température dépasse les 30 K, mais dont la structure est différente des supraconducteurs de type II qui sont généralement des cuprates : il s'agit en fait du MgB_2 avec une T_c de l'ordre 40 K.

Aujourd'hui, de nombreux laboratoires travaillent de par le monde sur les supraconducteurs et leurs enjeux sont nombreux. Cette recherche a été florissante dès les premières années de la connaissance de ce phénomène. Plusieurs périodes vont correspondre aux divers axes de recherche, dont on peut dégager deux étapes cruciales : la première avant 1986 et la deuxième après.

Avant 1986 :

1986 a été une année charnière de l'étude des supraconducteurs. En effet, au cours de cette année, on battit le record de la température critique (T_c) : de 23,3 K, on passa d'un seul coup à 34 K, puis à ainsi une véritable "course aux T_c ".

En réalité, la supraconductivité fut découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes à Leiden, trois ans après qu'il ait réussi à liquéfier l'hélium, acquérant ainsi la maîtrise des basses températures [1]. Dans le mercure, la résistance s'annulait brusquement à 4,2 K (**Fig.I.1**). Cette température a été définie par la suite comme étant la température critique du mercure.

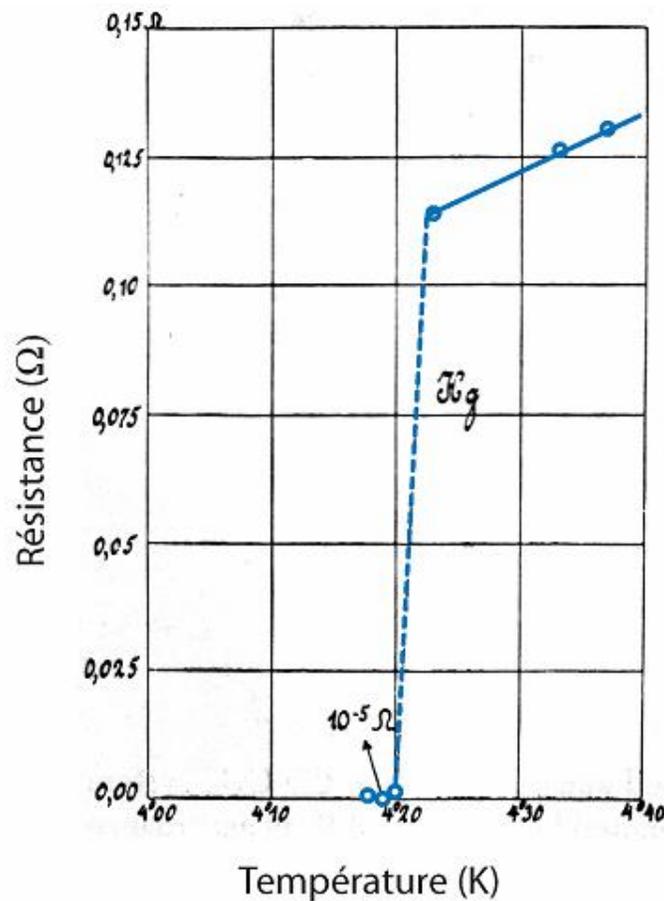


Fig.I.1 : courbe de résistance d'un échantillon de mercure en fonction de la température [1].

Cependant, la température critique va rester faible dans tous les métaux purs. Dans Le meilleur des cas, elle atteint 9,15K dans le cas du niobium. Depuis cette époque, on a cherché à réaliser des alliages métalliques où l'apparition de la supraconductivité serait favorisée, d'une part en cherchant à augmenter la T_c , et d'autre part à réaliser des composés avec un champ critique relativement élevé (le champ critique est le champ magnétique au delà duquel la supraconductivité disparaît; La réalisation d'aimants supraconducteurs puissants nécessite en effet des champs critiques élevés) .Par la suite, la progression sera lente. En 1954, il a été observée une température critique de 17 K dans V_3Si puis 18.6 K dans NbSn. Il fallut attendre encore 20 ans pour atteindre 23,3 K dans Nb_3Ge [2]. Entre temps, la réalisation de composés avec des champs critiques intenses autorisait la fabrication d'aimants supraconducteurs,

largement utilisés de nos jours dans de nombreux domaines (accélérateur de particules, imagerie médicale).

La compréhension théorique de la supraconductivité allait devoir prendre une bonne cinquantaine d'année de recherche inlassable. Il a fallu attendre jusqu'en 1957 pour que J. Bardeen, L. Cooper R. Schrieffer puissent donner une explication plus ou moins satisfaisante des mécanismes qui régissent la supraconductivité [3]. Mais, la beauté de la théorie "BCS" ne fut pas suivie immédiatement de progrès spectaculaires dans la réalisation de matériaux avec de hautes températures critiques, si ce n'est l'obtention de champs critiques élevés. Ainsi, depuis 1973, aucun progrès n'a été réalisé quand à l'augmentation de la T_c .

En 1979, au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, dans le groupe de D. Jérôme, la supraconductivité fut découverte pour la première fois dans un composé organique, d'abord sous pression dans $(TMTSF)_2 PF_6$, puis à pression ambiante dans $(TMTSF)_2 ClO_4$, mais à basse température (de l'ordre de 1K)[4].

Après 1986 :

En avril 1986, deux physiciens des Laboratoires IBM à Zürich, J. Bednorz et K. Müller [5] élaborent un matériau dont la T_c est supérieure à 30 K dans une famille d'oxydes métalliques constitués de cuivre, de lanthane, de baryum et d'oxygène. Cette découverte fut rapidement suivie en janvier 1987 par celle d'une autre famille de supraconducteurs avec des températures critiques allant jusqu'à 90K (supraconducteurs à base de cuivre, d'yttrium, de baryum et d'oxygène) [6]. C'est le point de départ d'une course effrénée pour la recherche de nouveaux composés. Ce après quoi, Bednorz et Müller reçurent le Prix Nobel en 1987, un an seulement après cette découverte. Actuellement, la température critique la plus élevée atteint 135 K à pression ambiante et 164 K sous forte pression (30GPa). Cela a été trouvé dans un composé à base de mercure, de cuivre, de calcium, de baryum et d'oxygène.

La recherche de la supraconductivité dans les composés organiques n'a pas suivi le même parcours fébrile que celui des supraconducteurs à haute température critique. Néanmoins, et malgré la richesse des assemblages moléculaires possibles, la synthèse de nouveaux matériaux organiques constitue certainement une ouverture potentielle vers l'obtention de températures critiques élevées. Cet effort est particulièrement important au Japon où se développent des programmes de recherches tournés vers la synthèse et l'étude de matériaux nouveaux.

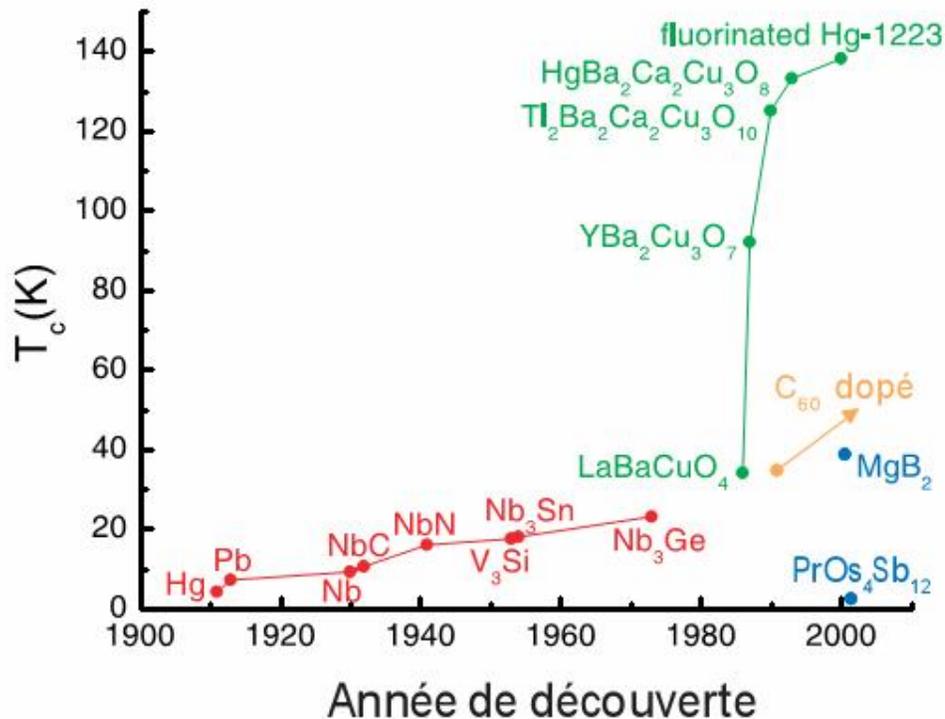


Fig.I.2: Température critique en fonction de l'année de découverte de plusieurs supraconducteurs. (Rouge): supraconducteurs classiques à basse T_c , (Vert): cuprates, (Orange): fullerènes, (Bleu) : dopés MgB₂ et PrOs₄Sb₁₂ [7].

I-2-Les paramètres de la supraconductivité :

Afin de cerner le phénomène de la supraconductivité, il s'impose de constater d'abord qu'un matériau supraconducteur parcouru par un courant continu (CC), va se comporter comme un métal en fonction de la température. Dans ce cas, le matériau est dit dans l'état normal (N). Toutefois, sous une température précise, appelée température critique (T_c), le matériau n'offre plus de résistance ($r = 0$) et il passe à l'état dit supraconducteur (S). Le matériau subit ainsi une transition de phase du second ordre. C'est de cette façon que Onnes découvrit le phénomène en 1911, alors qu'il étudiait la résistance du mercure dans l'hélium liquide.

I-2-1-Surface critique

En dessous de la température critique, un supraconducteur expulse tout champ magnétique extérieur H_o , que ce dernier soit appliqué avant ou après le refroidissement. Le champ magnétique à l'intérieur du matériau est donc nul : c'est l'effet Meissner [8]. Mais, le matériau peut aussi perdre l'effet Meissner, et par la même son état supraconducteur sous trois conditions [9] :

- La température du matériau dépasse la température critique T_c ,
- Le champ magnétique extérieur appliqué dépasse une valeur critique appelée champ critique H_c ,
- La densité de courant dans le matériau devient supérieure à la densité de courant J_c .

Ces trois paramètres T_c , H_c et J_c permettent de définir le domaine supraconducteur

(Fig.I.3)

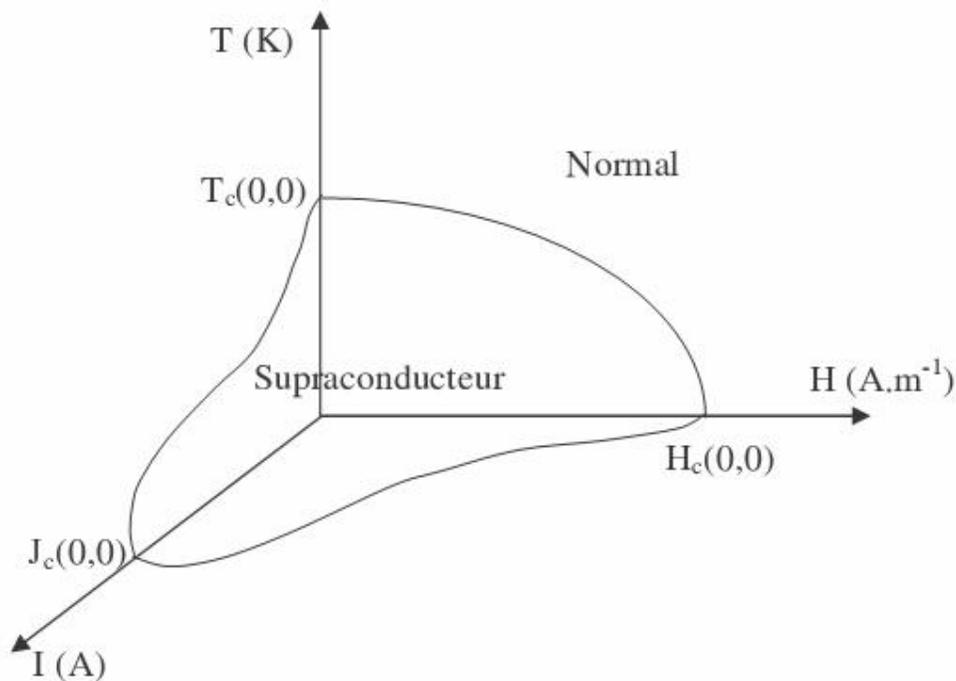


Fig.I.3 : Surface critique délimitant la région où existe la supraconductivité [10].

I-2-2-Résistivité électrique

Le supraconducteur est un matériau qui, en dessous d'une certaine température, appelée température critique, voit sa résistivité électrique s'annuler de façon brutale, comme l'illustre la **Fig.I.4**. Il s'oppose également à tout champ magnétique externe.

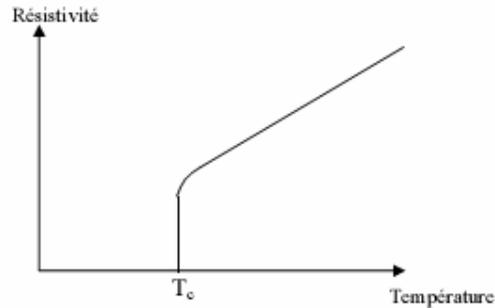


Fig.I.4 : Résistivité électrique des supraconducteurs [11].

I-2-3-Diamagnétisme parfait

En 1933, H. Meissner et R. Ochsenfeld découvrirent une autre propriété des Supraconducteurs : le diamagnétisme parfait. En effet, un supraconducteur devient Imperméable au champ magnétique en fonctionnant au-dessous de sa surface critique. Cette propriété est appelée effet Meissner. Cela se traduit par une variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique semblable à celle représentée sur la **Fig.I.5** [12].

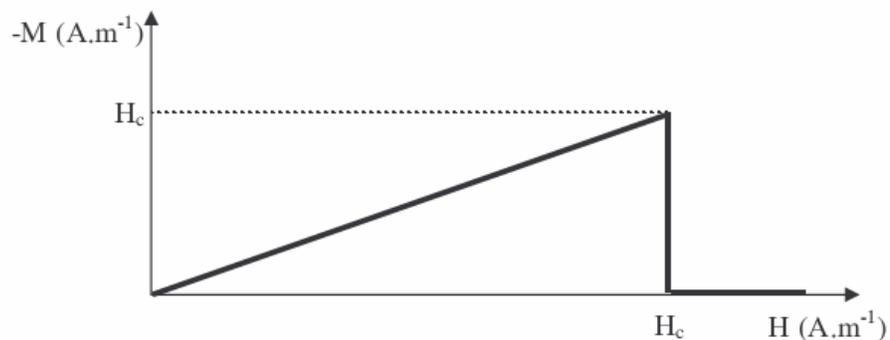


Fig.I.5 : Illustration du diamagnétisme parfait d'un supraconducteur jusqu'au champ critique [5].

I-3-Grandeurs caractéristiquesI-3-1-Longueur de cohérence

La longueur de cohérence ξ représente la dimension spatiale d'une paire de Cooper supraconductrice, c'est-à-dire la longueur minimale sur laquelle la supraconductivité peut varier jusqu'à disparaître. Les paires de Cooper ont des dimensions réduites dans les supraconducteurs à haute température critique SHTC, où ξ est comparable aux grandeurs caractéristiques du réseau cristallin (quelques nanomètres). L'expression de cette longueur à $T=0$ est donnée par l'équation suivante [13] :

$$x_0 = \frac{\hbar V_F}{\rho \Delta} \quad (1)$$

où

$$V_F = \frac{P_F}{m} = \left(\frac{2E_F}{m} \right)^{1/2} \quad (2)$$

représente la vitesse des électrons à la surface de Fermi du matériau et 2Δ le gap d'énergie nécessaire pour créer une paire d'électrons supraconducteurs (ξ_0 est caractéristique des supraconducteurs purs). La variation de la longueur de cohérence ξ en fonction de la température est assumée [14] par l'expression suivante valable près de T_c :

$$x_0 = 0.7x(0) \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Cette longueur est à peu près égale au rayon du cœur du vortex (qui sera décrit par la suite).

I-3-2-Profondeur de pénétration

A l'échelle microscopique ou locale, le champ magnétique pénètre dans une mince épaisseur près de la surface du matériau pour s'annuler ensuite rapidement. Dans l'état supraconducteur parfait, le champ est amorti exponentiellement de la surface extérieure vers l'intérieur. La profondeur de pénétration λ , dite longueur de London, définit la longueur sur laquelle l'induction magnétique peut varier dans un matériau supraconducteur. Sa valeur

algébrique est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Elle est définie par [15] :

$$I_L = \left(\frac{mc^2}{4pn_s e^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

où n_s représente la densité des électrons supraconducteurs, e la charge de l'électron et c la vitesse de la lumière.

La variation de λ en fonction de la température est assumée [13] comme obéissant à une loi empirique à deux exprimée par la relation suivante :

$$I = I_0 \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^{-1/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (5)$$

où B_{c2} est le deuxième champ d'induction magnétique critique.

I-4-Les théorie de la supraconductivité

I-4-1-Effet Meissner

Si la chute brutale de la résistivité électrique reste la manifestation la plus spectaculaire de la supraconductivité, le comportement magnétique, tout à fait original, des supraconducteurs s'avère être la signature la plus remarquable du phénomène.

En 1933, le centre de la supraconductivité se déplace de Leiden à Berlin. C'est là, que Walther Meissner et Robert Ochsenfeld observèrent un effet de lévitation à partir d'un échantillon de plomb supraconducteur [16]. En effet, un aimant placé au-dessus d'une capsule supraconductrice reste en suspension : c'est la lévitation magnétique. La présence de l'aimant entraîne dans le supraconducteur un courant de surface qui crée un champ magnétique. Ce dernier s'oppose au champ de l'aimant et le repousse, c'est la faculté qu'on les supraconducteurs d'expulser les lignes d'induction : c'est l'effet Meissner (**Fig.I.6**).

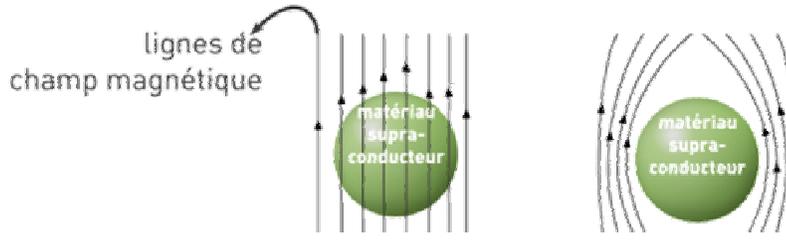


Fig.I.6 : effet Meissner dans une sphère supraconductrice [17].

I-4-2-Equation de London

Avec la mise en évidence de l'effet Meissner, les frères London se sont trouvés confrontés à deux propriétés des supraconducteurs, la chute à zéro de la résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique qui reste nul dans le matériau supraconducteur, et de s'interroger sur le bien fondé de la plus fondamentale de ces manifestations.

Car jusqu'en 1934, c'est-à-dire 20 ans après la découverte de Kammerling Onnes, il n'existait pas de description de la supraconductivité et encore moins de théorie microscopique. C'est avec les équations des frères London qu'apparaissent les premières lois de comportement des électrons dans les supraconducteurs. La densité de courant induite dans un supraconducteur due à l'application d'un champ magnétique est représentée en fonction d'un potentiel vecteur \vec{A} . Un champ magnétique induit bien un courant diamagnétique dans le gaz électronique d'un atome. Ce qui pour un électron occupant une orbitale contribue à la densité de ce courant suivante [18] :

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e^2 |\Psi(\vec{r})|^2}{m} \vec{A}(\vec{r}) \tag{6}$$

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

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e^2 n}{m} \vec{A}(\vec{r}) \tag{7}$$

où n est le nombre des électron par unité de volume (densité électronique), $-|e|$ la charge électrique et m la masse de l'électron.

La possibilité d'étendre ce résultat au gaz électronique d'un supraconducteur fut suggérée par Fritz London en 1935. En fait, les frères London introduisirent un modèle à "deux fluides". L'idée principale était qu'une fraction seulement des élections, soit n_s/n , est

dans l'état supraconducteur en dessous d'une certaine température appelée : température critique (T_c). C'est ainsi que n_s tend vers n lorsque T tend vers T_c . Les électrons restant ($n-n_s$) sont "normaux". L'équation (7) jointe aux équations de Maxwell :

$$\text{rot } \vec{B} = \vec{j} \quad \text{et} \quad \text{div } \vec{B} = 0 \quad (8)$$

Conduit à :

$$\Delta \vec{B} = \mu_0 \frac{ne^2}{m} \vec{B} \quad (9)$$

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

$$B(x) = B_0 \exp\left(\frac{-x}{I}\right) \quad (10)$$

où $I = \left(\frac{m}{\mu_0 ne^2}\right)^{1/2}$ est la profondeur de pénétration de London.

L'expérience permet de mesurer la profondeur de pénétration λ du champ magnétique. L'équation suivante rend compte de la plupart des résultats expérimentaux :

$$\left[\frac{I(T)}{I(0)}\right]^2 = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1} \quad (11)$$

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

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

I-4-3-la théorie de Ginsburg-Landau

L'approche intuitive exemplaire de Landau allait mener la supraconductivité vers une seconde description phénoménologique. En 1950 Ginsburg et Landau décrivent de façon phénoménologique la supraconductivité [19]. Ils introduisent ainsi la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est une fonction d'onde complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence d'un électron supraconducteur, et dont la phase conditionne la circulation du courant.

Cette théorie consiste à utiliser le modèle de description des transitions de phase qui considère l'existence d'un paramètre d'ordre. Dans le cas de la supraconductivité, ce dernier noté $\psi(\vec{r})$, est complexe, nul dans la phase normale et non nul dans la phase supraconducteur. Les variations du paramètre d'ordre se font sur une longueur de cohérence notée $\xi(T)$, telle que :

$$\psi(T) = \psi(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (12)$$

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

$$I(T) = I(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (13)$$

et on retrouve l'effet Meissner.

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

$$K = \frac{I}{\psi} \quad (14)$$

Ce paramètre permet de classer les supraconducteurs en deux catégories :

- si $K < \frac{1}{\sqrt{2}}$, le supraconducteur est dit de type I.
- si $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$, le supraconducteur est dit de type II.

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

I-4-4-La théorie d'abrikosov

En 1957 Abrikosov proposa une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II. Partant du fait que l'énergie de surface est négative dans cette phase, cette théorie propose que le supraconducteur se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices. La théorie (comme les expériences) montre que des régions normales ont la forme d'un tube parallèle au champ magnétique. Chacun de ces tubes, appelés vortex, porte un quantum de flux magnétique Φ_0 [18] :

$$f_0 = \frac{h}{2e} = \frac{p\hbar}{|e|} = 2.10^{-7} \text{ Tesla} \cdot \text{cm}^2 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ wb} \quad (14)$$

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

$$a = \left(\frac{2f_0}{\sqrt{3B}} \right)^{1/2} \quad (15)$$

I-4-5-La théorie BCS

Si la supraconductivité était en 1955 riche de résultats expérimentaux et forte de deux théories phénoménologiques successives, aucune explication microscopique du phénomène n'était apparue. Plus de 40 ans s'étaient écoulés depuis la découverte du phénomène. Les plus grands esprits de quatre décennies, par ailleurs très riche pour la physique, s'y étaient penchés et il n'y avait toujours rien. La théorie BCS fut en définitive élaborée en trois étapes [20].

I-4-5-1-Rôle des phonons

Le rôle de la vibration de réseau (phonons) est reconnu au travers de l'effet isotopique et de calculs d'interaction effectués par H. Fröhlich. Concernant l'effet isotopique, la température de transition T_c est sensible à l'isotope et en particulier à la masse atomique, ce qui change la fréquence de vibration des atomes.

I-4-5-2-Paires de Cooper

Cooper montre que deux électrons situés au niveau de fermi et en interaction attractive forment une paire. Les électrons d'une même paire présentent des vecteurs d'onde opposés. C'est un appariement dans l'espace des quantités de mouvement et non pas dans l'espace réel. Les électrons d'une même paire ne sont pas voisins mais sont séparés d'une distance typiquement égale à la longueur de cohérence. Une telle paire s'appelle paire de cooper.

I-4-5-3-Théorie BCS

John Bardeen, L. Cooper et Robert Schrieffer (BCS) décrivent le comportement collectif des paires de Cooper qui, vu la distance qui sépare les constituants d'une même paire s'enchevêtrent. Ils développeront pour cela des techniques du problème à n corps fort complexes.

I-5-Types de supraconducteurs

Pour qu'un matériau soit supraconducteur il faut que les trois paramètres ; température T , Densité de courant J et champ magnétique H soient inférieurs à ses paramètres critiques T_c , J_c et H_c . Cependant tous les supraconducteurs n'ont pas le même comportement en présence d'un champ magnétique, on distingue les supraconducteurs de type I et les supraconducteurs de type II.

I-5-1-Supraconducteur de type I

Ils ne possèdent qu'un seul champ critique H_c . Le champ magnétique pénètre sur une épaisseur appelée Longueur de pénétration de London dans laquelle se développent des super-courants. Le comportement de ce type de supraconducteurs est simple car il n'existe que deux états. L'état normal correspond à une valeur élevée de la résistance du matériau et l'état Supraconducteur correspond à un diamagnétisme presque parfait. Dans la figure I.3, la Caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur du type I est présentée. Les supraconducteurs de Type I n'ont aucune application industrielle à l'heure actuelle (**Fig.I.7**) [12].

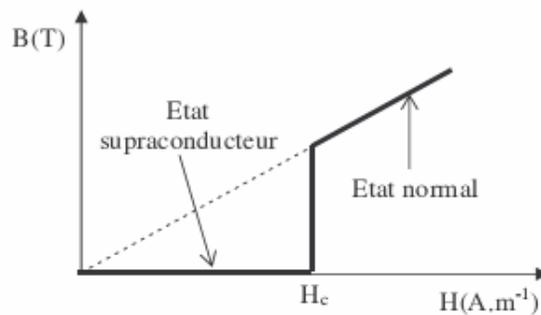


Fig .I.7 : caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur de type I [12].

Ces supraconducteurs présentent une transition brutale entre l'état supra. Et l'état Normal. Ils ont une courbe de transition typique (**Fig.I.8**) [21] :

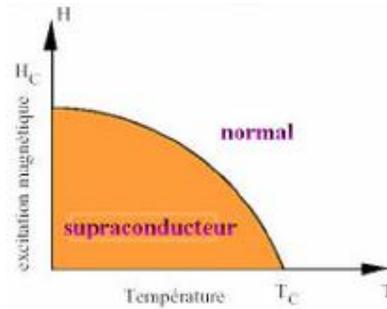


Fig.I.8 : Diagramme de phase du supraconducteur de type I.

Les supraconducteurs de type I sont essentiellement des corps purs et ici quelques éléments et leur température critique [21].

Elément	Al	In	Sn	Hg	Pb
T_c (K)	1.19	3.40	3.71	4.15	7.19
$H_c(0)$ (Oe)	99	278	303	412	803

1 Oe correspond à 7.96 A/m (équivalent à 10^{-4} Tesla)

I-5-2-Supraconductivité de type II

Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques, le deuxième nettement plus grand que le premier (il peut atteindre des dizaines de Teslas [22]). En outre, ceux-ci présentent des valeurs plus élevées de champ, de température et de courant critiques par rapport aux supraconducteurs du type I, ce qui les rend très attractifs pour l'électrotechnique. Le comportement d'un supraconducteur du type II en présence d'un champ magnétique est décrit sur la (**Fig.I.9**). On distingue trois zones différentes [12] :

- § Zone 1 : Etat supraconducteur, diamagnétisme parfait, pour des valeurs du champ inférieur à H_{C1} (en général petit),
- § Zone 2 : Etat mixte, diamagnétisme partiel, pour des valeurs du champ entre H_{C1} et H_{C2} ; bien que supraconducteur, le matériau est pénétré par le champ extérieur,
- § Zone 3 : Etat normal avec une forte résistance électrique, pour des valeurs de champ supérieures à H_{C2} .

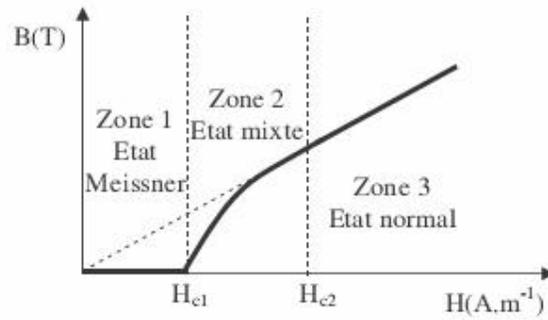


Fig.I. 9 : caractéristique B(H) d'un supraconducteur de type II[12].

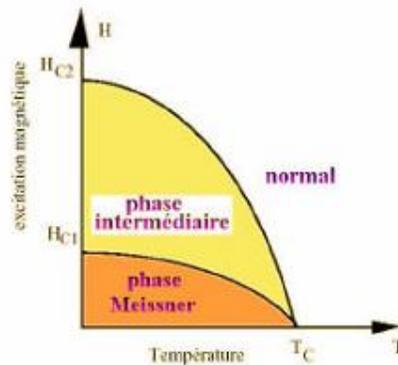


Fig.I.10 : Diagramme de phase du supraconducteur de type II [21].

Essentiellement des alliages et composés, mais aussi quelques corps purs comme Niobium voir le tableau si dessus [21] :

Composés	$T_c(K)$	$\mu_0 H_{c1}(T)$	$\mu_0 H_{c2}(T)$
Nb (fil)	9.3	0.0181	2
Nb (fil écroui)	9.3	0.0248	10
Nb Ti	9.5		13
Nb ₃ Sn (A15)	18.2	0.0035	23
Nb ₃ Sn (A15)	23.1		30
PbMo ₆ Se ₈ (Chevrel)	3.8		3.8
PbMo ₆ S ₈ (Chevrel)	15		60
Rb ₃ C ₆₀	29.6	0.0013	32
Y Ba Cu O	91.2	0.0032	115
Hg Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	131	0.0045	190

I-6-Comportement magnétique

Les deux types de supraconducteurs se distinguent par leur réponse à un champ magnétique extérieur.

I-6-1-Supraconducteur de type I

La réponse d'un supraconducteur de type I est représentée sur la **Fig.I.11. (a)**. Quand l'excitation magnétique varie de $H=0$ à $H=H_c$, la densité d'aimantation A est égale à $-H$ et la susceptibilité magnétique est $\chi=-1$. Le supraconducteur se comporte en diamagnétique parfait tel que le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur, égal à $B= \mu_0 (H+A)$, est nul.

Au-delà de H_c , le matériau est dans l'état normal et l'aimantation est pratiquement nulle [23].

I-6-2-Supraconducteur de type II

La réponse d'un supraconducteur de type II est sensiblement différente. Elle est représentée sur la **Fig.I.11. (b)**

De $H=0$ à une excitation critique H_{c1} , appelée aussi champ critique inférieur, l'aimantation est égale à $-H$. Comme dans les supraconducteurs de type I, le matériau se comporte en diamagnétique parfait, il y a un effet Meissner total.

A partir de H_{c1} , l'aimantation décroît progressivement pour atteindre $A=0$ (A :aimantation) à une excitation critique supérieure H_{c2} . Dans l'intervalle compris entre H_{c1} et H_{c2} , l'effet Meissner est seulement partiel. Au-delà de H_{c2} , la susceptibilité magnétique est nulle et le matériau est dans l'état normal [23].

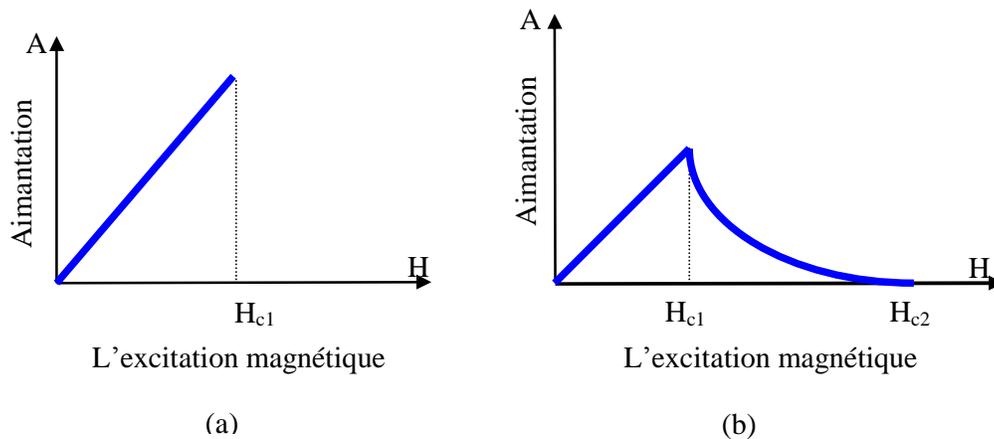


Fig.I.11 Dépendance de l'aimantation avec l'excitation magnétique pour les supraconducteurs de type I (a) et de type II (b).

I-6-3-Vortex

I-6-3-1-Structure d'un vortex

Les supraconducteurs de type II sont les matériaux les plus étudiés, que ce soit en physique fondamentale ou en physique appliquée. Cet intérêt est dû aux propriétés de leur état mixte qui induisent de forts paramètres critiques (T_c ; H_c ; J_c). Ces matériaux représentent, de par le comportement des vortex, un système modèle pour beaucoup de domaines de la physique.

Le physicien A.A. Abrikosov [24] démontra analytiquement que le champ magnétique pénètre dans un matériau de type II sous la forme de "nanotourbillons d'électricité", contenant chacun un même quantum de flux magnétique. Par analogie avec d'autres systèmes physiques, ils sont nommés vortex et leur structure se schématise selon la figure.13. Ils se composent d'un cœur de rayon $\xi(T)$, s'assimilant à un cylindre à l'état normal [25,26], autour duquel circulent des courants supraconducteurs d'écrantage sur une longueur $\lambda(T)$ (**Fig.I.12**). Les cœurs sont composés de quasiparticules (électrons ou trous) dont la distribution énergétique est quantifiée selon celle de l'état normal. Ces excitations électroniques restent confinées dans le cœur tant que leur énergie n'excède pas le gap supraconducteur d'énergie $\Delta(T)$. Au delà, elles peuvent quitter le cœur pour relaxer vers l'état supraconducteur qui est plus favorable énergiquement. Ces phénomènes de dépeuplement du cœur des vortex sous l'effet d'un champ électrique peuvent influencer considérablement les mécanismes de dissipation sous \vec{B}_a .

L'orientation et le sens de ces vortex sont globalement identiques à celle du champ magnétique appliqué \vec{B}_a , mais elle peut localement être modifiée pour des raisons énergétiques. La philosophie générale est qu'un vortex minimise son énergie en plaçant son cœur normal dans les zones les moins supraconductrices. Ceci est particulièrement effectif dans les matériaux anisotropes, comme les cuprates SHTC où la supraconductivité est généralement attribuée aux plans CuO_2 [27].

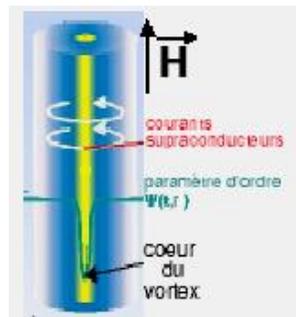
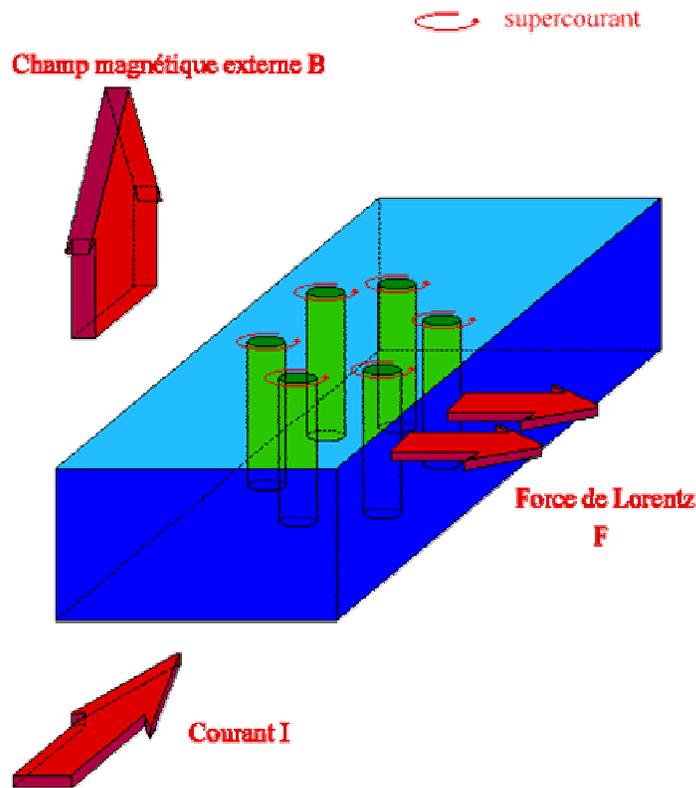


Fig.I.12 Structure d'un vortex [28].

I-6-3-2-Les effets du piégeage

Par définition, le courant critique I_c est le courant que crée une force de Lorentz, et pour déplacer les vortex, il faut que cette force soit supérieure aux forces d'ancrage des vortex. Si la force de Lorentz l'emporte sur l'inertie des vortex, ceux-ci se mettent en mouvement avec pour conséquence la dégradation de la supraconduction. Pour éviter cet effet pervers, il faut piéger les vortex, c'est à dire les ancrer. Comme les vortex sont "chargés", il suffit de minimiser leur "charge". Or, aucun matériau n'est absolument parfait et il existe des imperfections (impuretés, inhomogénéités, défauts...) dans tous les matériaux. Ces défauts peuvent, par conséquent, servir à ancrer les vortex. Les centres de piégeage vont dépendre, en partie, de la nature des défauts du matériau et Leur efficacité sera maximale lorsque leur taille est comparable à celle des vortex. Or, les vortex qui, à l'origine, sont des cylindres parallèles au champ magnétique, passent par les impuretés, ce qui va minimiser leur énergie. De plus, il n'est pas nécessaire que tous les vortex soient piégés parce que, formant un réseau triangulaire, il suffit d'en bloquer quelques uns pour bloquer le tout (**Fig.I.13**) [28].



Le piégeage des vortex n'est pas une propriété spécifique des supraconducteurs à haute température critique. Mais les hautes températures rendent le piégeage thermiquement activé et le mouvement du flux plus important. En outre, contrairement aux supraconducteurs classiques, la ligne de fusion dans des SHTC se trouve au-dessous de la ligne $H_{c2}(T)$ à cause de l'anisotropie [29].

Différentes sources de piégeage ont la capacité de figer les vortex dans une position [28]:

La plus évoquée d'entre elles est le piégeage volumique qui correspond à un ancrage des vortex dans des zones de défauts, répartis dans le volume d'un matériau (**Fig.I.14**), où le paramètre d'ordre $\psi(r; t)$ est affaibli. Ces centres d'ancrage sont d'autant plus efficaces que les défauts ont une dimension proche des grandeurs caractéristiques $\lambda(T)$ et $\xi(T)$.

Une autre forme importante de piégeage est l'ancrage de surface qui se fonde sur l'idée que les vortex doivent se courber [30].

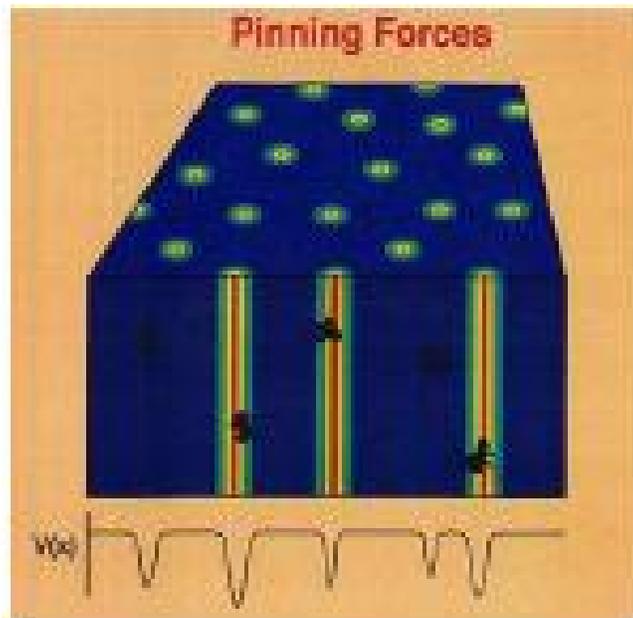


Fig.I.14 Ancrage des vortex.

I-7-Effet Josephson

L'effet Josephson [31] est l'un des effets remarquables de la supraconductivité. C'est un phénomène quantique macroscopique qui apparaît à très basse température dans certains supraconducteurs. Dans l'état supraconducteur, les électrons s'attirent deux à deux et forment des paires, appelées paires de Cooper. L'effet Josephson est associé au passage de ces paires, par effet tunnel, au travers d'une barrière isolante placée entre deux supraconducteurs, appelée jonction Josephson (**Fig.I.15**).

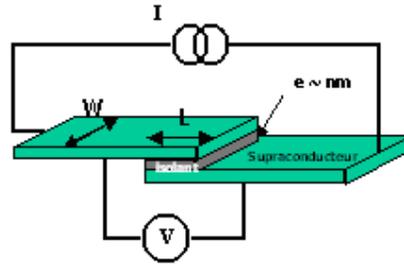


Fig.I.15 Schéma de la jonction Josephson.

I-8-Les applications de la supraconductivité

Les applications de la supraconductivité sont de plus en plus nombreuses. La médecine, par exemple, a déjà trouvé plusieurs applications de ce phénomène. Désormais, Les accélérateurs de particules ainsi que les Accumulateurs d'énergie sous forme de champ magnétique utilisent aussi la supraconductivité.

Les potentialités futures de ce phénomène sont infinies. Pensons par exemple à l'informatique. La réalisation de microprocesseurs dont les composants seraient construits à base de matériaux supraconducteurs décuplerait la puissance des ordinateurs. En effet, sans résistance, il n'y a pas d'échauffement, et sans échauffement, la miniaturisation –de plus en plus problématique- pourrait reprendre de plus belle.

Rappelons les trains sur coussin magnétique, dont les prototypes roulent déjà. Le principe est simple: remplacez les roues par des aimants, et les rails par des supraconducteurs. Pas de contact entre le train et les rails, donc pas de frottements. C'est pour cette raison que des vitesses de l'ordre de 600 km/h peuvent être atteintes.

Enfin, n'oublions pas l'avantage premier du supraconducteur: le transport de l'électricité sans déperdition d'énergie. De nos jours, malgré l'utilisation de haut voltage (100 000volts) dans les lignes haute tension, plusieurs dizaines de pourcents de l'énergie transportée est perdue. Cette perte pourrait être éliminée entièrement avec des câbles supraconducteurs.

La très forte intensité des champs magnétiques nécessaire aux techniques telles que l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) ou la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est produite par des bobines supraconductrices qui sont aussi plus petites que les bobines

classiques. L'IRM, application industrielle des aimants supraconducteurs, est utilisée pour améliorer le diagnostic médical, mais aussi dans les recherches biologiques pour des études non intrusives du métabolisme.

La basse température critique reste toujours l'obstacle majeur à la réalisation de ces projets. Le jour où l'on découvrira un matériau supraconducteur à température ambiante, la technologie connaîtra sans aucun doute un nouvel âge d'or.

Chapitre II

*Structure cristalline du
composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*

II-1- Introduction

La théorie *BCS* partage les supraconducteurs en deux types : conventionnels et non conventionnels, le premier type, ce sont les supraconducteurs qui obéissent aux théories *BCS* où la supraconductivité est régit par des paires de Cooper [32], la T_c est de quelques dizaines de K et le réseau reste stable jusqu'à la disparition de l'état supraconducteur. Par contre, dans le second type, ce sont les supraconducteurs qui n'obéissent pas aux théories *BCS*, et qui sont appelés les cuprates, avec des T_c très élevées, un comportement en champ qui ne suit pas le comportement classique des supraconducteurs conventionnel, une résistivité non nul dans une large région sous $T_c(H)$ et une structure lamellaire [33].

Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a fait l'objet de milliers de publication. Il est parmi les composés supraconducteurs à haute température critique (SHTC) le plus intéressant en raison de la facilité de sa synthèse à l'état pur sous forme de céramique et de sa température de transition. Cette dernière, qui est d'environ 92 K permet l'étude de ses propriétés supraconductrices avec une cryogénie basée sur l'azote liquide.

II-2- Propriétés cristallines

II-2-1- Maille pérovskite

Une caractéristique commune à toutes les céramiques supraconductrices est de présenter une architecture de maille pérovskite. En effet une structure pérovskite repose sur une structure ABO_3 dont la maille élémentaire est cubique centrée (**Fig.II.1**) [34]. La structure pérovskite autorise de multiples combinaisons *A* et *B* et permet de substituer partiellement ces ions pour atteindre des valences mixtes à l'origine de transitions électriques (métal/isolant, ferromagnétisme, supraconductivité, etc.....) [35].

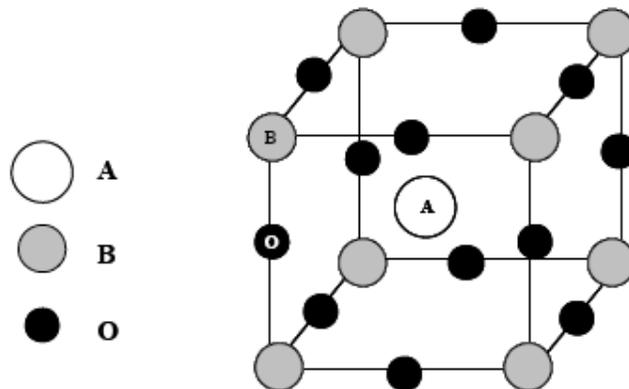


Fig.II.1 : Maille élémentaire de la structure perovskite ABO_3 .

II-2-2- Structures cristallines du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

De nombreuses expériences de diffraction de neutrons [36] et de rayons X [37] ont permis de déterminer les caractéristiques cristallines de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

L'oxyde ternaire $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (appelé communément *YBCO* ou *Y123*) possède une structure cristalline dérivée de celle des pérovskites ABO_3 . Elle est constituée d'un empilement de trois couches pérovskites déficitaires en oxygène. La structure résultante peut être décomposée en six plans parallèles de compositions successives Y , CuO_2 , BaO , $CuO_{1-\delta}$, BaO , CuO_2 (**Fig.II.2**), avec la position de cations suivante :

- En position *A*, on trouve :
 - les atomes *Ba* (Baryum), plus gros que les atomes *Y* (Yttrium), occupent le centre des cubes supérieurs et inférieurs.
 - l'atome *Y* (Yttrium) occupe le centre du cube central.
- En position *B*, on trouve les petits cations cuivre.

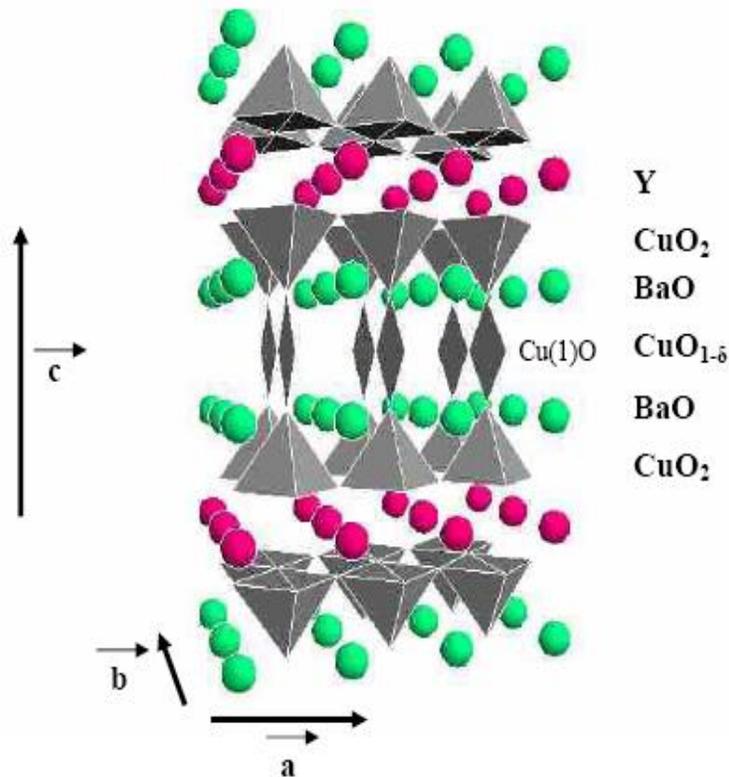


Fig.II.2 : Structure cristallographique d $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [38].

Les autres caractéristiques essentielles de la structure de ces matériaux est leur non-stoechiométrie en oxygène et leur structure fortement anisotrope, c'est-à-dire que leurs propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. De tout ceci, deux directions principales se dégagent, l'une constituée d'empilements de plans CuO_2 appelés plan ab , l'autre lui est perpendiculaire et notée c .

Une maille élémentaire comporte n couches de plans CuO_2 , chacune séparée de l'autre par des atomes de calcium (Ca) ou d'yttrium (Y). Ces n plans sont encadrés par deux blocs contenant des métaux, des terres rares et de l'oxygène, qui constituent des réservoirs de charges positives. On admet actuellement que la supraconductivité apparaît au niveau des plans CuO_2

Dans ces plans coexistent des valences mixtes du Cu (II et III) [39]. Il est admis que les trous créés par l'oxydation du cuivre sont délocalisés dans une bande d'énergie et sont transférés du Cu sur les O voisins. Ces trous sont à l'origine de la supraconductivité, et jouent un grand rôle dans la stoechiométrie en oxygène et par conséquent, ils ont une influence directe sur les propriétés de ces composés

De plus, ces plans CuO_2 revêtent une importance extrême car ils sont le siège où se déroule finalement la supraconduction. En effet, c'est sur eux que s'effectue la condensation des paires de Cooper (trous ou électrons) et leur déplacement. Les blocs «réservoirs» jouent le rôle d'isolant, canalisant le courant suivant une direction précise, les plan ab . La densité de courant critique est beaucoup plus grande suivant la direction ab que suivant c .

La nature des atomes utilisés dans les blocs isolants définit les différentes familles de STHC. Les principales sont celles à base de bismuth (Bi), de thallium (Tl) et de mercure (Hg), ainsi que l' $YBaCuO$. Chaque famille contient un grand nombre d'oxydes supraconducteurs puisque le nombre de plans CuO_2 joue un rôle fondamental, de même que la stoechiométrie du composé.

Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ existe sous plusieurs phases suivant la non-stoechiométrie en oxygène. En effet, il passe d'une structure orthorhombique supraconductrice pour $\delta < 0.65$ à une structure quadratique isolante pour $1 > \delta > 0.65$ par suppression successive des atomes d'oxygène des chaînes $Cu(I)O$. Après synthèse, Le composé cristallise dans sa forme quadratique qui est non supraconductrice. Il est donc nécessaire d'oxygéner le matériau pour

le rendre supraconducteur entre 400°C et 600°C sous un flux d'oxygène. Pour $\delta = 0$, l'oxyde $YBa_2Cu_3O_7$ cristallise dans un système orthorhombique de la structure cristalline (**Fig.II.4**).

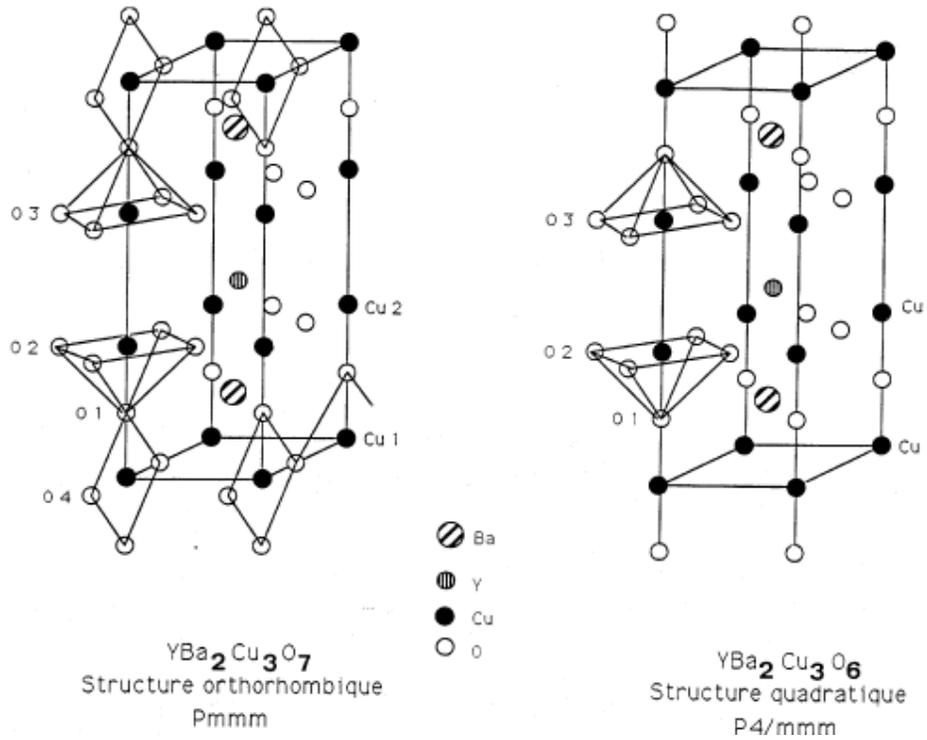


Fig.II.4: structure du matériau $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

II-2-2-1. Propriétés supraconductrices

Le taux d'oxygène du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ influence fortement les propriétés supraconductrices. La valeur optimale atteinte pour T_c est de 92 K sous champ nul pour une valeur de $7-\delta$ égale à 6.92. L'aspect quasi bi-dimensionnel de la structure est une caractéristique importante des oxydes supraconducteurs et entraîne une anisotropie des propriétés supraconductrices entre les plans (\vec{a}, \vec{b}) et l'axe \vec{c} . En effet, ces couches sont disposées en plans CuO_2 séparés les uns des autres par d'autres plans d'oxydes et de terres rares. La théorie et l'expérience portent à croire que la supraconductivité et les charges de transport sont confinées dans les plans de CuO_2 [40]. Le courant circule préférentiellement le

long des plans (\vec{a}, \vec{b}) de la structure cristallographique. L'anisotropie des propriétés supraconductrices se reflète directement sur les densités de courants critiques J_c^{ab} (densité de courant critique selon les plans (\vec{a}, \vec{b})) et J_c^c (densité de courant critique selon l'axe \vec{c}) ainsi que sur les champs critiques H_{c2}^{ab} et H_{c2}^c (respectivement le champ critique selon les plans (\vec{a}, \vec{b}) et selon l'axe \vec{c}) qui vont maintenant dépendre de l'orientation du champ appliqué par rapport aux feuillets supraconducteurs. Le tableau ci dessus présente les principales caractéristiques supraconductrices du composé *Y-123*.

	$\lambda(\text{\AA})$	$\xi(\text{\AA})$	H_{c1} (T) 5-10 K	H_{c2} (T) 5-10 K	J_c (A/cm ²) 77K, 0 T
Plans \vec{a}, \vec{b}	0K : 1500 77K : 9000	0K : 15 77K : 90	0.0250	150 T	10^6
Axe \vec{c}	0K : 6000 77K : 36000	0K : 4 77K : 24	0.090	40 T	$6 \cdot 10^3$

Tableau-II-1 : Caractéristiques supraconductrices des composés $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [41]

II-2-2-2- Diagramme de phases

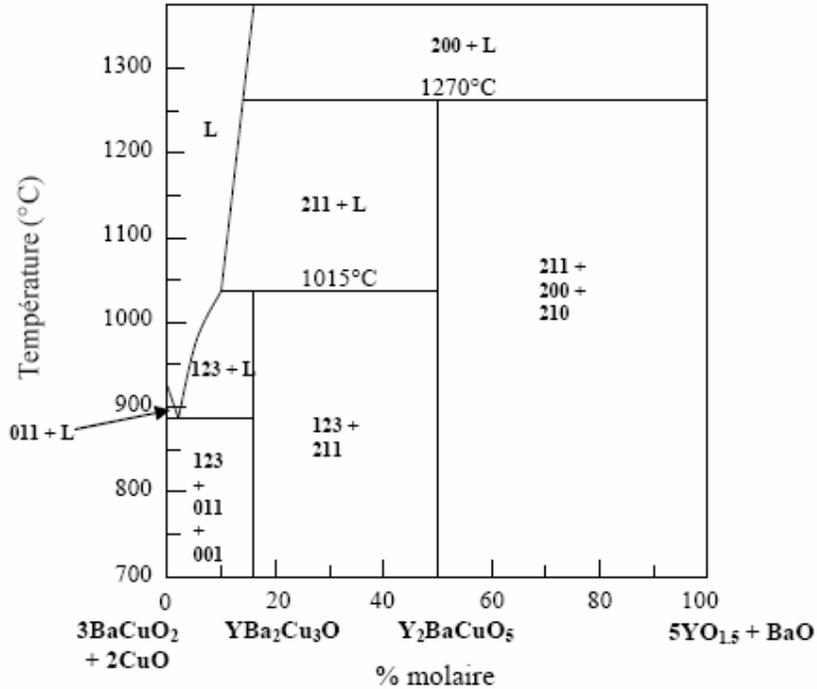


Fig.II.5. diagramme de phase pseudo binaire sur la section $YBa_2Cu_3O_7/YBa_2Cu_3O_5$

Le diagramme de phase pseudo binaire représenté sur la Figure 16, résulte de la coupe du diagramme pseudo ternaire du système $BaO-2Y_2O_3-CuO_x$ proposé par Roth [42] en 1987. Il permet de prévoir les réactions impliquant $Y-123$.

II-3-Effes de la stoechiométrie en oxygène

II-3-1- Sur les paramètres de la maille

Comme de nombreux oxydes, la vaste majorité des cuprates n'est pas purement stoechiométrique et on peut le plus souvent varier leur composition en changeant leur teneur en oxygène. On peut également substituer des cations de valences différentes dans les plans dits « réservoirs ». Les variations des paramètres de maille avec la stoechiométrie en oxygène sont représentées sur la **Fig.II.6**. Le système cristallin de la phase $YBa_2Cu_3O_7$ est orthorhombique (P/mmm) et la maille élémentaire a pour paramètres $a \approx 3.818 \text{ \AA}$, $b \approx 3.885 \text{ \AA}$ et $c \approx 11.68 \text{ \AA}$ et ceci à température ambiante. La symétrie du composé $YBa_2Cu_3O_6$ est quadratique (P4/mmm) et la maille élémentaire a pour paramètres $a \approx 3.858 \text{ \AA}$, $c \approx 11.84 \text{ \AA}$ à température ambiante. L'introduction progressive d'oxygène dans le composé quadratique provoque l'apparition de l'orthorhombicité pour $\delta \leq 0.6$. Les directions [100] et [010] étant équivalentes dans la structure quadratique, la nucléation de la phase orthorhombique conduit à la formation de macles. La modification de la pression partielle d'oxygène affecte la température à laquelle se produit le changement structural quadratique-orthorhombique. Elle se produit à une température d'autant plus élevée que la P_{O_2} est grande. Lors de l'oxygénation du matériau, les variations de paramètres c créent des tensions internes importantes qui sont partiellement résorbées par la formation d'un réseau de macles.

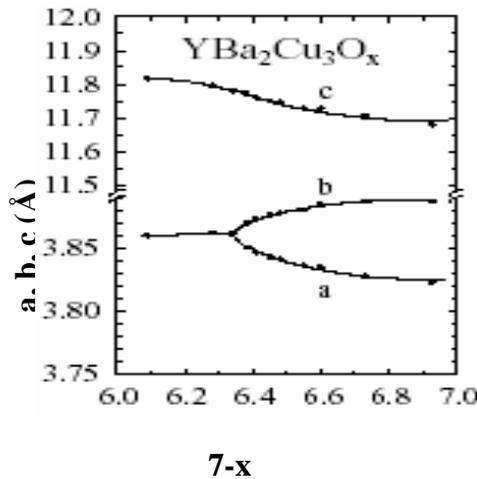


Fig.II.6 L'effet de la déficience en oxygène sur la T_c [42].

II-3-2- Sur la température critique

La teneur en oxygène δ a aussi une forte influence sur la température de transition supraconductrice T_C (**Fig.II.7**). Elle montre que T_C est pratiquement constant (~ 92 K) pour $\delta \leq 0.2$. La courbe présente un deuxième plateau à 60 K pour $\delta = 0.4-0.6$. Il serait lié à l'apparition d'une sur-structure de maille $2a$: une chaîne de plans carrés sur 2 est absente selon la direction [010].

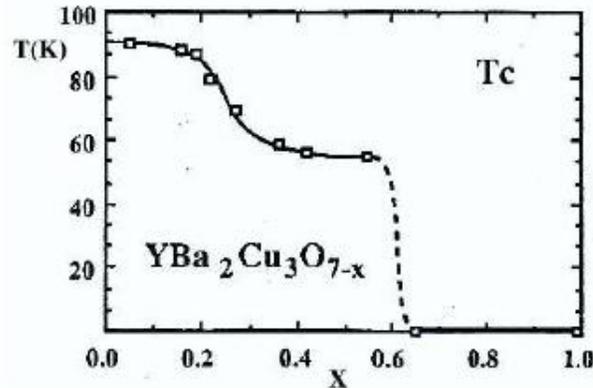


Fig.II.7 L'effet de la déficience en oxygène sur la T_C [42].

II-3-3- Sur l'état de valence du cuivre

La conséquence de la non- stoechiométrie en oxygène est la modification de valence moyenne de certains cations pour contrebalancer la déficience ou l'excès d'oxygène. Si tous les cations avaient leurs valence habituelle (+3 pour Y et +2 pour Ba , +2 pour Cu et -2 pour O), il faudrait 6.5 atomes d'oxygène par molécule pour préserver l'électronéutralité.

Si nous raisonnons en terme de valence formelle de cuivre, nous pouvons écrire par exemple les formulations suivantes : $YBa_2Cu_3O_6$ et $YBa_2Cu_3O_7$ correspondent à des composés à valence mixte ; dans chacun d'eux le cuivre existe dans deux états d'oxydation différents [43].

- $YBa_2Cu_3O_6$ contient du Cu^{+1} en site $Cu(1)$ et Cu^{+2} en site $Cu(2)$.
- $YBa_2Cu_3O_7$ contient du Cu^{+2} en site $Cu(1)$ et Cu^{+1} en site $Cu(2)$. La valence formelle est 2.33, ce qui signifie que le 1/3 des atomes de cuivre se retrouve avec une valence Cu^{+3} [44].

II-4- Rôle des plans CuO_2

Comme tous les cuprates, la structure $YBCO$ est lamellaire. Elle est caractérisée par la présence de couches bidimensionnelles de plans CuO_2 (plan ab). La **Fig.II.8** schématise le mécanisme de transfert de charges entre les ions d'oxygène O^{2-} des chaînes $Cu-O$ et les plans CuO_2 qui représentent les réservoirs de charges.

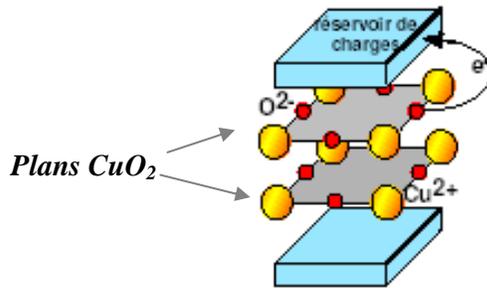


Fig.II.8 Transfert de charges entre les ions O^{2-} et les réservoirs de charge [45].

A ce titre, on peut citer quelques propriétés des plans Cu_2O comme suit [46] :

- Par leur valence $3d^9$ et leur environnement cristallographique dans un octaèdre d'oxygène, les ions de transition Cu^{2+} possèdent un trou unique sur une orbitale d de type $x_2 - y_2$. La répulsion coulombienne U_d sur cette orbitale est très élevée. La faible valeur du spin $1/2$ de l'ion Cu^{2+} renforce les effets de fluctuations quantiques de spin.
- Il existe une très forte covalence entre les ions Cu^{2+} et les ions O^{2-} . Celle-ci est liée à la géométrie de ces plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.8\AA seulement) et au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène ϵ_p et du cuivre ϵ_d sont les plus proches parmi les ions de transition. Cette covalence correspond ici à l'hybridation entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du cuivre et l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe $Cu-O-Cu$.
- La présence d'une structure bidimensionnelle renforce les effets quantiques également.

II-5-Caractère anisotrope des propriétés physiques

Les propriétés physiques dans les cuprates sont caractérisées par une très forte anisotropie [47]. Ainsi, il en résulte que :

- Leur résistivité est bien plus faible suivant les plans (*a*, *b*) que le long de l'axe *c*. On observe de plus chez Y-123 une résistivité dans la direction *b* due à l'existence des chaînes *Cu-O*;
- La longueur de cohérence et les champs critiques sont plus faibles dans la direction *c* ;
- La longueur de pénétration est bien plus élevée dans la direction *c*.

Les valeurs de certaines grandeurs physiques sont illustrées sur le **Tableau-II-2** [48]. Elles ont été déduites d'expériences réalisées sur des polycristaux Y-123 présentant une température critique égal à 92K.

ρ (300K) ($\mu\Omega.cm$)			ξ (0K) (nm)		λ (0K) (nm)		H_{c1} (T)		H_{c2} (T)	
ρ_a	ρ_b	ρ_c	ξ_{ab}	ξ_c	λ_{ab}	λ_c	$H_{c1}(ab)$	$H_{c1}(c)$	$H_{c2}(ab)$	$H_{c2}(c)$
160	70	5200	1.64	0.3	149	600	0.1-0.2	2.10^{-2}	140	29

Tableau -II-2 : Principales données du composé *YBaCuO* [48].

Enfin, il a été remarquer que la conduction du courant est plus aisée dans les plans (*a*, *b*) que dans la direction perpendiculaire. Il en résulte une forte anisotropie de la densité du courant critique selon qu'on se place parallèlement ou perpendiculairement à ces plans.

II-5-1- Texturation

La texture la plus courante rencontrée dans les minéraux solides cristallisés est la texture fibreuse, dans laquelle toutes les cristallites ont tendance à présenter une de leurs directions cristallographiques parallèles à une direction donnée, appelée axe de fibre.

L'orientation préférentielle parfaite, la direction [*uvw*] des cristallites individuelle présente une déviation plus ou moins grande par rapport à l'axe de fibre. On peut citer deux types de diagramme :

- Si l'orientation préférentielle était parfaite, le matériau se comporterait vis-à-vis des rayons X, du point de vue purement géométrique, comme un cristal unique tournant autour de l'axe de fibre [*uvw*].

- Si la désorientation était statiquement parfaite, on observait un diagramme Debye-Scherrer (D.S) à anneaux continus et uniformes.

Dans le cas d'un matériau de type granulaire, le transfert de courant d'un grain à l'autre est très sensible à leur orientation relative en raison de l'anisotropie du matériau.

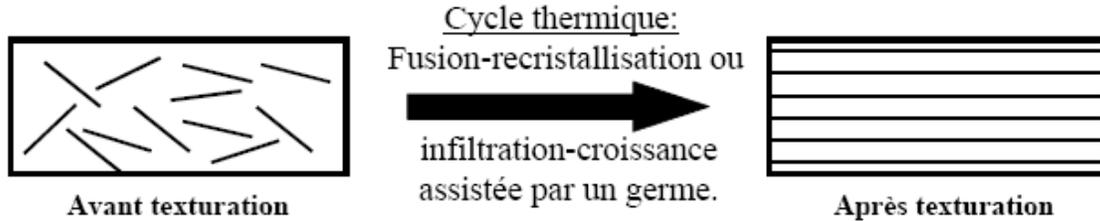


Fig-II-9 Représentation schématique de la texturation [49]

II- 5-2- Problème des liaisons faibles « weak- Links »

Les propriétés d'un supraconducteur conventionnel sont assez semblables à celles d'un monocristal ou d'un polycristal, mais ce n'est jamais le cas pour les SHTC (comme l' $YBCO$ par exemple). Ceci est probablement dû à l'anisotropie de la structure de ces composés qui, dans l'état polycristallin, présentent des grains orientés aléatoirement et donc des plans (ab) non parallèles. Une dégradation des performances s'ensuit. Par ailleurs, ces matériaux polycristallins sont composés de grains assemblés entre eux par des joints de grains, constituent au niveau de leur interface une barrière au passage du courant et se comportent comme des jonctions Josephson [49]. L'épaisseur de la barrière doit être comparée à celle de la longueur de cohérence ξ . Si les joints de grains sont plus petits que ξ il n'y aura qu'une influence limitée, et le courant sera peu affecté par cette barrière.

C'est le cas des supraconducteurs conventionnels. Par contre, les SHTC étant fortement anisotropes, les longueurs de cohérence ξ sont différentes suivant la direction cristallographique choisie, et le rapport ξ_{ab}/ξ_c n'est plus négligeable. Les joints de grain peuvent alors constituer des obstacles non négligeables au passage du courant, en particulier le long de la direction c . C'est pour cette raison qu'ils sont appelés « jonctions faibles » [50].

Pour minimiser ce problème, on peut texturer la céramique, c'est-à-dire orienter les plans (ab) parallèlement, tout en éliminant les défauts de façon à pouvoir contrôler le rôle des jonctions Josephson.

II-6-Dopage des supraconducteurs à haute température critiqueII-6-1-Généralités

Le dopage constitue le moyen le plus efficace de comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. Bien assez souvent, l'influence des impuretés sur les supraconducteurs a été utilisée comme une sonde efficace de leurs propriétés physiques. L'utilisation des substitutions tient donc des clefs de la compréhension de la supraconductivité. Cependant, l'effet de ces substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du matériau. Généralement, la substitution par des atomes, de valence ou de rayon atomique différent, se traduit par une modification du dopage, et de la structure dans l'environnement immédiat du site substitué. Mais lorsque l'atome substituant a un moment magnétique, son influence est de loin beaucoup plus complexe.

Les premières substitutions dans $YBaCuO$ ont été faites en site de cuivre (Tarascon, 1988) [51] et semblaient pouvoir être classées en deux catégories. Une première famille regroupe les substitutions au Fe , Co , Ga et Al qui se substituent en site des chaînes $Cu-O$ et réduisent faiblement la T_c . Par contre, la seconde famille regroupe Zn et Ni qui se substituent en site des plans CuO_2 et réduisent fortement la T_c .

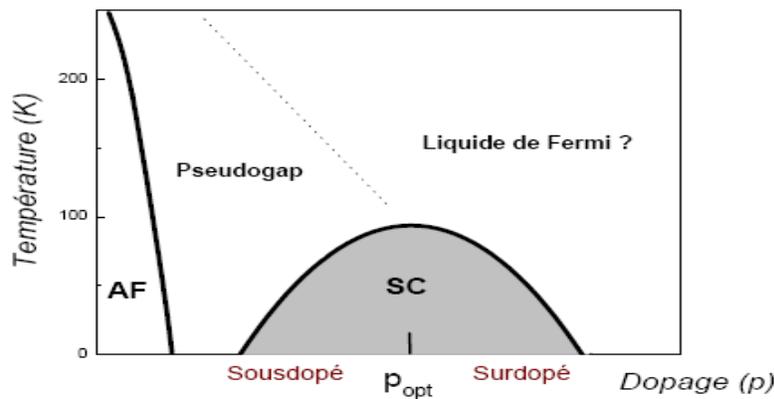
II-6-2-Le diagramme de phase des cuprates

Fig- II-10. Diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2 .

Suivant le nombre de trous, ce diagramme comporte de gauche à droite les phases suivantes :

II-6-2-1- Phase antiferromagnétique

La phase antiferromagnétique à dopage nul ou faible ne sera pas étudiée dans ce mémoire. Expérimentalement, elle est caractérisée par un ordre de Néel pour $T < T_N = 500$ K et une constante de super-échange avec $J = 120$ meV dans le cas d' $YBaCu_3O_6$ [52]. La faiblesse de T_N par rapport à J (> 1200 K) reflète l'importance des fluctuations quantiques dues au fort caractère bidimensionnel des cuprates et la limite quantique extrême $S = 1/2$. A plus fort dopage, le système devient métallique et c'est ce régime de dopage pour lequel apparaît la supraconductivité qui va nous intéresser. On peut diviser ce régime en deux grandes phases, l'état supraconducteur et l'état normal.

Dans les plans CuO_2 , les ions Cu^{2+} sont dans la configuration d^9 : 4 des 5 orbitales d sont remplies et la dernière est occupée par un seul électron. Dans leur environnement cristallin (octaédrique pour $Hg-1201$ et pyramidal pour $Y-123$), la dégénérescence des orbitales d de Cu^{2+} est levée. Les orbitales ne pointant pas vers les oxygènes sont stabilisées et sont donc complètes. Parmi les orbitales restantes, l'orbitale d_z^2 est stabilisée par une légère déformation de l'octaèdre (ou la pyramide) selon l'axe z (distance Cu-oxygène apical) et on se retrouve donc avec le dernier électron sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Dans la pratique, cette orbitale s'hybride avec les orbitales p_y et p_x des oxygènes mais elle garde essentiellement un caractère $d_{x^2-y^2}$ (**Fig.II.11**).

Les ions O^{2-} , en revanche, sont dans la configuration p^6 et ont toutes leurs orbitales p complètement remplies. Ainsi en l'absence de dopage, on a une bande à moitié remplie provenant essentiellement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et la théorie des bandes prédit donc quels plans CuO_2 seront métalliques.

Expérimentalement, on a bien un isolant antiferromagnétique. Cet échec de la théorie de bandes est classique pour des oxydes de métaux de transition. En effet, les orbitales d et f sont plus localisées que les orbitales s et p et il faut prendre en compte la répulsion coulombienne U entre deux électrons sur la même orbitale.

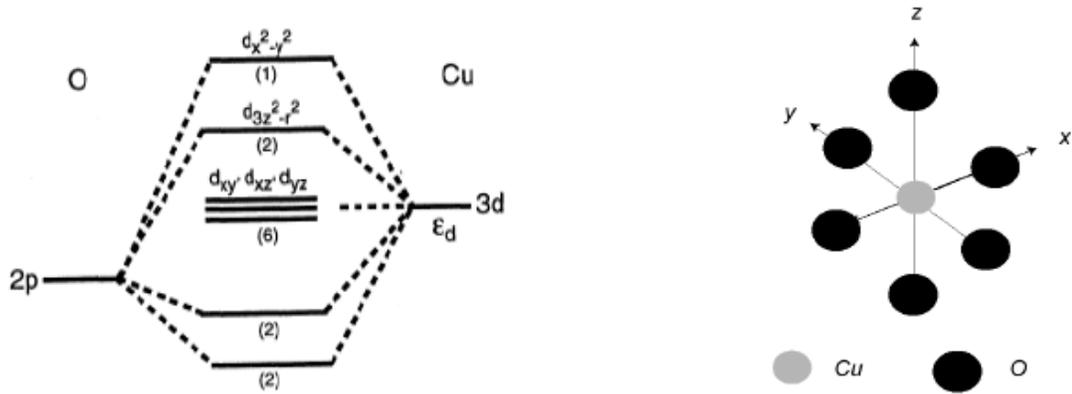


Fig.II.11. Levée de dégénérescence des orbitaux d de Cu^{2+} dans l'environnement octaédrique CuO_6 .

La conséquence directe de cette répulsion est la formation de deux bandes de Hubbard et l'apparition d'un gap au niveau de Fermi. De fait, au lieu d'avoir un métal, on a alors un isolant de transfert de charge [53] et un réseau carré de spins $1/2$ centrés sur les ions Cu^{2+} . Seules les excitations de spins sont autorisées à basse énergie et le système à demi remplissage est alors décrit par l'Hamiltonien de Heisenberg. A gauche, l'interaction coulombienne entre 2 électrons sur l'orbitale d du cuivre n'est pas prise en compte et on s'attend à un comportement métallique. Si on prend en compte l'interaction coulombienne U (à droite), la bande provenant de l'orbitale d du cuivre se divise en une bande de Hubbard supérieure et une bande de Hubbard inférieure. On a alors un isolant de transfert de charge avec un gap Δ si $U > \Delta$ (cas des cuprates).

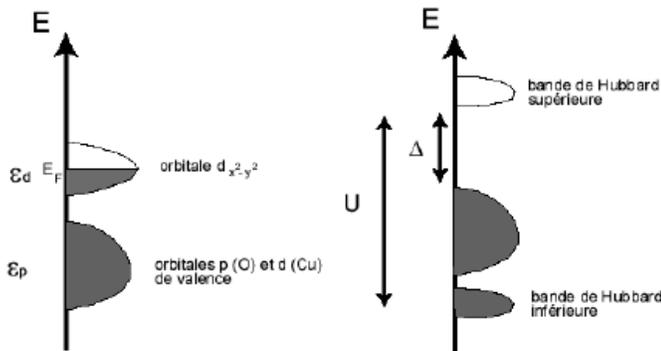


Fig.II.12. Bandes d'énergie à demi remplissage

II-6-2-2- Phase supraconductrice

Elle est divisée en deux parties:

- Dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, toutes les propriétés physiques des plans CuO_2 sont anormales: la température critique T_C augmente avec le dopage jusqu'à une valeur maximale dite dopage optimal, où la linéarité de la résistivité et la dépendance en $1/T$ de l'effet Hall montrent que le transport est non usuel. Le magnétisme est marqué par la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les densités des spins sur les sites cuivre avec une réminiscence de la phase antiferromagnétique.

- Dans la partie sur-dopée, les études expérimentales sont très incomplètes dans l'état actuel des connaissances par rapport aux régimes sous-dopés, et les observations qui peuvent être relevées sont, d'une part la résistivité des plans CuO_2 qui semble tendre vers un comportement en carré de la température, comme dans un métal [54], et d'autre part la T_C qui décroît quand le dopage augmente jusqu'à la disparition de la supraconductivité. Les mesures de photoémission montrent l'existence d'une surface de Fermi; L'anisotropie est réduite; La susceptibilité statique retrouve un comportement plutôt constant comme dans un métal.

II-6-3- Substitution dans les plans CuO_2

Il est établi que la substitution en site de Cu n'est possible que si l'atome qui le remplace ait un rayon ionique comparable ou plus petit à celui du cation Cu^{+2} . à priori, ceci rend possible la formation des coordinations pyramidales, tétraogonales ou en plan carré avec l'oxygène [55]. Le nickel (Ni) et le zinc (Zn) remplacent le cuivre du plan CuO_2 sans induire de changement significatif de structure. Cependant, T_C décroît plus rapidement dans ces cas qu'avec une augmentation cationique de +3. Ceci montre que la perte de continuité structurale des plans CuO_2 a une plus grande influence sur la température de transition supraconductrice T_C que le changement de structure induit par un dopage sur les chaînes $Cu-O$.

La comparaison du dopage par le Ni et Zn montre que :

- T_C décroît plus rapidement avec l'augmentation du taux de Zn qu'avec celui de Ni
- Zn détruit plus rapidement la phase supraconductrice alors que la phase métallique normale est détruite plus rapidement par le Ni

- le rapport relatif de résistance RRR [$R(300)/R(0)$ extrapolée] diminue plus rapidement avec l'augmentation du taux de Ni qu'avec celui de Zn [56]. Tout ceci ne fait que confirmer le rôle essentiel des plans CuO_2 dans la supraconduction.

Les propriétés magnétiques sont aussi affectées par ces substitutions. Par exemple, la substitution par *Ni* magnétique ou *Zn* non magnétique engendre l'apparition de moment magnétique obéissant typiquement à une loi de Curie. Cela a été mis en évidence par des mesures de RMN ainsi que par des mesures de susceptibilité macroscopique. La principale différence entre les deux impuretés est l'amplitude du moment effectif qui est plus fort dans le cas du *Ni* du fait que *Ni* possède un moment propre. Cependant, l'effet le plus surprenant est celui de la substitution par *Zn* qui induit des moments paramagnétiques. Cette tendance démontre l'existence de fortes corrélations magnétiques sur l'ensemble du diagramme de phase des *SHTC*. Le remplacement d'un atome de cuivre Cu^{+2} ($S=1/2$) par un atome non magnétique *Zn* rompt la corrélation magnétique dynamique de site à site et fait apparaître des moments locaux autour de l'impureté [57]. Un autre effet de la substitution est le changement des paramètres de la maille (a, b, c) en fonction de la concentration des substituants.

II-6-4- Substitution dans les autres sites

Il est possible de doper les plans CuO_2 en provoquant un transfert de charge depuis les blocs réservoirs [58]. Ce transfert de charge s'obtient en changeant la composition de ces blocs constitués généralement d'un atome de valence positive (cation) entouré d'atomes d'oxygène. Le changement est effectué soit par ajout d'atomes d'oxygène, soit en remplaçant les cations par d'autres atomes de valence différente.

Dans les familles *YBaCuO*, *HgBaCuO*, *TlBaCuO* par exemple, on peut introduire dans les sites lacunaires du réseau des oxygènes supplémentaires. Dans les familles *LaCuO* et *Bi₂Sr₂YCu₂O₈*, on peut substituer aléatoirement La^{+3} par Sr^{+2} , ou Y^{+3} par Ca^{+2} .

Les ions oxygènes O^{2-} des plans se transforment alors en O^- pour préserver la neutralité électrique. La substitution cationique hétérovalente ou l'oxydation mènent ainsi à l'introduction de trous sur l'orbitale $2p$ des oxygènes des plans.

II-6-5- Substitution dans la phase *YBaCuO*

Comme nous l'avons précédemment indiqué pour les supraconducteurs à haute température critique, les substitutions restent de loin le meilleur moyen de sonder les matériaux supraconducteurs. Ceci est tout à fait valable dans le cas de l'*YBaCuO* et se justifie pleinement par le nombre important et la variété des publications produites, à ce jour, en ce qui concerne ce matériau. L'idée centrale qui guide la préoccupation des chercheurs est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces composants par rapport aux

supraconducteurs classiques. Ceci constitue un autre outil pour révéler les spécificités des cuprates. Mais, globalement, le rôle de l'addition d'autres éléments au composé $YBaCuO$ peut se résumer en deux points, d'une part faire varier leurs propriétés afin de trouver plus d'information sur les mécanismes possible de la supraconductivité et, d'autre part, améliorer les caractéristiques physiques telles que la densité, la texturation ou la ductilité. La température critique n'est pas vraiment affectée par le remplacement de Y par les terres rares [59] et même la structure cristalline est invariante [60]. Il a été indiqué que ces sites sont isolés de la région supraconductrice dans ce type de matériau.

La substitution dans le composé $YBaCuO$ peut se réaliser sur les différents sites des cations (Y , Ba , Cu) [61] mais seul la substitution en sites cuivre affecte significativement les propriétés supraconductrices puisque ce sont les plans CuO_2 qui sont le siège de la supraconductivité.

II-6-6- Substitution cationique

La substitution de Y^{3+} par Ca^{2+} permet un dopage en porteur de charge et conduit à une diminution de la stoechiométrie $y = (7-\delta)$ de l'oxygène. Cette diminution s'accompagne d'une réduction de la température critique de transition T_C et de l'orthorhombicité des échantillons.

II-7-L'effet des substitutions dans les cuprates

Substituer des atomes d'un cristal par des atomes étrangers est un outil très utilisé en physique des solides pour sonder les propriétés électroniques du composé pur. Ce que nous appelons ici impureté est un atome étranger de charge et/ou de spin différent de ceux des atomes de la matrice ou bien une lacune dans le cristal.

Les impuretés auxquelles nous nous intéressons dans les cuprates sont des atomes substitués en site Cu des plans CuO_2 . Leur présence modifie les propriétés électroniques locales des plans CuO_2 , de manière tout à fait différente de ce qui est observé dans les métaux conventionnels. Mais, c'est dans le régime sous-dopé que les anomalies sont les plus prononcées.

II-7-1-L'effet des substitutions sur la température critique T_C :

Dés les premières expériences sur l' $YBCO$, les substitutions en site Cu semblent pouvoir être classées en deux catégories [57] :

- Une première famille regroupe les substitutions au Fe , Co , Ga et Al qui se substituent en site des chaînes $Cu-O$ et réduisent faiblement la T_C ;

- Une seconde famille regroupe *Zn* et *Ni* qui se substituent en site des plans CuO_2 et réduisent fortement la T_c .

Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaîne *LSCO* et *BSCCO*, où tous les substituants se placent sur les plans et réduisent fortement la T_c . Ces expériences confirment le rôle essentiel des plans CuO_2 dans la supraconduction.

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. De plus, les anomalies observées par l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques constituent un autre outil pour révéler la spécificité des cuprates.

II-7-2- L'effet des substitutions sur la résistivité électrique :

Dans les cuprates, la présence d'impuretés non magnétiques substituées en site *Cu* des plans CuO_2 donne lieu à un terme de résistivité résiduelle $\rho_{rés}$ proportionnel au nombre de défauts, et indépendant de la température [62]. Cette valeur de $\rho_{rés}$ ne peut être évaluée dans la limite des températures nulles à cause de la supraconductivité, elle est déterminée juste au-dessus de T_c .

II-7-3- L'effet des substitutions sur la longueur de pénétration

Les impuretés ont aussi pour effet d'augmenter la longueur de pénétration supraconductrice. Sa dépendance en température évolue vers un comportement en T^2 , ce qui a longtemps masqué la dépendance linéaire en température caractéristique du paramètre d'ordre de symétrie d [63]. En présence d'un réseau de vortex, cette longueur décrit comment le champ magnétique diminue entre les vortex. Sa valeur est donc déterminante pour la distribution des champs dans le réseau de vortex [64].

Par ailleurs, cette longueur de pénétration augmente quand la concentration d'impuretés augmente. Plusieurs interprétations de cette observation ont été proposées. A première vue, cette augmentation de la longueur de pénétration traduit une diminution du libre parcours moyen des électrons, comme c'est le cas dans les supraconducteurs conventionnels. Mais la longueur de cohérence supraconductrice ξ_{supra} dans les cuprates, qui est d'environ 15Å , est de deux ordres de grandeur inférieure à celle des supraconducteurs conventionnels. Par conséquent, le libre parcours moyen des électrons dans l'état normal reste grand devant ξ_{supra} , et ce même en présence d'impuretés: les cuprates sont donc des supraconducteurs

Chapitre II Les propriétés physico-chimiques du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

“purs”. Ainsi, l’augmentation de λ ne peut s’expliquer uniquement par le caractère, de plus en plus, diffusif des électrons en présence d’impuretés, et on a $\lambda^2 = m^*c^2 / (4\pi n_s e^2)$ où m^* est la masse effective et n_s la densité des paires de Cooper.

Chapitre III

Elaboration et techniques expérimentales

III-1-Méthode d'élaboration : La réaction à l'état solide

Parmi les méthodes d'élaboration des supraconducteurs nous pouvons citer la pulvérisation cathodique à magnétron, à côté de la technique PLD (pulsed-laser deposition) pour le dépôt de couches minces supraconductrices. De même sont utilisées les méthodes de type sol-gel ou spray pyrolyse, donc de la chimie douce pour réaliser des échantillons polycristallins ou en couches minces. La réalisation d'échantillons monocristallins ou massifs exige la mise en œuvre de techniques de types métallurgie conventionnelle.

La méthode de la réaction à l'état solide est de loin la technique la plus utilisée pour la synthèse des supraconducteurs céramiques. Elle consiste à mélanger des poudres d'oxydes et de carbonates et à les faire réagir par traitement thermique, éventuellement en plusieurs étapes (calcination suivi d'un frittage), avec des broyages intermédiaires. Cette méthode présente l'avantage d'être simple et permet, moyennant quelques précautions élémentaires, un bon contrôle de la stoechiométrie des cations [65]. Elle donne par ailleurs d'excellents résultats pour certains supraconducteurs comme l'*YBCO*.

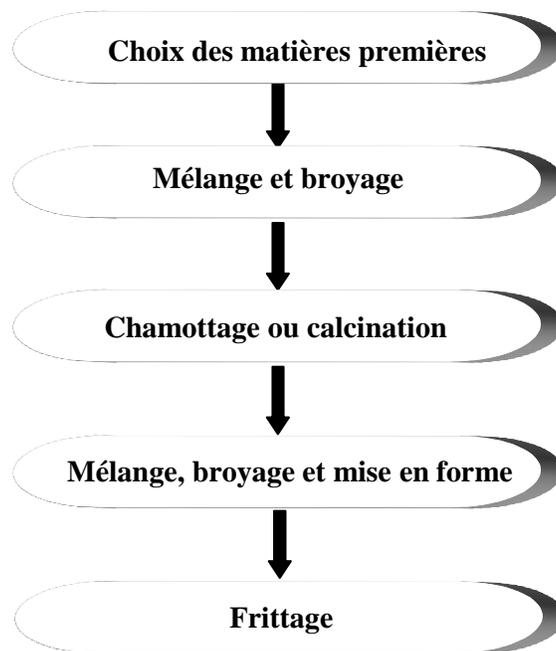


Fig.III.1 Principales étapes de la fabrication d'une céramique.

III-1-1-Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont ensuite pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation régissant la réaction à l'état solide [65].

III- 1-2- Calcination

La calcination correspond à la chauffe du matériau. Tout d'abord, il s'agit de décomposer tous les composants volatiles (comme les carbonates). Sans cette calcination, les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient avoir une influence défavorable sur la microstructure de la céramique. Par ailleurs la réaction entre les différents constituants se produit partiellement ou totalement pendant ce traitement [66].

III-1-3- Frittage

Le frittage est un processus céramique relativement complexe. Il s'agit d'une transformation qui conduit à la diminution de la surface spécifique, donc de l'énergie de surface par formation et évolution de joints au cours du traitement thermique effectué à une température inférieure à la température de fusion. Ainsi, l'interface solide-gaz autour des grains est remplacée partiellement par une interface solide-solide. Le frittage correspond donc à un transfert de matière qui se fait via une diffusion des atomes à l'état solide, il a trois effets [67] :

- La consolidation du matériau.
- La densification par diminution de la porosité.
- La croissance des grains.

III-2- Elaboration des échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)O_{7-\delta}$

III-2-1- Introduction

Le but de ce travail consiste essentiellement à élaborer des échantillons du système $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)O_{7-\delta}$ destinés à l'étude de l'effet de substitution du cobalt (Co) en site cuivre sur les propriétés structurales, microstructurales et de transports du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pur.

III-2-2- Diagramme de phase

Le diagramme de phase ternaire du système Y_2O_3 - BaO ($BaCO_3$)- CuO est représenté sur la **Fig.III.2**. Ce diagramme permet de connaître les conditions de stabilisation de la phase cherchée et montre la localisation des autres phases possibles [67].

Roth et al [68] ont été parmi les premiers à déterminer le diagramme de phase du système $BaO(BaCO_3)$ - $1/2Y_2O_3$ - CuO à $950^\circ C$, comme indiqué dans la référence citée en dessus. Pour le système binaire $1/2Y_2O_3$ - BaO , quatre phases ont été observées. Dans le système $1/2Y_2O_3$ - CuO , seule existe la phase $Y_2Cu_3O_5$. En ce qui concerne le système ternaire Y_2O_3 - $BaO(BaCO_3)$ - CuO , nous relevons la présence d'au moins deux oxydes : $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (1 : 2 : 3) et la phase impureté Y_2BaCuO_5 (2:1 :1) appelée « phase verte ». On sait par ailleurs que la phase $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ révèle une transition de phase dépendant de la teneur en oxygène [69,70]. La réaction à haute température de CO_2 avec $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ conduit à $BaCO_3$ et les oxydes de cuivres et d'Yttrium [71].

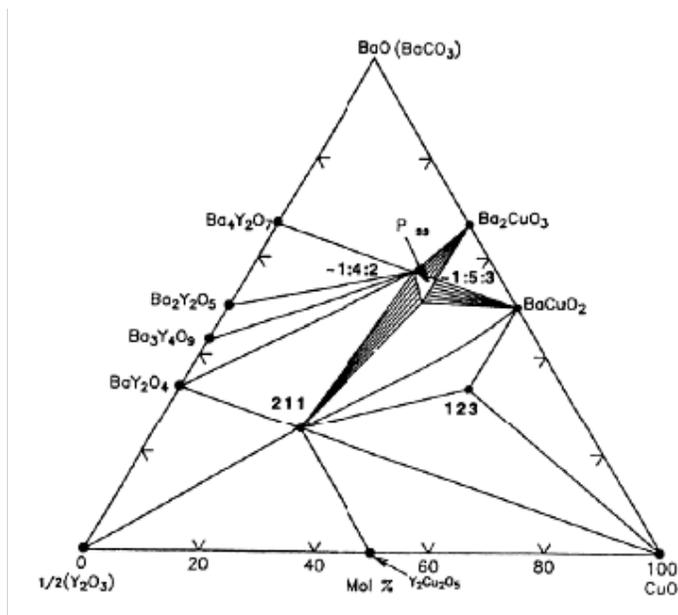
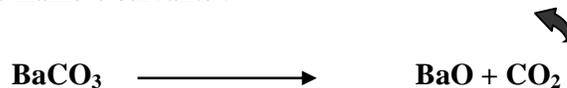


Fig.III.2 Diagramme de phase du système Y_2O_3 - BaO - CuO [67].

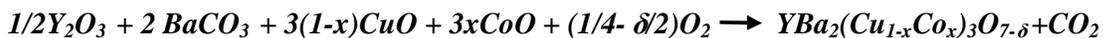
L'obtention de la phase $YBa_2Cu_3O_7$ à partir des composés Y_2O_3 , $BaCO_3$ et CuO , peut être expliquée de la manière suivante :



L'oxyde BaO obtenu permet de former avec Y_2O_3 et CuO les phases intermédiaires $BaCuO_2$ et $Y_2Cu_2O_5$; la combinaison de ces phases conduit à la formation de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

III-3- Procédure expérimentale

Tout d'abord, les oxydes (Y_2O_3 , CuO et CoO) et le carbonate ($BaCO_3$), sous forme de poudre, sont pesées selon la stœchiométrie du composé $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$, grâce à quoi les échantillons sont préparés suivant la réaction à l'état solide ci-dessous indiquée. Les concentrations atomiques de cobalt ont été fixées comme suit: $x = 0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.06 .



Donc, au final, nous aurons cinq mélanges, ces mélanges sont broyés manuellement dans un mortier en agate afin de les rendre plus homogènes et faciliter ainsi la réaction des poudres pendant le traitement thermique (calcination).

III-3-1- Calcination des poudres

La calcination est rendue nécessaire dans notre cas pour éliminer les carbonates du mélange avant le frittage (dégagement sous forme de CO_2).

Nos échantillons sous forme de poudres sont calcinés sous air dans des creusets en alumine (Al_2O_3). Le traitement thermique s'effectue par paliers de montée puis descente en température avec un plateau maximum à $950^\circ C$ pendant 24 heures avec une vitesse de chauffage de $2^\circ C/min$ et une vitesse de refroidissement de $1^\circ C/min$, comme indiqué sur le diagramme ci-dessous représenté (**Fig.III.3**) :

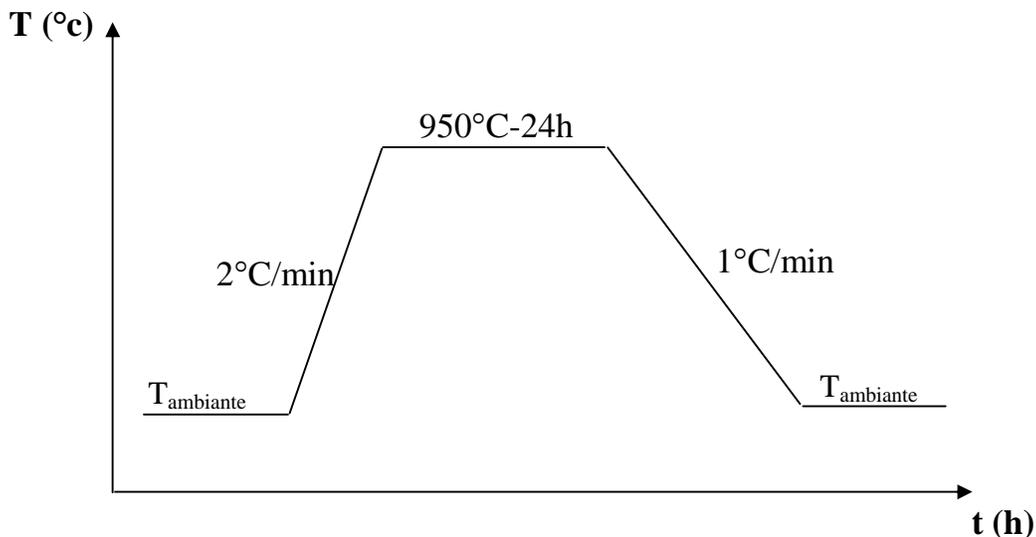


Fig.III.3 Cycle thermique de la calcination à l'air.

Sachant que la vitesse de densification augmente avec la taille des cristallites [67], un autre broyage supplémentaire des poudres est rendu nécessaire entre la calcination et le frittage.

III-3-2-Mise en forme

Cette étape a pour rôle de densifier et mettre sous forme de pastilles les échantillons. Elle est effectuée à l'aide d'une presse hydrostatique donnant des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur avec une pression de 2 tonnes/Cm².

III-3-3- Frittage des pastilles

Le frittage est nécessaire puisque dans les supraconducteurs la réduction des pores entre les grains, ce qui matériellement se traduit par la densification, joue un rôle important dans les propriétés de transport aussi comparable que rôle de la densité de courant critique J_C .

Le frittage est effectué sous air dans une température de 950°C pendant 24h avec des vitesses de chauffage égales à 2 et de refroidissement 1°C/min (**Fig. III.4**).

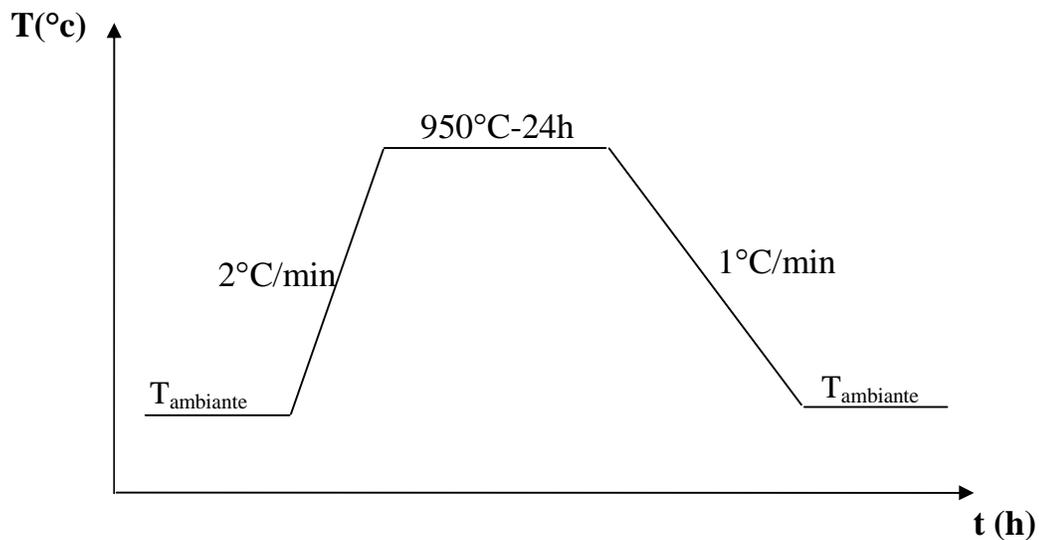


Fig.III.4 Cycle thermique du frittage à l'air.

Ci-dessous, nous avons essayé de résumer le protocole d'élaboration des échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ à travers un diagramme synoptique retraçant les différentes étapes de synthèse du matériau étudié (**Fig.III.5**).

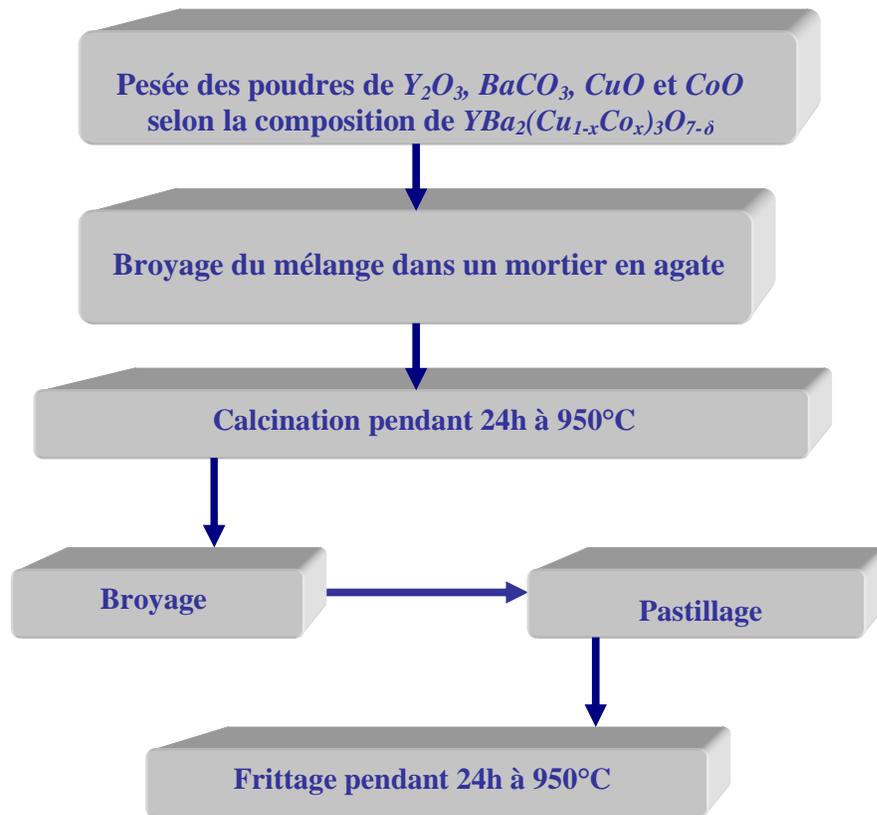


Fig.III.5 Etapes de synthèse de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-d}$

III-4-Techniques de caractérisation

La caractérisation de nos échantillons a été effectuée à l'aide de quatre techniques :

- la diffraction des rayons X (DRX)
- la microscope électronique à balayage (MEB)
- les mesures de résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$
- L'analyse thermique différentielle (ATD-ATG)

Avant d'exposer les résultats obtenus de chaque technique, nous allons essayer de présenter d'abord l'utilité de chaque technique, les conditions d'utilisation pour chaque une d'elles, ainsi que la description de l'appareillage considéré.

III-4-1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Largement utilisée pour analyser la croissance de films minces, les phases présentes dans des poudres ou les matériaux massifs, elle permet de déterminer les distances interatomiques. Les plans cristallins du matériau irradié par le rayonnement X sous un angle d'incidence θ vont diffracter suivant la loi de Bragg [72]:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Où d : est la distance inter-réticulaire

λ : représente la longueur d'onde du rayonnement X

θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion

Le diffractomètre utilisé est du type Siemens D8-Advance automatisé (**Fig.III.6**), dont le rayonnement X est la raie caractéristique K_α du cuivre. Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident, la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ où est placé un détecteur de rayons X qui permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat se présente sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée est enregistrée en fonction de la position angulaire. Le schéma de principe du montage est donné ci-dessous:

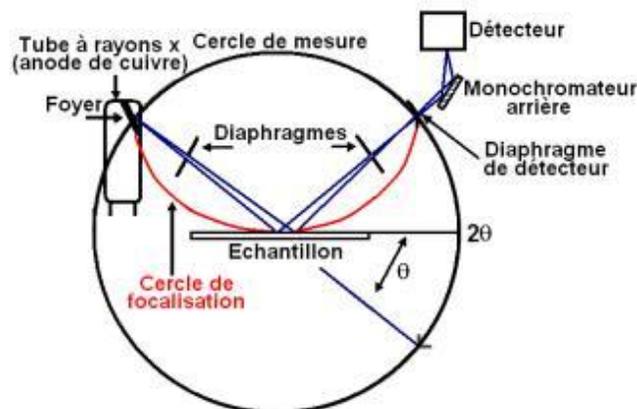


Fig.III.6 Schéma de principe du montage d'un diffractomètre

III-4-1-1 Identification des phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données (Fiches ASTM ou JCPDS). Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans ($h k l$) diffractants, les positions des raies de diffraction ou la distance inter-réticulaire et leur intensité.

III-4-1-2- Problèmes d'identification

Il y a lieu de signaler les problèmes qui peuvent venir perturber l'analyse des résultats : Le décalage des pics par rapport à la position théorique (de la signature) peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'information sur les caractéristiques physiques de l'échantillon. Ainsi, la hauteur de l'échantillon, les contraintes internes induisent des déformations de la maille cristalline, elles font décaler donc la position des pics, et peuvent entraîner aussi des modifications chimiques : les plus courantes sont en solution solide. Soit les atomes de la maille sont remplacés par des atomes étrangers, on parle alors de substitution (l'atome étranger est plus gros, on a une dilatation de la maille, s'il est plus petit, on a une contraction). La variation des hauteurs relatives des pics d'une même phase a trois origines : L'orientation préférentielle, la superposition des pics et la ressemblance entre les signatures de plusieurs phases. Si une phase est présente en petite quantité, les pics qu'elle génère dans le diffractogramme sont aussi très faibles.

III-4-1-3- L'utilisation du logiciel Celref

En comparant le diagramme de diffraction X, obtenu expérimentalement, au fichier ASTM, il est tout à fait possible d'indexer chaque famille de plans cristallins qui diffractent. Pour affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre de poudre, nous avons utilisé le logiciel **CELREF** dont le programme permet de choisir automatiquement les raies et les indices de Miller correspondant. Il est capable, entre autre, de traiter un certain nombre de formats d'entrée: Philips, Brücker, Rietveld, PCI, etc. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de

barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et, éventuellement, le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement 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 [73].

III-4-2- Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

III-4-2-1- Introduction

Les propriétés d'un matériau solide dépendent beaucoup de sa microstructure (surface, tailles des grains, défauts, etc..). Ce dernier peut être observée à l'aide du microscope électronique à balayage (M.E.B), grâce aux informations fournies sous formes d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

III-4-2-2- Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie rectangulairement point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran.

III-4-2-3- Interaction électron-matière

Sous l'incidence d'un faisceau électronique sur un échantillon, différents rayonnements électromagnétiques et particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés...) sont émis par l'échantillon. L'information reçue des électrons secondaires rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'étude des émissions X permet l'analyse chimique de l'échantillon.

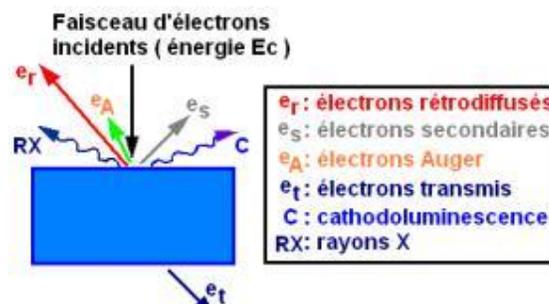


Fig.III.7 Interaction électron-matière.

La **Fig.III.7** représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière. Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive, si la surface de l'échantillon à analyser est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice, alors il est nécessaire de la métalliser en la recouvrant d'un film conducteur très fin d'épaisseur, par exemple, 30nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de marque Philips XL30 avec un voltage d'accélération variant de 25 à 30KV et un agrandissement de l'ordre de 1400 à 4000 fois. Pour une meilleure résolution, nous avons utilisé un tilt de 0°

III-4-3-La résistivité électrique en fonction de la température

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température permettent de déduire un paramètre important des matériaux supraconducteurs : la température critique qui caractérise la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. La technique la plus utilisée est celle des quatre points ou quatre fils : deux fils pour le courant qui traverse l'échantillon et deux fils pour la mesure de la tension entre deux points sur le parcours du courant [74].

III-4-3-1-Réalisations des contacts

La préparation des échantillons pour la mesure de la résistivité nécessite d'effectuer les étapes suivantes :

- Découper l'échantillon sous forme de parallélépipède.
- Préparer les quatre pistes fines, deux sur la surface supérieure et deux sur les côtes.
- Déposer de la laque d'argent sur les quatre pistes.
- Recuire thermiquement l'échantillons (chauffage à 500°C pendant une demi heure) afin de permettre à la laque d'argent de diffuser en surface.
- Coller (avec la laque d'argent) les quatre fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

La résistivité électrique est calculée par la relation suivante :

$$r = R * \frac{S}{l} \quad \text{avec} \quad R = \frac{V}{I}$$

où I est l'intensité du courant électrique qui traverse l'échantillon de section S , V est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de l (la distance entre les deux pistes de la surface de l'échantillon) et R est la résistance de l'échantillon (**Fig.III.8**).

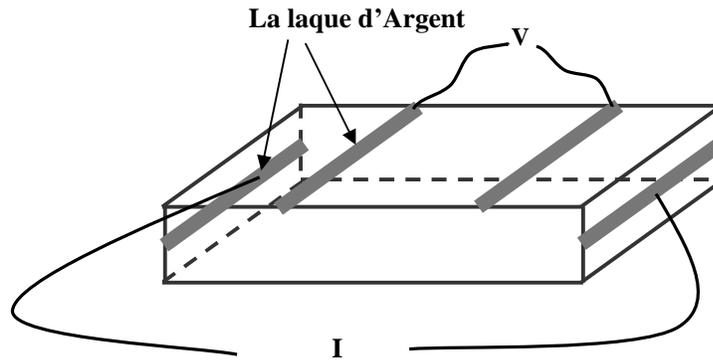


Fig.III.8 Représentation schématique de la mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

III-4-3-2- Dispositif et conditions de travail

On a utilisé un dispositif qui fonctionne jusqu'à l'azote liquide (77K). La température est déduite en utilisant une résistance de platine alimentée par un courant de 10 mA. La résistance de platine et l'échantillon sont fixés à l'extrémité d'une tige en position verticale au-dessus de l'azote liquide. Un mouvement de translation de la tige, assuré par un moteur électronique dont la vitesse est contrôlée, permet de faire des montés et des descendes. Ceci permet ainsi de faire varier la température et de la maintenir jusqu'à sa stabilisation à une valeur donnée.

L'échantillon est alimenté à son tour par un courant constant de l'ordre du milliampère et de fréquence 18HZ à l'aide d'une source de courant alternatif. La mesure de la tension aux bornes de l'échantillon traversé par le courant, permet d'aller jusqu'à l'ordre du nV.

III-4-4-Analyse thermique

III-4-4-1-Analyse thermique différentielle

Le dispositif de l'analyse thermique différentielle comporte essentiellement

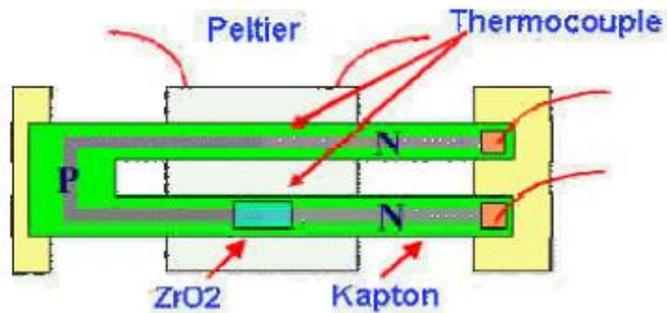


Fig.III.9 Thermocouple d'un analyseur thermique différentiel.

- § Un four programmable avec deux creusets : le premier R pour y mettre l'échantillon et le second S pour y mettre l'étalon.

Un thermocouple différentiel (**Fig.III.9**) pour mesurer la différence de température correspondant à l'échantillon et au témoin respectivement:

- § Un thermocouple pour mesurer la température du four.
- § Un amplificateur du signal ATD.
- § Un enregistreur.

Le thermocouple différentiel qui permet de mesurer $\Delta T = T_e - T_s$ est formé par deux thermocouples simples montés en opposition. La liaison entre S et R est réalisée par un fil de platine et les deux autres branches du couple par un fil de platine rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température, aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du thermocouple, le signal ATD correspondant sera donc nul. Par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température sera différente de celle de l'étalon. Ce gradient de température fait apparaître une force électromotrice dont on peut mesurer la valeur aux bornes du couple différentiel.

Les extrémités du couple différentiel sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement, après amplification des tensions, la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon et l'étalon en fonction de la température. Dans le cas de plusieurs types de transformation ; la température de l'échantillon demeure constante au cours de la transformation (transformation de phase, transformation allotropique...). L'écart $T_e - T_s$ sera donc négatif ce qui se traduit par un pic orienté vers le bas du thermogramme. Si, à

l'inverse, l'échantillon est le siège d'une réaction chimique (par exemple) exothermique sa température va augmenter plus vite que celle de l'étalon. L'écart $\Delta T = T_e - T_s$ sera alors positif, ce qui donne lieu à un pic orienté vers le haut du thermogramme [75].

III-4-4-2-Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil Setaram TGA 92-12 dont la sensibilité optimale de la balance est de $\pm 0.25 \text{ mg}$ par point de mesure. Les masses d'échantillons utilisés varient généralement de 20 à 40 mg. Les mesures ont été effectuées essentiellement sous oxygène après dégazage de la nacelle de platine vide dans l'enceinte sous argon U à 1000°C. La vitesse de chauffage est le plus souvent de 5°/min, variant de la température ambiante à 1000°C au maximum. Le refroidissement s'effectue par ventilation du four. L'ensemble est relié à un micro-ordinateur dont le progiciel assure l'acquisition et le et le traitement de données.

L'appareil permet ainsi de déterminer les températures de changement de phases et de pertes de masse des divers composés.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux de notre travail obtenus par différentes techniques de caractérisation, en l'occurrence, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique (ATD-ATG), et les mesures de résistivité électrique en fonction de la température effectuées sur les échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$. Nous essayerons au terme de cette dernière partie de discuter la pertinence de ces résultats en nous référant à la bibliographie en vigueur.

IV-1-Analyse par diffraction X (DRX) de $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$

Il s'agit avant tout de rappeler que le but essentiel de cette technique d'analyse est :

- d'identifier les différentes phases et déterminer leur structure cristalline;
- de mettre en évidence l'effet d'ajout de dopant (cobalt) sur la présence des phases parasites ;
- de suivre l'évolution des paramètres de maille

IV-1-1- Spectre de diffraction X de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Echantillon de référence)

Le diagramme de diffraction X de cette phase, après calcination et frittage, est représenté sur la **Fig.IV.1**. L'examen de ce spectre de diffraction fait apparaître, en accord avec les courbes ATD-ATG, que pratiquement toutes les poudres ($BaCO_3$, CuO et Y_2O_3) ont été entièrement calcinées à 950°C (pour un maintien de 24h). Cette température et ce temps de maintien assurent la décomposition totale de $BaCO_3$. La comparaison des angles de diffraction (2θ) obtenus et ceux figurant sur le fichier JCPDS (1997) [40-0159] pour le même composé, montre que presque tous les pics observés sur le spectre enregistré appartiennent à la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ notamment les pics caractéristiques à $2\theta=32.88$ (103) et 33.28 (110), avec cependant, un léger décalage que l'on peut probablement attribuer à la hauteur de l'échantillon dont la surface doit se trouver à un niveau précis. Si cette surface se trouve au-dessus ou en-dessous de ce niveau (surface de référence), les pics seront décalés d'une valeur $\Delta(2\theta)$ par rapport à leur position attendue. Cet écart varie en fonction de l'angle de déviation lui-même. Par ailleurs, ce décalage peut être dû aussi aux contraintes internes de l'échantillon ou à l'absence de la phase parasite $BaCuO_2$ (Y-011).

Le composé ainsi obtenu est de structure orthorhombique. La phase Y-123, préparée par réaction à l'état solide, présente toujours une structure polycristalline après frittage, ce qui signifie que les grains n'ont pas d'orientation préférentielle. Ceci sera confirmé par l'observation micrographique (MEB) comme on le verra plus tard.

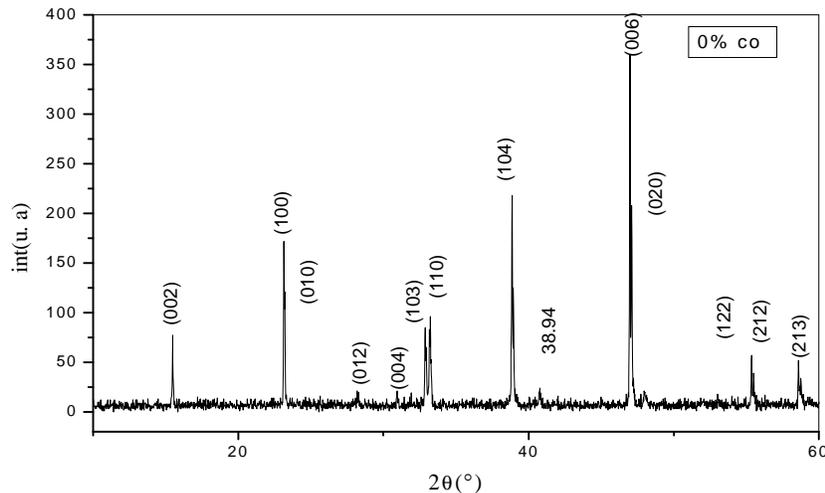


Fig.IV.1 Spectre DRX de l'échantillon Y-123 sans cobalt.

IV-1-2-Indexation des spectres X pour la phase non dopée

L'indexation des raies hkl a été réalisée à l'aide du logiciel CELREF. Après avoir introduit les angles 2θ correspondant à chaque raie (obtenus à partir du dépouillement du spectre de diffraction X), les paramètres de maille, la structure et le groupe d'espace, le programme va nous donner automatiquement les valeurs hkl correspondant aux pics introduits, leur position angulaire respective (calculé par le programme). Le **Tableau.IV.1** donne les résultats obtenus, à l'aide de ce logiciel, pour l'échantillon non dopé au cobalt ($x=0$), utilisé comme modèle de calcul pour le reste des échantillons dopés, où a , b et c sont les valeurs des paramètres calculés et $diff$ (à droite du tableau) représente la différence entre les angles observés et les angles calculés. Les résultats de l'indexation relative à la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ montre que le pic (006) est le plus intense. Cela veut dire que les grains s'orientent suivant une direction préférentielle, ce qui donne lieu à une texturation plus importante suivant la direction (001) .

	Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
	0.000	1.54180	3.8258	3.9085	11.5222	90.00	90.00	90.00	172.29
	0.0000	0.00000	0.0168	0.0165	0.1117	0.000	0.000	0.000	1.971
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs- shift	2Th(Calc)	diff.			
0	0	2	15.4919	15.4919	15.3798	0.1121			
1	0	0	23.1729	23.1729	23.2496	-0.0767			
1	0	2	28.2479	28.2479	27.9957	0.2522			
1	1	0	32.9120	32.9120	32.7550	0.1570			
1	1	1	33.2290	33.2290	33.6913	-0.4623			
1	0	4	38.8916	38.8916	39.1451	-0.2535			
0	2	1	47.0322	47.0322	47.1692	-0.1370			
1	2	2	55.3736	55.3736	55.1261	0.2475			
2	1	2	55.5472	55.5472	55.8360	-0.2888			
2	1	3	59.2428	59.2428	58.8822	0.3606			
2	2	1	69.2084	69.2084	69.2057	0.0027			

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 0.2911$$

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/\text{Nref} : 0.2483$$

Tableau.IV. 1 indexation des raies de réflexion

IV-1-3-Spectre de diffraction X de la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$

Les spectres de diffraction X des phases $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ où $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.06 , sont représentés sur les **Fig.IV-2**, **Fig.IV-3**, **Fig.IV-4**, **Fig.IV-5** et **Fig.IV-6**, respectivement. Tous les spectres contiennent pratiquement les mêmes pics que ceux de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0$), mais avec des intensités plus faibles et des angles de diffraction plus ou moins décalés, et aussi l'apparition de la phase parasite $BaCuO_2$ ($Y-011$) pour une teneur en cobalt correspondants à $x = 0.04$, et pour une angle $2\theta = 29.5^\circ$ et qui disparaît sitôt pour $x=0.06$.

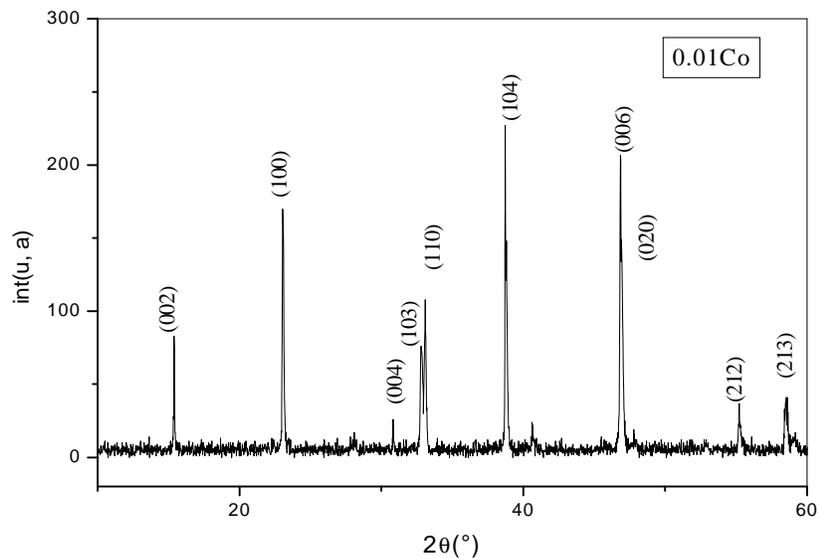


Fig.IV.2 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au cobalt avec $x = 0.01$.

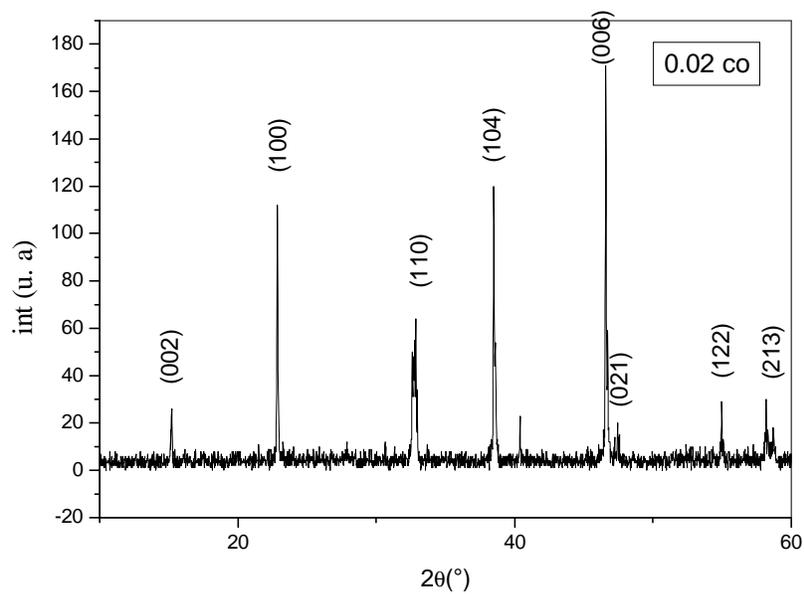


Fig.IV.3 Spectre DRX de l'échantillon Y123 dopé au cobalt avec $x = 0.02$.

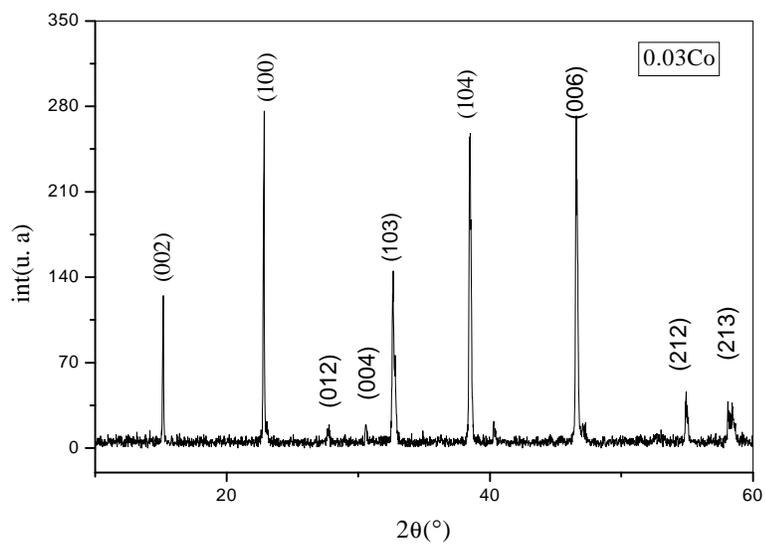


Fig. IV.4 Spectre DRX de l'échantillon *Y123* dopé au cobalt avec $x = 0.03$.

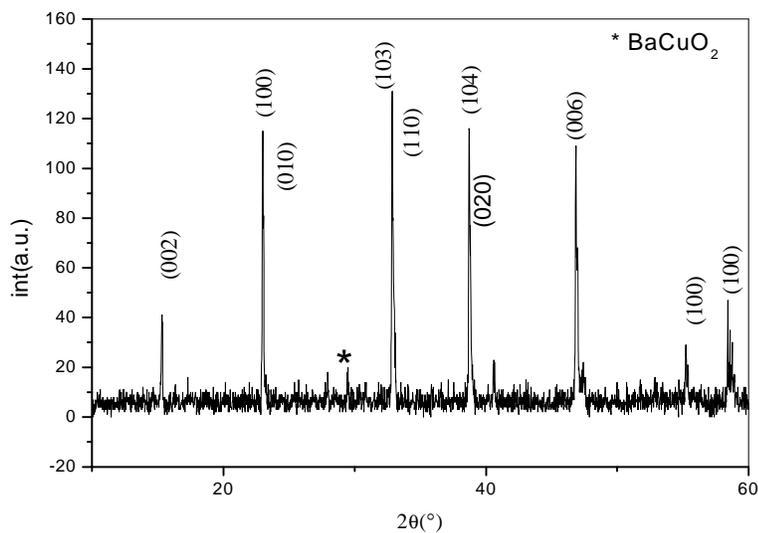


Fig.IV.5 Spectre DRX de l'échantillon *Y123* dopé au cobalt avec $x = 0.04$.

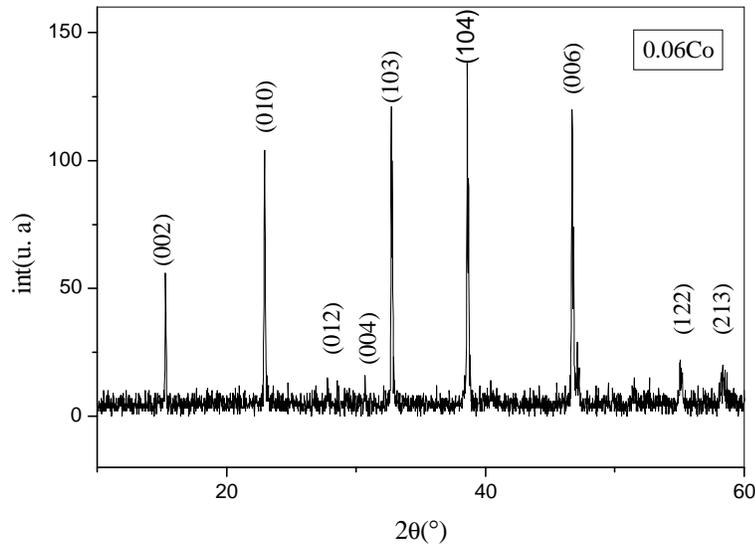


Fig.IV.6 Spectre DRX de l'échantillon *Y123* dopé au cobalt avec $x = 0.06$.

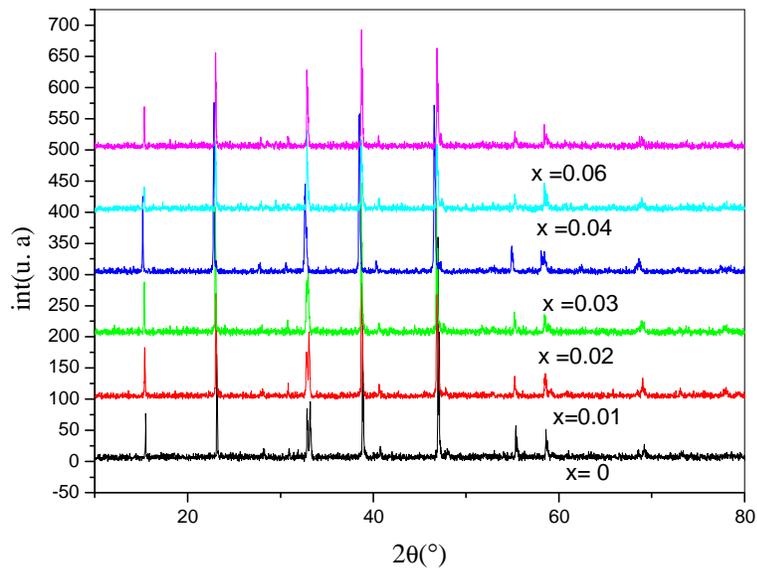


Fig.IV.7 Superposition des spectres DRX des échantillons dopés au cobalt avec $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.06 .

Dans le souci d'une meilleure compréhension des différents phénomènes mis en jeu lors des opérations de calcination, de mise en forme et de frittage afin d'aboutir à phase supraconductrice qui se révèle à travers l'examen et le dépouillement des spectres de diffraction X, nous avons jugé opportun de regrouper les courbes exposées ci-dessus afin d'en tirer le meilleur parti.

La **Fig.IV.7** représente la superposition des six spectres correspondant à $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.06 . En comparant ces spectres, on remarque que l'introduction du cobalt fait diminuer les intensités des pics principaux de la phase $Y123$ dopée par rapport à ceux de la phase sans cobalt et conduit à un décalage angulaire vers les grands angles. Les spectres des échantillons dopés révèlent l'absence des pics de CoO et des composés associés au cobalt. Par conséquent, on peut conclure que CoO a entièrement été incorporé dans la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-d}$.

IV-1-4-Affinement des paramètres de maille

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé à l'aide du logiciel CELREF. De la même façon que l'indexation des raies, après avoir introduit les angles 2θ correspondant à chaque raie (obtenus à partir de dépouillement du spectre de diffraction X), les paramètres de maille, la structure et le groupe d'espace donnés par les fiches ASTM pour le composé de référence, le programme va nous donner automatiquement les valeurs hkl correspondant aux pics introduits, de même leur position angulaire respective (calculé par le programme). L'affinement des paramètres de maille de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est obtenu en faisant l'hypothèse que la structure appartient est de type orthorhombique avec les paramètres de départ suivant: $a = 3.8069\text{Å}$, $b = 3.8826\text{Å}$ et $c = 11.6805\text{Å}$. Le **Tableau. IV.2** illustre La variation des paramètres de maille des échantillons, ainsi que le volume de leur maille. On remarque ainsi que les paramètres b et c diminuent progressivement avec l'augmentation en cobalt, alors que a augmente, et ceci en comparaison avec les paramètres de la phase sans cobalt. Les résultats obtenus pour b et c sont en bon accord avec les travaux publiés par un certain nombre d'auteur [76,77]. Cependant, ces mêmes auteurs ont trouvé que le paramètre a augmente. Autrement, on peut attribuer cette diminution de c , en partie, à un effet de taille car le rayon ionique du cobalt est plus petit que celui de cuivre. Ceci conduit nécessairement à une transformation d'une structure orthorhombique en une structure tétragonale. En fait, nos

résultats loin de cette conclusion puisque notre structure reste orthorhombique, et ce quelque soit la teneur en carbone.

Taux de zinc (x)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	3.8069	3.8826	11.6805
0.01	3.8035	3.8780	11.6792
0.02	3.8214	3.8877	11.6804
0.03	3.8401	3.8715	11.7015
0.04	3.8414	3.8752	11.6799
0.06	3.8497	3.8722	11.6701

Tableau. IV.2 Paramètres de maille a , b et c , des échantillons dopés Co pour $x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.06

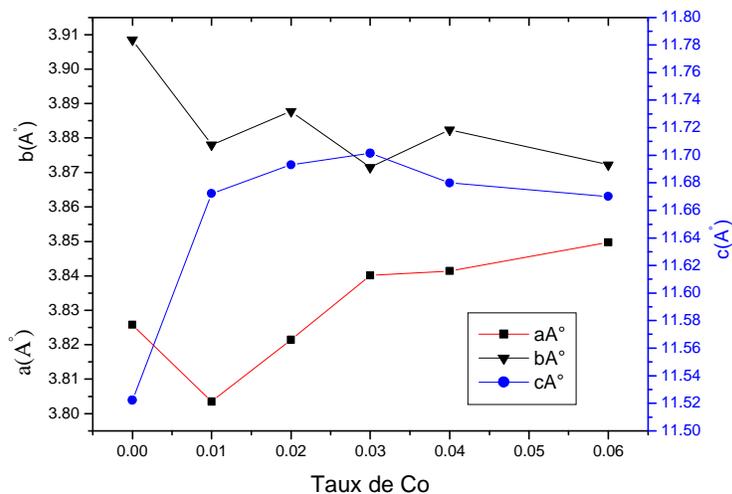


Fig. IV.8 Variations des paramètres de maille a , b et c en fonction du taux x de cobalt.

Afin de confirmer qu'il n'y a aucune transition de phase lors de l'adjonction du cobalt, nous avons calculé le degré d'orthorhombicité en fonction du taux de cobalt (x), selon

la relation $(b-a)/(b+a)$ [111] (**Tableau. IV.3**). La variation de $(b-a)/(b+a)$ en fonction du taux de dopage est représentée sur la **Fig.IV.9**.

Taux de Co	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
$(b-a)/(b+a)$	0.0098	0.0096	0.0086	0.0040	0.0043	0.029

Tableau.IV.3 Degré d'orthorhombicité $(b-a)/(b+a)$ du composé *Y123* en fonction du taux de dopage en cobalt.

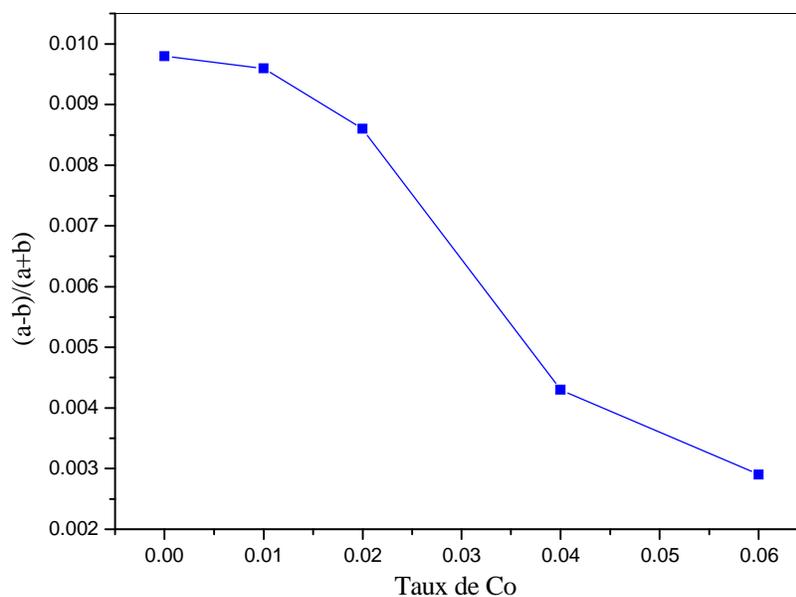


Fig.IV.9 Variation du degré d'orthorhombicité en fonction du taux x de cobalt.

D'après cette figure, on peut remarquer que la transition structurale orthorhombique-tétraгонаle n'a pas lieu et que le degré d'orthorhombicité est légèrement dépendant de la teneur x du cobalt. Cette faible variation, de l'ordre de 10^{-3} , est dans un accord tout à fait raisonnable avec la littérature [76]. On peut donc conclure que l'introduction du cobalt, pour le cas présent, n'affecte en rien l'orthorhombicité de la phase supraconductrice *Y123* et que le composé reste supraconducteur pour cette concentration de Co, même si la température critique de transition soit beaucoup plus basse.

IV-1-5-Déplacement de raies

Afin d'estimer, avec exactitude, la position angulaire des raies relatives aux échantillons dopés et leur déplacement par rapport à la position des raies de l'échantillon non dopé, nous avons utilisé le logiciel Origin 6.0 en complément des résultats obtenus par le dépouillement des spectres X décrits précédemment. De même, sera permis, grâce à ce programme la détermination de l'intensité des raies.

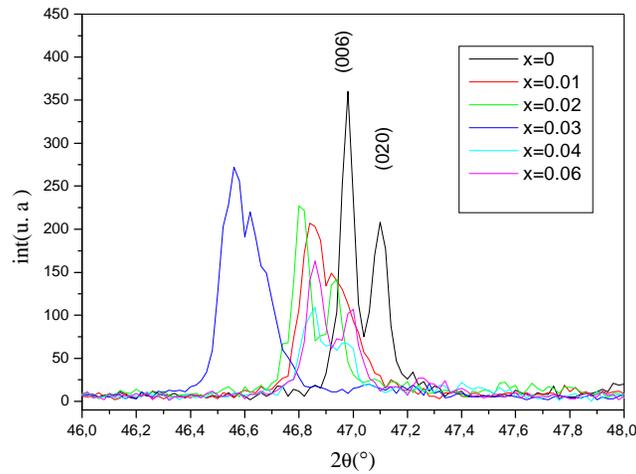


Fig.IV.10 Déplacement des raies (006) et (020)

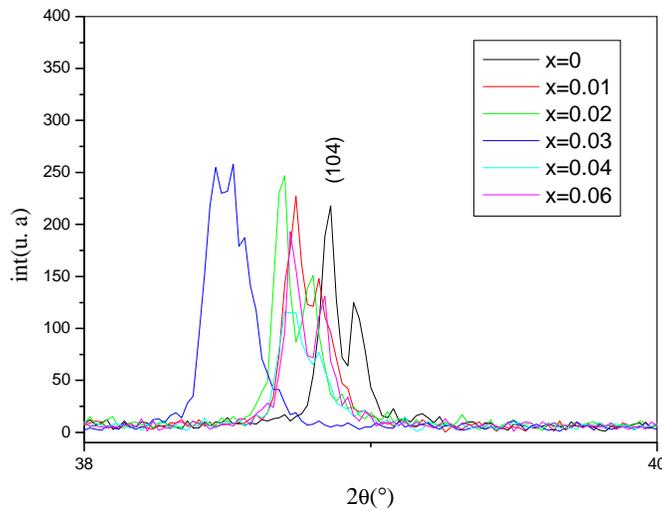


Fig.IV.11 Déplacement de la raie (104)

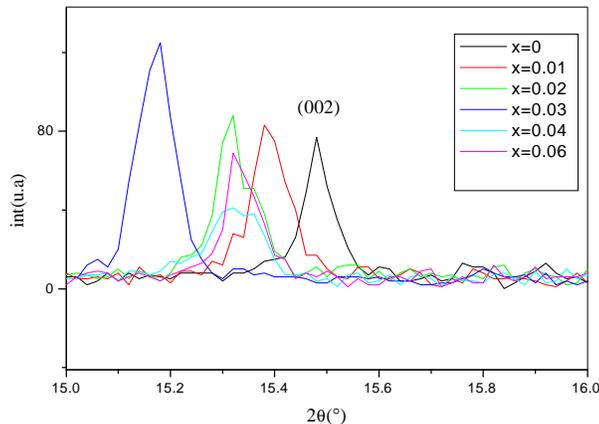


Fig.IV.12 Déplacement de la raie (002)

Les **Fig.IV.10** et **Fig.IV.12** (Ci-dessous) montrent le déplacement angulaire des raies (020), (002) et (006) en fonction de la teneur en cobalt. On peut ainsi observer les changements de position angulaire, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chacun des pics en fonction du taux de dopage. D'une manière générale, les pics sont du côté des faibles angles, c'est à dire à gauche des pics de la phase non dopé. Donc, il y a un déplacement angulaire systématique de toutes les raies. En ce qui concerne l'intensité des pics, nous avons noté que la raie (006) a l'intensité la plus basse pour $x = 0.04$. L'effet le plus important sur l'intensité est particulièrement notable pour les raies (006) et (002), où l'augmentation de la teneur en cobalt s'accompagne de la diminution de l'intensité.

Même chose pour la **Fig.IV.11**, on observe les changements de position angulaire vers les faibles angles, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chacun des pics en fonction du taux de dopage pour la raie (104) est diminué.

IV-2-Analyse thermique différence (l'A.T.D) et thermogravimétrie (ATG)

Des essais d'analyses thermiques, ont été effectués sur un mélange de poudres des produits de départ à l'air. Le but visé est d'observer les transformations chimiques et de phases possibles qui peuvent se produire dans un large domaine de températures. Ceci est rendu possible grâce aux variations de température associées aux transformations endothermiques ou exothermiques d'un échantillon.

La **Fig.IV.13** représente la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) avec une vitesse de chauffage de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans un mélange de poudres de départ (Y_2O_3 , BaCO_3 et CuO). On remarque la présence de deux pics endothermiques. Le premier pic qui apparaît à 810°C est attribué à la décomposition du carbonate de baryum (BaCO_3). Le deuxième pic qui se manifeste à 895°C témoigne du début de la formation de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$.

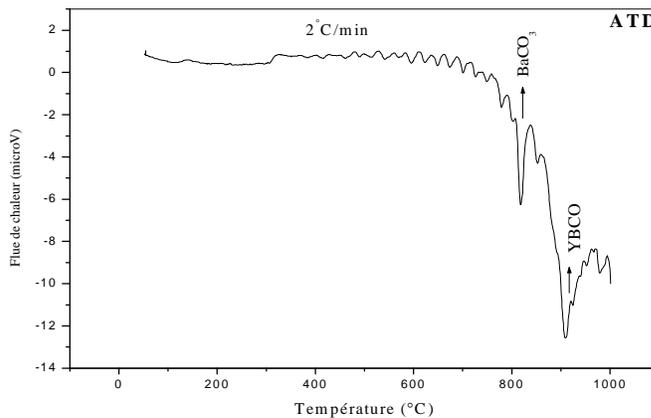


Fig. IV.13 Courbe ATD de la phase Y-123 pure.

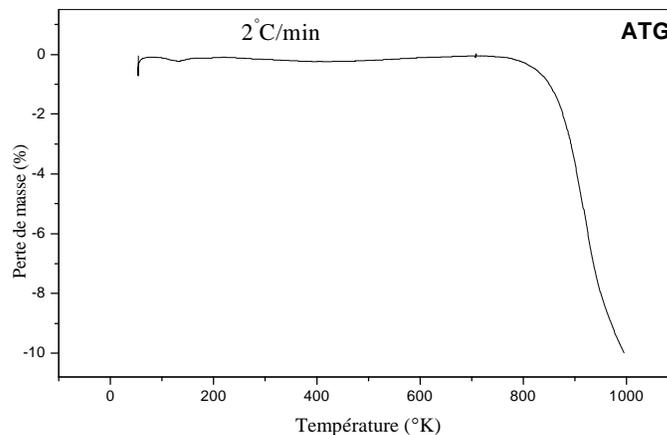


Fig. IV.14 Courbe thermogravimétrique (ATG) de la phase Y-123 pure

Sur la **Fig.IV.14** est représentée la courbe de variation de masse en fonction de la température (*ATG*) du mélange précédent. Cette courbe permet de distinguer deux intervalles distincts. La partie relative à l'intervalle allant de la température ambiante jusqu'à 810°C montre que la perte de masse est presque nulle. Le deuxième intervalle allant de 810 à 1000°C est révéle une forte perte de masse, due à la décomposition du carbonates de baryum ($BaCO_3$). L'examen des courbes sur les **Fig.IV.13** et **Fig.IV.14** permet de remarquer d'une part, que le début de perte masse coïncide bien avec le pic endothermique correspondant à la décomposition de $BaCO_3$ (810°C), et d'autre part, que le second pic (895°C) correspondant au début de formation de la formation de la phase $YBaCuO$ coïncide quant à lui, avec la décomposition totale de $BaCO_3$. Ce qui est en accord parfait avec le diagramme de phase ternaire rapporté au chapitre III et l'équation de la réaction à l'état solide citée au même chapitre (page50).

Une deuxième série d'échantillon du même mélange de poudre auquel a été incorporé du *Co* sous forme de l'oxyde CoO , a été réalisé avec des concentration de 2 et 4% at. La **Fig.IV.15** regroupe les courbes A.T.D relatives aux compositions $x=0, 0.02$ et 0.06 . Il ressort ainsi de la comparaison des courbes superposées que globalement le pic endothermique correspondant à la décomposition de $BaCO_3$ est situé à la même position (écart de 2 à 3°C part rapport l'échantillon non dopé), et ce quelque soit la teneur du *Co* ajouté. Quant au deuxième pic correspondant au début de la phase *Y-123*, il semblerait que l'addition du cobalt

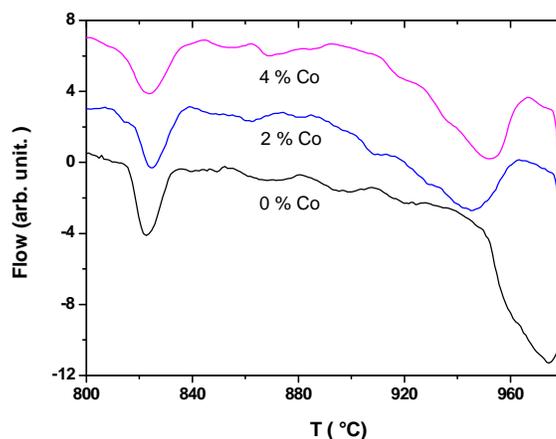


Fig.IV.15 Courbe ATD obtenue à partir de l'échantillon non dopé et dopé avec $x=0.02, 0.04$ *Co*.

favorise la formation de la phase d'une façon plus précoce. En effet, un déplacement d'environ 30 C° est observé pour l'échantillon correspondant à $x = 0,02$ de *Co*, et 24 C° pour l'échantillon avec $x = 0,04$ *Co*.

Une étude précédente, réalisée à l'aide de la technique *ATD* sous atmosphère d'oxygène sur une céramique supraconductrice *YBCO* [78] a montré que l'élévation de la pression d'oxygène fait augmenter la température de fusion de la phase *Y-123*, que de faibles pics précédant le pic principal, incongruent à la fusion, sont associés aux impuretés présentes dans l'échantillon. De plus, pour une pression d'oxygène égale à 1bar, la décomposition de *Y-123* a eu lieu à 1028°C. pour notre cas, l'analyse *ATD* ne fait pas apparaître de pics à des températures inférieures à la température de fusion mais, par contre, l'analyse *ATD* met clairement en évidence une perte de masse, supposée liée une déshydratation, qui est tout de même associée à une impureté.

Enfin, de ces analyses il ressort que, la vitesse de balayage thermique et l'atmosphère de gaz utilisé jouent un rôle important sur le comportement thermodynamique de la phase *Y-123* (formation, décomposition, transformation structurale).

IV-3-Observations au M.E.B des phases $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$

La **Fig.IV.16** représente la micrographie de l'échantillon de référence, réalisée par microscopie électronique à balayage (M.E.B), relative à l'*YBCO* pur, formé sous une pression de 75 MPa et frittée à 950°C pendant 24h. L'examen de cette micrographie révèle une matrice granulaire d'aspect relativement poreux. Les grains observés sont de formes variées, mais majoritairement aplatis et en bâtonnets. Ces bâtonnets ont une taille variant entre 20 et 25 µm, alors que les grains aplatis ont une dimension qui se situe entre 15 et 25 µm. La distribution des grains est aléatoire et leurs jointures sont continues. Nous remarquons également la présence de petits grains sous forme de taches brillantes, et répartis d'une façon homogène à travers la matrice.

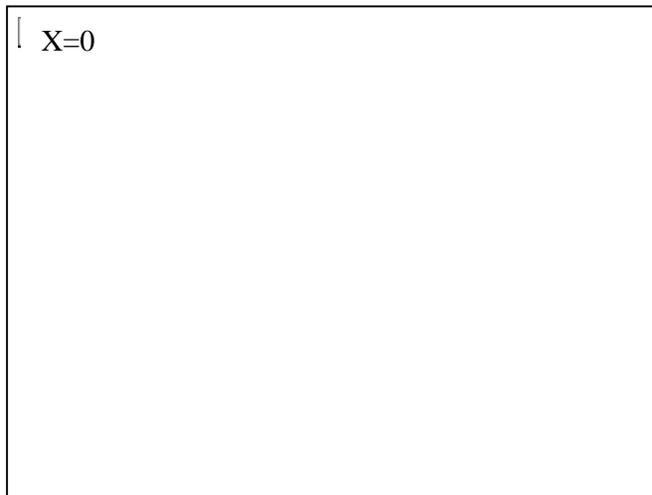


Fig.IV.16 Micrographie MEB de la pastille de référence YBCO

La micrographie MEB de l'échantillon *YBCO* dopé au cobalt, avec une concentration atomique $x = 0.01$ et préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon non dopé (**Fig.IV.17**) montre que, l'incorporation du cobalt conduit à un changement de la taille et de la forme des grains qui semblent être mieux interconnectés. Elle révèle non pas la diminution de la porosité, mais plutôt une nette localisation de cette dernière. Enfin, la taille des grains est estimée de l'ordre de 8 à 25 µm.

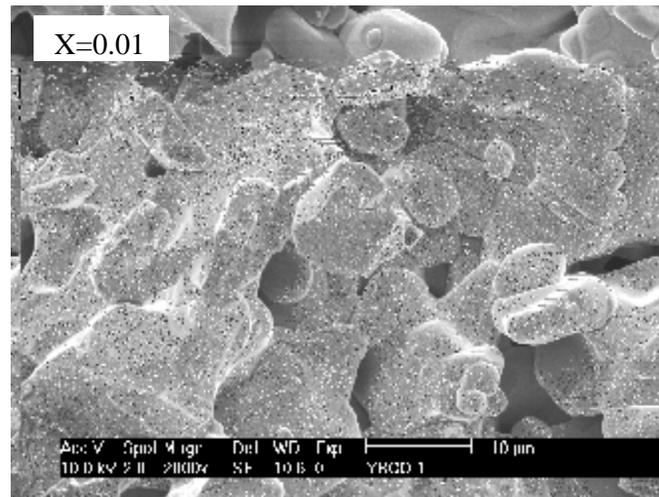


Fig.IV.17 Micrographie de $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ avec $x = 0.01$.

Par contre l'échantillon $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ avec $x=0.02$ de cobalt que montre la **Fig.IV.18** représente la micrographie MEB de la microstructure de notre composé. On constate ainsi une nette diminution des pores, donc une amélioration relative de la densification avec l'augmentation de la taille des grains pour cette teneur de cobalt. Il est à remarquer également l'apparition de petits grains en forme arrondie, mais qui pourraient éventuellement être des grains en bâtonnets perpendiculaires à la surface, dont la taille est de l'ordre de 2 à 5 µm;

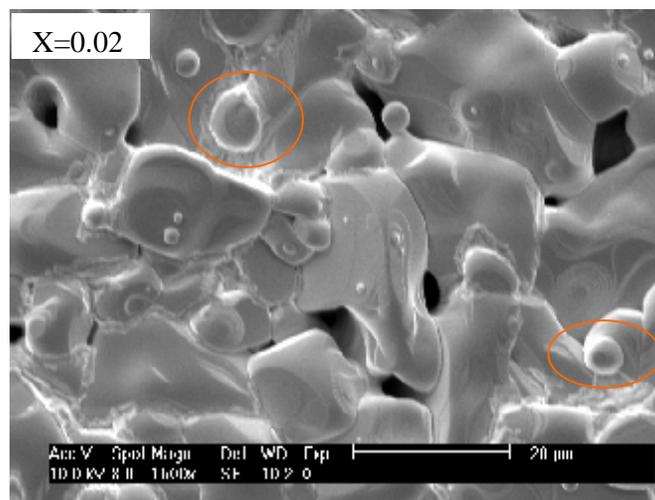


Fig.IV.18 Micrographie de l'échantillon $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ avec $x = 0.02$.

Pour une fraction atomique de cobalt de 3%, l'observation micrographique de la surface de notre échantillon (**Fig.IV.19**) montre une tendance vers la migration des petits grains pour combler la porosité et ou se placer carrément aux joints de grain.

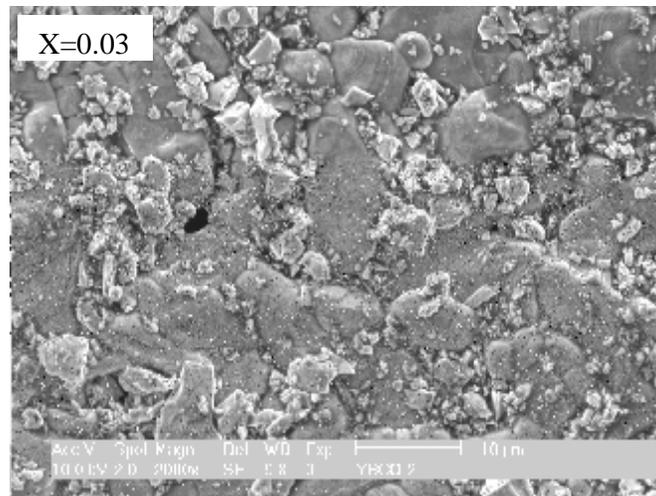


Fig.IV.19 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.03$.

Comme on peut le voir sur la **Fig.IV.20**, l'échantillon dopé au cobalt avec $x = 0.04$, nous pouvons remarquer, compte tenu des résultats obtenus par diffraction X, l'apparition probable des grains supposés être la phase parasite $BaCuO_2$ ($Y-011$). Ceci s'accompagne d'une diminution notable des pores, et donc une amélioration nette de la densification, avec un grossissement de la taille grains.

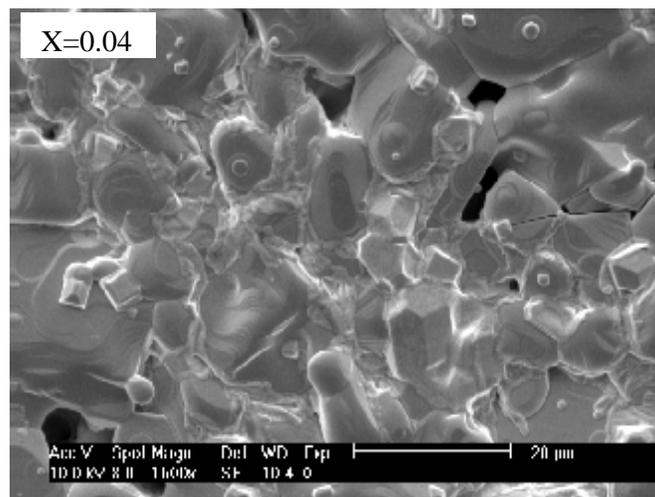


Fig IV.20 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.04$.

La dernière micrographie MEB de l'échantillon $YBaCuO$ pour une composition de 6%at Co, nous montre un évident grossissement du grains accompagné de l'effacement remarquable des joints de grains et la présence des petits grains observés auparavant(**Fig.IV.21**).

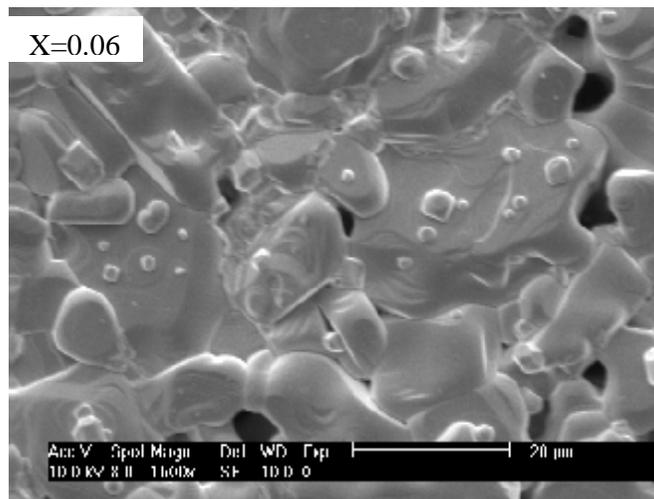


Fig.IV.21 Micrographie de l'échantillon dopé avec $x = 0.06$.

Finalement, il ressort des observations micrographiques précédentes que, l'incorporation du cobalt dans la phase supraconductrice $YBCO$ modifie considérablement la microstructure du composé $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_{3O_{7-\delta}}$. En effet, l'augmentation de teneur de cobalt favorise la diminution progressive des pores. Pour une concentration supérieure à 5% de cobalt, on note la disparition presque totale de la porosité, avec cependant la persistance de quelques rares poches poreuses renferment probablement les gaz résiduels suite à la décomposition de $CaCO_3$. De même, l'augmentation de la concentration favorise le grossissement du grain même pour de petites teneurs en Co (1%at) on note, en plus de l'augmentation de la taille des grains, le passage de la forme aplatie des grains à une forme en bâtonnet plus connecté. Un tel effet a déjà été observé dans le cas du dopage de la phase $YBCO$ par Ag ou par Mn [79,80-81] ou avec Fe [82]. De plus, ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la porosité, ce qui suppose une tendance à la densification des échantillons pour de telles concentrations en Co .

IV-4-Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$

Le principe des mesures des propriétés de transport est basé sur l'étude de la transition résistive d'un matériau en champ magnétique nul. La mesure de la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ permet de déterminer la température critique de transition en deçà de laquelle les échantillons deviennent supraconducteurs.

IV-4-1-Courbe de $\rho=f(T)$ de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pure

La **Fig.IV.22** représente la variation de la résistivité électrique en fonction de la température de l'échantillon $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0$). On voit clairement que la courbe compte deux régions :

La première région est un domaine qui s'étend de 300K à la température de début de transition ($T_c^{on} = 91K$). Dans ce domaine le comportement de l'échantillon est métallique. La résistivité varie presque linéairement en température.

La seconde région est celle où s'effectue la transition supraconductrice. Dans ce cas, La température de transition critique (T_c) est d'environ 90K. Cette valeur de la T_c est raisonnable dans la mesure ou elle s'approche la température admise pour ce composé ($T_c=92K$). Ce faible écart ($\sim 1.1K$) est certainement associé à la stoechiométrie de oxygène (l'échantillon n'ayant pas subi de recuit d'oxygénation).

Par ailleurs, la résistivité atteint le zéro avant 77K (température d'ébullition de l'azote liquide) pour une température estimée à 87K compte tenu des limites du dispositif utilisé qui ne peut malheureusement pas mesurer les températures inférieures à celles de l'azote liquide .

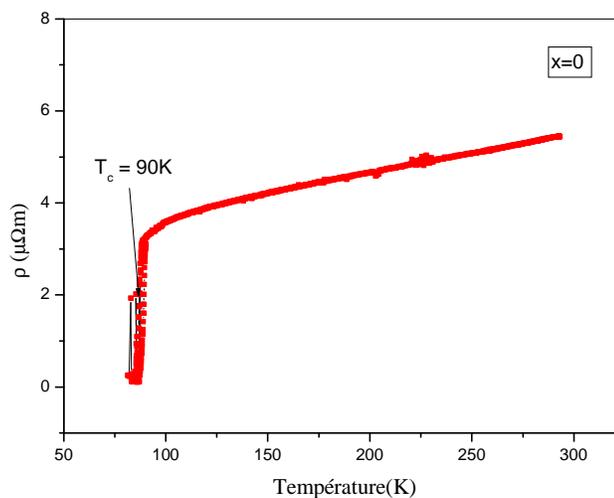


Fig.IV.22 Résistivité électrique $\rho(T)$ de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Nous remarquons que dans cas de l'YBCo pur, la largeur de transition ΔT de ce composé est presque semblable à celle des métaux purs ou plus généralement celles des supraconducteurs de type I.

IV-4-2-Courbe $\rho(T)$ de la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$

Les **Fig IV.23** et **IV.24** représentent les courbes de résistivité $\rho(T)$ des échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ dopés avec $x = 0.01$ et 0.02 respectivement. On remarque que si l'augmentation de la concentration de cobalt (x) entraîne fatalement une diminution de la température de début de transition, de l'ordre de 84K pour l'un à 81K pour l'autre, il n'en demeure pas moins que la forme des courbes soit un peu différente au cours de la transition. En effet, la courbe pour $x=0.01$ est plus régulière que celle correspondant à $x=0.02$, alors que cette dernière amorce la transition d'une manière plus franche, quoique une légère tendance semi-métallique se manifeste en début de transition. Par ailleurs, si la résistance zéro semble avoir été atteinte à 78K pour l'échantillon 1%at. Co, il n'en est pas le cas pour le composé à 2%at. Co, puisque la résistance doit probablement se trouver à une température légèrement inférieure à celle de l'azote liquide, ce qui nécessite l'utilisation de l'hélium liquide pour atteindre une telle résistance.

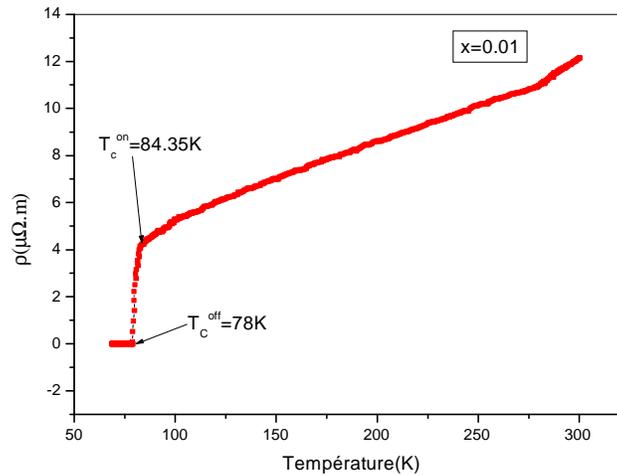


Fig.IV.23 Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.01$

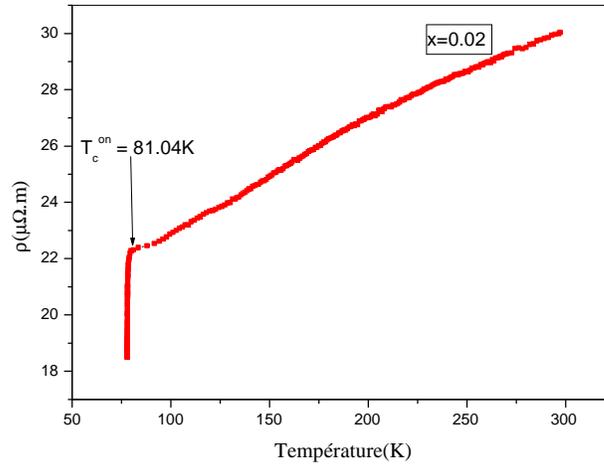


Fig.IV.24 Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.02$

En ce qui concerne, le composé à 3%at. Co que nous observons sur la **FigIV.25**, il y a lieu de noter la nette régression de la T_c^{on} pour cette composition et qui doit se situer à la limite de la température d'ébullition de l'azote liquide, c'est-à-dire 77K.

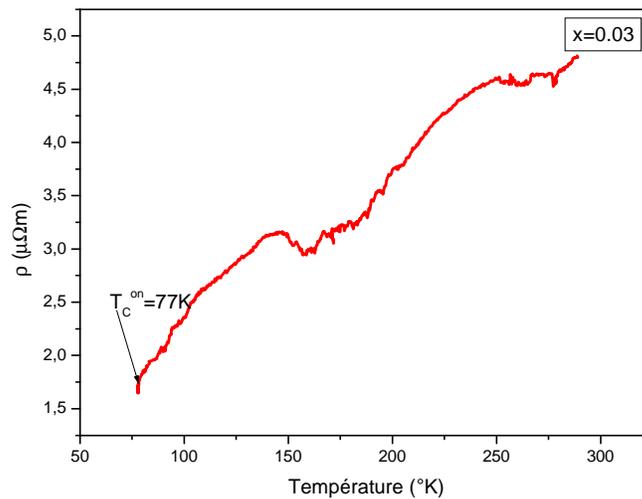


Fig.IV.25 Résistivité de l'échantillon à 3%at. Co

Les **Fig.IV.26** et **IV.27** montre la variation de la résistivité en fonction de la température des l'échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ dopés pour $x= 0.04$ et $x= 0.06$ respectivement. Il est

évident à l'examen de ces figures que seule la partie relative au comportement métallique est visible, et ce jusqu'à la température de 77K. Ceci ne veut pas dire que nos composés ne sont plus supraconducteurs, mais tout simplement que la transition supraconductrice doit forcément avoir lieu à une température relativement plus basse (en deçà de la température d'ébullition de l'azote liquide, ie 77K. Preuve en est les spectres de diffraction X où l'on ne remarque aucun changement de structure dans la limite des compositions utilisées, à savoir la structure orthorhombique. C'est un peu le cas de l'addition de Fe au même composé, où pour une teneur de 4%at. fer on assiste au passage de la structure orthorhombique vers celle tétragonale [83,84].

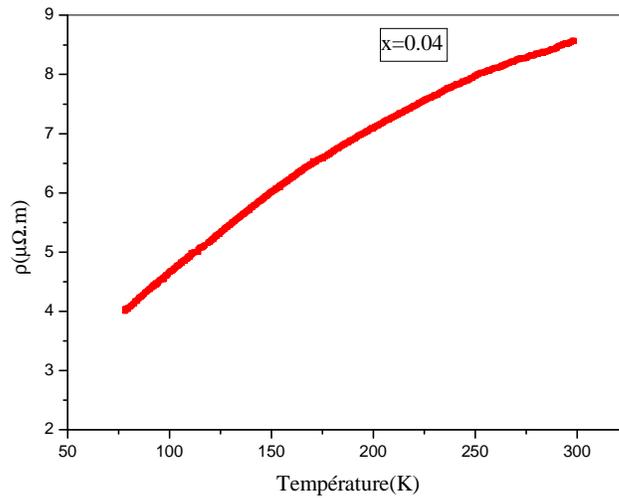


Fig.IV.26 Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.02$

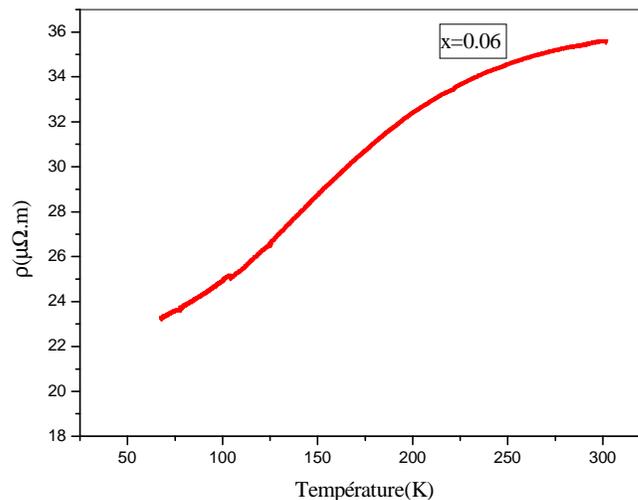


Fig.IV.27 Résistivité électrique $\rho(T)$ de l' $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ pour $x=0.02$

En résumé, les résultats expérimentaux que venons de représenter montre clairement l'évolution de la résistivité en fonction de la température. La comparaison des courbes fait apparaître une relative diminution de la température de transition (T_c^{on}) en fonction de fraction de Co ajoutée, notamment pour $x=0.01$, 0.02 et 0.03 . Pour des teneurs plus importantes (supérieure à 3%), la température de transition semble diminuer fortement, ce qui indique que le cobalt placé sur les chaîne $Cu-O$, en plus grande quantité modifie sensiblement le caractère supraconducteur de nos composés. Ce qui est en accord parfait avec la littérature [85]. Par ailleurs, cette diminution de température, suite à la substitution conséquente de Co montre que les chaînes $Cu-O$ jouent le rôle de réservoir de charges, sachant que la température critique est fortement liée au nombre des porteurs de charges transférées des plans réservoirs aux plans CuO_2 . Donc, la diminution de T_c^{on} dans notre cas peut être attribuée à un changement dans la structure électronique locale des plans CuO_2 sous l'effet de la substitution par le cobalt. Par ailleurs, l'addition relativement élevée de Co nous situe de facto dans la partie sur-dopée en porteurs majoritaires du diagrammes de phase $T-p$, d'où la diminution de la T_C .

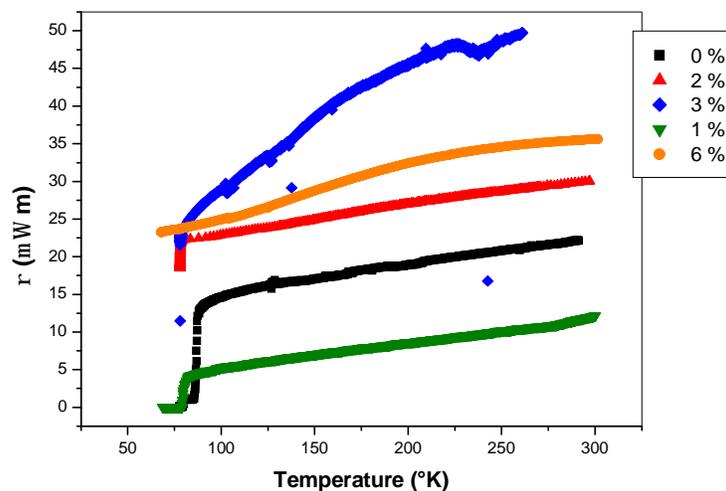


Fig.IV.28 Superposition des courbes de résistivité pour $x=0$ à 0.06

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail exposé dans ce mémoire a été consacré à la synthèse des composés de type $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-d}$. Nous nous sommes surtout intéressés à l'étude de l'effet de la substitution de cuivre par le cobalt sur les propriétés structurales, microstructurales et de transport du composé $YBa_2Cu_3O_{7-d}$.

La synthèse de nos composés est basée sur la technique de la réaction à l'état solide par le biais de processus de calcination et frittage à partir de mélanges de poudres constitués de carbonates et d'oxydes (Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , CoO) chauffé à $950^\circ C$ pendant 24h. Pour ce faire, nous avons utilisé la diffraction X, l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures de résistivité électrique en fonction de la température, afin de caractériser nos échantillons.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

En premier lieu, en ce qui concerne les spectre de diffraction, il ressort des différents diffractogrammes la bonne formation de la phase supraconductrice recherchée, à savoir un composé cristallisant dans la structure orthorhombique complètement apuré des produits de départ et de leur possibles dérivés. Il reste cependant, l'apparition de la phase parasite $BaCuO_4$ juste pour une concentration de 4% at.Co pour disparaître pour une teneur légèrement supérieure sans affecter pour autant, ni la structure de ce composé, ni son caractère supraconducteur.

Ces spectres révèlent par ailleurs que pour les compositions $x= 0$ à $x=0.06$, la persistance des pics déjà observés avec l'échantillon non dopé avec néanmoins un léger décalage qui va se traduire par une variation relative des paramètres de maille. De même, l'intensité des raies s'en trouve également affectée, puisque la majorité des raies des échantillons non dopés est dotée d'une intensité supérieure à ceux de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-d}$. Nous remarquons que l'intensité des raies principales (103) et (006) n'a pas une allure régulière puisque l'intensité diminue et augmente d'une concentration à une autre.

Sur un autre chapitre, si l'on considère l'affinement des paramètres de maille comme un succédané ou un complément à l'examen diffractométrique par l'utilisation de logiciel tel que, CELREF dans notre cas, dont les résultats aléatoires, peuvent tout au plus donnés juste une idée du phénomène, mais le fondé. N'empêche que c'est un moyen de suivre l'évolution de ces paramètres en fonction du taux de dopage cobalt. Nous notons ainsi que, globalement,

il y a une diminution des paramètres b et c , alors que a augmente. Ceci ne conduit pas pour autant au passage d'une structure orthorhombique à une structure tetragonale.

Les courbes ATD montrent que si le cobalt n'a pas d'influence prépondérante sur la décomposition de $BaCO_3$, et que cette dernière s'achève au moment de la formation de la phase $Y123$, il n'en demeure pas moins l'addition du cobalt favorise précocement cette formation, c'est à des températures légèrement plus basses.

De l'examen micrographique, il apparaît que le composé obtenu est bien une phase polycristalline, fortement poreuse au départ, caractéristique d'une céramique de forme peu régulière, mais dont l'aspect des grains va fortement évoluer en fonction de la concentration en dopant. Pour les fortes, il y a lieu de pouvoir affirmer la diminution de la porosité, le grossissement du grain, donc une certaine tendance à la densification et un début de texturation nettement apparente par endroit.

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température confirment le caractère supraconducteur avéré pour nos échantillons $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-d}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ concordant avec les résultats de diffraction X où la symétrie orthorhombique est préservée même pour les fortes teneurs en Co ($x > 0.03$), ce qui veut que le composé reste supraconducteur même à plus basse température.

Références

REFERENCE

- [1] H.K.ONNES, *AKad, Van Wetenschappen, Amsterdam, hollande* 113; p.818(1911).
- [2] J.R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* 23, p. 480 (1973).
- [3] J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER ; *phys. Rev.* 108 ; p.1175 (1957).
- [4] G. MONTANBAUX. «Conducteurs quasi-unidimensionnels». Ecole Polytechnique, Département de physique.
- [5] J. G. BEDNORZ et K. A. MÜLLER ; *Z. phys. B* 64 ; p. 189-193 (1986).
- [6] C. W. CHU, P. H. HOR, R L.MENG, L. GAO, Z. J. HUANG, et Y. Q. WANG ; *Phys. Rev. Lett.* 58; p. 405-407(1987).
- [7] B. J. Baelus, *Vortex matter in msoscopic superconductors*, PhD thesis, UIA, Antwerpen, 2002
- [8] W. Meissner. *R. ochsenfeld, Naturwiss* 21(1933) 787.
- [9] .E.Guilmeau, « Thèse de doctorat », Université de CAEN,Basse Normandie, (2003).
- [10] R.C.Duckworth, « Contact ResistanceAnd Normal Zone Formation In Coated Yttrium. Barium Copper Oxide Superconductors », University Of Wisconsin-Madison, (2001).
- [11] S.Stavrev, «Thèse de doctorat», École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2002).
- [12] EL HADJ AILAM «Thèse de doctorat», Université Henri Poincaré, Nancy-1.(juin 2006).
- [13] P. G. de GENNES, «Superconductivity of metals and alloys» ; Ed. W. A. Benjamin, Inc, New. York, USA (1966).
- [14] S. SENOUSSI ; *J. Phys.III France* 2 ; p. 1041-1258 (1992).
- [15] M. TINKHAM, « introduction to superconductivity» ; Ed. R. E. KRIEGER. Pub. Comp. Inc, Maladar, Florida, USA (1990).
- [16] C. Kittel, «Physique de l'état solide », Ed. Dunod, 5^{ème} Edition, p. 356 (1983).
- [17] R.C. Duckworth, « Contact Resistance And Normal Zone Formation In Coated Yttrium Barium Copper Oxide Superconductors », University Of Wisconsin-Madison, (2001).
- [18] M. Brousseau, «physique du solide», Ed. Masson, Paris, p. 320 (1992).
- [19] O. L. Ginsburg, L. D. Landau, *Zn. Eksperim.* 20, p. 1064 (1950).
- [20] *Supraconductivité : un condensât de physique* (Ecole des Mines de Nancy/ Séminaire IFR matériaux 23-24 juin 2003-ph, Mangin).
- [21] T. Junquera (IPN orsay), *Supraconductivité et cryogenie*,Ecole Vide et Cryogénie, Aussois (Décembre 2003).
- [23] Ph.Mangin, « *Supraconductivité : Supraconductivité : un condensât de physique*», Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).
- [24] A.A.Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* 32, (1957) 1442.

REFERENCE

- [25] C. Caroli, P. G. de Gennes, J. Matricon, *Phys.Rev.lett* 9, (1964) 307-309.
- [26] J.Bardeen, R.Kümmel, A.E.Jacobs, L.Tewordt, *Phys.Rev* 187, (1969) 556-569.
- [27] H.A.Blackstead et al, *Solid. Stat. Comm*, (2000) 115137.
- [28] J.E.Hoffman, « Thèse de doctorat », University Of California, Berkley, (2003).
- [29] T.Reuss, «Thèse de doctorat», l'Université Joseph Fourier, Grenoble, (2000).
- [30] P. Mathieu et al, *Europhys. Lett* **5**, (1988) 67.
- [31] B.D.Josephson, *Phys.Rev.Lett* 1, (1962) 251-253.
- [32] D.Esteve, *Europhys. Lett* 3 1237 (1987).
- [33] D. Feinberg, *J. phys. III France* 4, 169 (1994).
- [34] R. Hazen. «les pérovskites» pour la sciences N°130 (1988).
- [35] Mona Bhout. Lab, sciences. Chimiques de Reunes. Chimie du solide et matériaux, Bât101, p52.
- [36] M. Beno et al., *Appl. Phys. Lett.* 51, (1987).
- [37] W. Wong-Ng et al., *Advanced ceramic materials* 2. p. 57 (1987).
- [38] S.Meslin. «These de doctorat»université de Caen. 7 août 2006.
- [39] C. Michel, M. Hervieu and B . Raveau, *proceedings of ICMAS89*,17 (1989)
- [40] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 1863-1877.
- [41] M. Cyrot and D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and high- T_c materials*, World Scientific (1992).
- [42] R.S. Roth, K.L. David and J.R. Dennis, *Adv Ceram. Mater.* 2 (1987) 303.
- [43] C. Michel, B. Raveau, «De nouveaux supraconducteurs», pour la Science(1987).
- [44] C, de Boeck, «Thèse de Doctorat », Université libre de Bruxelles (1997).
- [45] P. Bourges, «Thèse de doctorat», Université de Paris Sud Centre d'Orsay (2003).
- [46] J. Bobroff, «Habilitation à Diriger des Recherches, Spécialité Sciences Physiques», Université Paris Sud, Centre d'Orsay, (2004).
- [47] D. Brinkman «Material and crystallographic aspects of HT_c superconductivity », Serie E: Applied Science Vol. 263, pp 225-248, Ed. E. Kaldis, Kluwer Academic Pub. Dodrecht, Germany (1994).
- [48] M.K. Malik et al. *Appl phys. Lett*, 52 (1988) L1525.
- [49] J. Y. Lval, M. Drouet, W. Swiatnicki, *J. Physique* (1994) 2195-2203.
- [50] D. Dimos et al. *Phys. Rev. Lett*, 61 (1988).

REFERENCE

- [51] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, and G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel and M. Giroud, *Phys. Rev. B* 38, 8885-8889.
- [52] K. B. Lyons, P. A. Fleury, L. F. Schneemeyer et J. V. Waszczak, *Phys. Rev.Lett.* 60, (1988), 732.
- [53] M. R. Norman, A. Kaminski, J. Mesot et J. C. Campuzano, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 140508.
- [54] J.Bobroff, « Thèse de doctorat », Université de Paris Sud, U.F.R.Scientifique d'Orsay, (1997).
- [55] C. De Boeck, « thèse de doctorat en science », Université libre de Bruxelles (1997).
- [56] Ivan K. Schuller, David Welch, « A Snapshot View of High Temperature Superconductivity 2002 », (2002).
- [57] J. Bobroff, « these de doctorat en science », Université paris XI, France (1997).
- [58] J. Bobroff, « Recherches, Spécialité Sciences Physiques », Université Paris-Sud, Centre d'orsay Habilitation, (2004).
- [59] A. Brent et al, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 13.
- [60] R. Kuentzler et al, *Physica C* 153-155 (1988) 1032-1033.
- [61] J. M. S. Skakle, « *materials Science and Engineering* », R 23 (1998) 1-40.
- [62] T.R.Chien, Z.Z.Wang, N.P.Ong, *Phy.Rev.Lett* 67, 15 (1991) 2088–2091.
- [63] I.W.Chen and Y. Wang, *Ferroelectrics*, 206, (1998) 245.
- [64] A.E.Glazounov, A.K.Taganstev, A.J.Bell.*Ferroelectrics*.184, (1996) 217.
- [65] C. de Boeck, « thèse de Doctorat en science », Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2002).
- [66] A.Ayadi, « Thèse de doctorat », Université Bordeaux, France (2005).
- [67] R.S. Roth et al, *Publ. American Ceramic Society*, 13 (1988).
- [68] P.Charle, J.R.Poole, «Hand book of Superconductivity», Université de Sud de Caroline, (2000).
- [69] W.Wong-Ng et al, *J.Amer.Ceram.Soc* 81, (1998) 1829.
- [70] J.D.Jorgenson, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K/J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Sculler, C.U.Segre, K. Zhang, M.S.Kleefisch, *Phys.Rev. B* 36, (1987) 3608.
- [71] Y.Gao et al, *J.Mater.Res* 5, (1990) 1363.
- [72] T.Delage, « Thèse de doctorat », Université de Limoges, (2003).
- [73] N.Boussouf, « Thèse de Magister », Université de Mentouri Constantine, (2004).
- [74] D.J.C.Walker, A.P.Mackenzie, J.R.Cooper, *Phys.Rev.B* 51, (1995) 15 653-15 656

REFERENCE

- [75] B.Fayçal, « Thèse de Magister », Université de Mentouri Constantine, (2002).
- [76] V. N. Narozhnyi, V. N. Kochetkov, Phys. Rev. B 53 (1996) 5856.
- [77] H. Shimizu, T. Kiyama, J. Arai, Physica C, 196 (1992) 329-334.
- [78] F. Faupel and Th. Hehenkamp, in "High-Temperature Superconductors", ed. By H. C. Freyhardt, R. Flukiger, M. Peuckert, Verlag (Allemagne), P. 93 (1991).
- [79] I.Dhingra, S.C.Kashyap, B.K.Das, J.Mater.Res, 9, 11(1994) 2271-2277
- [80] A.K.Tiagi, S.Tyagi, T.P.Sharma, mater sci and eng, B45, (1997) 88-97.
- [81] J.Yun, M.P.Harma, Y.T.Chou, J. Mater. Res, 9, 6(1994)1342-13492.
- [82] H. Renevier, J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Santora, Physica C 220 (1994) 143
- [83] Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno, Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L580.
- [84] A. Lanckbeen, " Thèse de doctorat ", Université de Bordeaux XI (2000).
- [85] J. M.Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibeshulz, S. A.Sunshine, Phys. Rev. B37 (1988) 7458.

Abstract

In this work, we have blended powders primary carbonate and oxides (Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , CoO) for a type of ceramic superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ doped Co by the conventional solid state reaction method.

The results given by X-rays diffraction analysis after sintering show:

- Good formation of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase which crystallizes in an orthorhombic structure with presence of a small quantity of the intermediate $BaCuO_2$ phase;
- Good formation of the $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)O_{7-\delta}$ phases for all used values although the presence of a small quantity of phase type parasite $BaCuO_2$ (011) for $x=0.04$
- Reduction the intensity of the peaks with the increase of the substitution rate, in particular, the intensities of the (002) and (006) lines describe the texturation of the sample according to direction (100);
- Evolution of the lattice parameters with substitution rate;
- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase forms part of the orthorhombic system.

The DTA and TGA curves show that the cobalt haven't a very remarkable influence on the decomposition temperature of $BaCO_3$, but the peak formation of $YBa(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-\delta}$ have affected by the cobalt addition, because this peak shift to the low temperatures, then the cobalt favor the formation of this phase at temperatures lower than that one no doped.

The SEM micrographics show the cobalt influence on the structure of the phase, decreasing of the pores with the increasing of the concentration of Co , and also the change of size and form of grains.

Finally, the resistivity curves as a function of temperature confirm the results obtained by X-ray diffraction namely the superconducting compounds our transition temperature decreases with the addition of Co .

ملخص

في هذا العمل قمنا انطلاقا من الاكاسيد و الكربونات الاولية بتحضير المساحيق الخزفية الفائقة الناقلية YBCO النقية والمطعمة بعنصر الكوبالت بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة قد تم تحليل هذه العينات باستعمال تقنية الأشعة السينية DRX ، المجهر الالكتروني الماسح MEB ، التحليل الحراري وقياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة.

تحليل نتائج الأشعة السينية بعد التلبيد يبين :

- تكوين وتبلور جيد للطور $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ مع وجود كمية ضئيلة جدا للطور الثنائي $BaCuO_2$ من اجل $x=0.04$.
- تكوين جيد للأطور $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)O_{7-\delta}$ لكل قيم x المستعملة.
- انخفاض في شدة خطوط الانعراج مع زيادة نسبة الاستبدال خاصة الخطوط (002) و (006) التي تصف نسيج العينات في الاتجاه (001).
- تطور ثوابت الشبكة بدلالة معدل الاستبدال.
- انتماء الطور $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ إلى النظام المعيني القائم.

أما التحليل الحراري التفاضلي فبين بأن وجود Co ليس له تأثير كبير على درجة حرارة تفكك $BaCO_3$ ، ولكن التأثير الواضح كان على درجة حرارة تشكل المركب، حيث نلاحظ ظهوره عند درجات حرارة أقل من تلك التي لم تطعم. فمن هذا نستنتج أن إضافة Co يحفز تشكل المركب في درجات حرارة منخفضة.

توضح المشاهدات بالمجهر الالكتروني الماسح بأن الحبيبات لها أشكال مختلفة، أما بالنسبة لحجمها فهو أكبر في العينات المحتوية على الكوبالت بالمقارنة مع تلك التي هي خالية منه، نلاحظ أيضا تناقص الفراغات.

Résumé

Dans ce travail, nous avons mélangé des poudres primaires d'oxydes et de carbonate (Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , CoO) afin d'obtenir une céramique supraconductrice de type $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopé au Co en utilisant la méthode conventionnelle de la réaction à l'état solide.

Après les traitements thermiques d'usage les résultats préliminaires, obtenus par l'analyse de *DRX* de la poudre calcinée et frittée, donnent :

- Une bonne formation de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ cristallisant dans une structure orthorhombique.
- Une bonne formation de la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)O_{7-\delta}$ pour toutes les valeurs du dopage avec cependant la présence d'une petite quantité de phase parasite de type $BaCuO_2$ (*011*) pour $x = 0.04$;
- Une réduction notable de l'intensité des pics avec l'augmentation du taux de la substitution, en particulier, pour les raies (*002*) et (*006*). Ceci a pour conséquence, une texturation de l'échantillon suivant la direction (*001*) ;
- Une variation relative des paramètres de la maille avec le taux de substituant ;

Par ailleurs, les courbes *ATD* et *ATG* confirme la décomposition $BaCO_3$ suivie de la formation de la phase *Y123*. Ces courbes montrent que le cobalt n'a pas d'influence très remarquable sur la température de la décomposition de $BaCO_3$. Par contre, la formation de la phase $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)O_{7-\delta}$ est affecté par l'addition du cobalt, car un changement notable se produit aux basses températures.

Les micrographiques *MEB* montrent enfin l'influence prépondérante du cobalt sur la structure de la phase, et ceci notamment en diminuant les pores avec l'augmentation de la concentration en Co , et aussi le changement de leur dimension et la forme des grains.

Enfin, les courbes de résistivité en fonction de la température confirment les résultats obtenus par diffraction X à savoir le caractère supraconducteur de nos composés dont la température de transition diminue avec l'addition de Co .
