

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

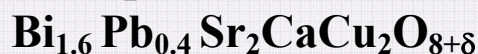
Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : **Semi Conducteurs**

THEME

**Effet du dopage par le sodium sur les propriétés
structurales et supraconductrices de composés**



Par :

M^{elle} Belala Karima

Soutenu le : / / 2008

Devant le jury :

Président :	R. HALIMI	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	M.F. MOSBAH	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Examineurs	Z .OUILI	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
	A. AMIRA	<i>M. C.</i>	Université de Jijel.

A mes très chers parents

A tous mes amis.

KARIMA

Remerciements

Il m'est agréable de remercier ici Monsieur *M.F. Mosbah*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir accueilli au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine et dirigé cette recherche en y apportant sa large culture scientifique.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur *R. Halimi*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Monsieur *A. Amira*, Maître de Conférences au Département de Physique de l'Université de Jijel et Monsieur *Z. Ouli*, Maître de Conférences au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir honoré en acceptant de participer au jury.

Je remercie également toute personne qui m'a aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale 1

Chapitre I : Introduction Générale sur les Supraconducteurs

I.1. Introduction 5

I.2. Bref historique..... 5

I.3. Propriétés des supraconducteurs 7

 I.3.1. Résistivité nulle 7

 I.3.2. Diamagnétisme Parfait ou Effet Meissner..... 8

I.4. Longueurs Caractéristiques..... 11

 I.4.1. Profondeur de pénétration 11

 I.4.2. Longueur de cohérence 12

I.5. Propriétés magnétiques..... 12

 I.5.1. Supraconducteurs de type I 12

 I.5.2. Supraconducteurs de type II..... 13

I.6. Courant critique..... 14

I.7. Théories phénoménologiques 15

 I.7.1. Théorie des frères London..... 15

 I.7.2. Modèle de Ginzburg-Landau 17

 I.7.3. Théorie BCS..... 20

 I.7.4. Théorie d'Abrikosov..... 22

I.8. Les vortex 23

 I.8.1. Piégeage des vortex 24

 I.8.2. Mouvement des vortex 24

Chapitre II : Structure Cristallographique et Effet du Dopage

II.1.Introduction.....	27
II.2.Caracteristiques.....	27
II.3.Structure Cristalline des (SHTC).....	27
II.4.Structure Cristalline a base de bismuth.....	28
II.5. Propriétés générales des cuprates.....	30
II.5.1. Les plans CuO.....	30
II.5.2.Région antiferromagnétique.....	33
II.5.3.Région supraconductrice	34
II.6.Effet des substitutions.....	35
II.6.1. Introduction.....	35
II.6.2.Substitution dans le site Bi.....	35
II.6.3.Substitution dans le site Sr	35
II.6.4.Substitution dans le site Ca.....	35
II.6.5.Substitution dans le site Cu.....	36
II.6.6.Substitution par Na	37
II.6.7.Co substitution dans la phase Bi2212.....	37
II.6.7.1. Plomb et substitution dans le site Ca.....	37
II.6.7.2. Plomb et substitution dans le site Cu	38
II.6.7.3. Potassium sur site Sr et sodium sur site Ca.....	38

Chapitre III : Elaboration de la phase Bi(Pb,Na)2212 et Techniques de caractérisation

III.1.Introduction	40
III.2.Diagramme de phase du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O	40
III.3.Procedure d'élaboration de nos échantillons.....	42
III.3.1. Préparation des mélanges	42
III.3.2. Mélange et Broyage.....	42
III.3.3. Calcination.....	43

III.3.4. Mise en forme.....	44
III.3.5. Frittage.....	44
III.4. Techniques de caractérisation.....	47
III .4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.4.2. Indexation des raies de diffraction et Celref.....	47
III.4.3. Microscopie électronique à balayage.....	48
III.5. Densité.....	50
III.6. Mesure de la résistivité.....	50

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Introduction	55
IV.2. DRX	55
IV-2-1- Calcination.....	55
IV-2-2-Frittage.....	59
IV 2.2.1. Echantillons frittés à 850°C pendant 40 h.....	59
IV.2.2.2. Echantillons frittés à 840°C pendant 50 h	67
IV.2.2.3. Comparaison des conditions d'élaboration.....	71
IV.2.3. Indexation des spectres de DRX et détermination des paramètres de maille....	73
IV-3- Densité	76
IV-4- Observations au MEB.....	78
IV-5- Résistivité électrique	81
Conclusion générale	86
Référence.....	89

Introduction Générale

La supraconductivité est l'un des plus fascinants chapitres de la physique moderne ; elle a été une source importante d'inspiration pour différents domaines physiques. Avant de donner une définition précise à ce phénomène, traçons brièvement sa trajectoire historique, où nous citerons les plus importantes étapes de sa découverte. La supraconductivité a été découverte en 1911 au laboratoire de l'université de Leiden, lors de l'étude de la dépendance de la résistivité électrique du mercure en fonction de la température par H. Kamerlingh Onnes. H. K. Il avait réussi, trois ans auparavant, à liquéfier de l'hélium, et à mettre au point la technique nécessaire pour atteindre une température de quelques degrés Kelvin [2]. Onnes a découvert que la résistance électrique de différents métaux, comme par exemple le mercure et le plomb, disparaissait lorsque leur température était en dessous d'une température critique T_C . A cette température, une transition de l'état normal à celui supraconducteur a lieu dans le matériau [1]. Le phénomène n'est observé que pour des courants inférieurs au courant critique annulant la supraconductivité.

La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS) a donné, en 1957, une première explication cohérente et microscopique de la supraconductivité. L'absence de résistance électrique dans les premiers supraconducteurs découverts était ainsi expliquée par la capacité des électrons du matériau de former des paires appelées « paires de Cooper ». Cela semble en contradiction avec ce qu'on connaît de l'électricité. Des charges identiques (les charges négatives des électrons) qui ne se repoussent pas ? En fait, les électrons d'une même paire échangeraient des phonons (le phonon est aux ondes mécaniques ce que le photon est aux ondes lumineuses), ce qui permet de maintenir leur interaction. C'est d'ailleurs cette interaction qui permet aux paires de Cooper de traverser un cristal sans rencontrer la moindre résistance.

Le diamagnétisme parfait dans les supraconducteurs a été découvert en 1933 par Meissner et Ochsefeld [3]. Cette propriété, bien particulière et exclusive, empêche dans un supraconducteur la pénétration du champ magnétique lorsqu'il est appliqué pour la première fois, mais aussi expulse du supraconducteur n'importe quel champ magnétique lorsque la température descend en dessous de la valeur critique [1]. En utilisant ces caractéristiques et en considérant pour la

première fois l'aspect quantique, les frères F. et H. London proposent en 1935 une première explication un modèle phénoménologique avec les équations qui portent leurs noms [4]. La décennie qui débute en 1950 voit l'élaboration de deux théories importantes : la théorie de Ginzburg et Landau (G.L) décrivant la transition de phase entre l'état supraconducteur et l'état normal et sept ans plus tard (1957) la théorie microscopique de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS). Cette dernière théorie est basée sur la possibilité fondamentale (Cooper, 1956) que, à très basse température et dans un système contenant plusieurs électrons, n'importe quelle petite attraction peut lier les électrons deux à deux et former des paires appelées paires de Cooper. Juste après en 1959, Gorkov montre comment avec des opérateurs et des transformations appropriés la théorie GL peut être déduite de la théorie BCS[5]. La possibilité pour un matériau d'être supraconducteur était réservée à la plupart des métaux purs et leurs alliages. Les modèles théoriques étaient figés et imposait une limite de 30 K à la température de transition. La découverte de la supraconductivité à des températures largement plus importantes (d'où le nom supraconductivité haute température) et dans des matériaux considérés jusque là comme des isolants, des céramiques à base d'oxydes, a provoqué un choc qui a remis en cause beaucoup de concepts bien établis. La supraconductivité, tout en étant expliquée dans certains de ces aspects, un phénomène mal compris.

Les chercheurs n'avaient jamais considéré les céramiques en général et spécialement les oxydes, normalement isolants, comme de possibles matériaux supraconducteurs. En 1986, Alex Muller et Georg Bednorz découvrent la supraconductivité avec la température de transition la plus haute connue (30 K) dans un composé de céramique fragile à base d'oxyde de cuivre. Cette découverte a induit un effort de recherche important qui a permis la découverte de nombreux matériaux supraconducteurs à des températures supérieures à celle de l'azote liquide (77 K). Ce phénomène est aujourd'hui un enjeu international de première importance. De nombreux laboratoires sont en compétition à travers le monde pour découvrir des matériaux supraconducteurs à température ambiante et pouvoir utiliser convenablement à la température de l'azote liquide ceux découverts jusqu'à présent. Pour cela, une bonne connaissance des paramètres physiques intervenant dans la supraconductivité à haute température, est nécessaire. Les différentes théories élaborées ne donnent pas encore une description satisfaisante pour un contrôle total de tous les paramètres et des limitations rencontrées dans leur utilisation. Parmi ces paramètres, le dopage est reconnu comme ayant un rôle primordial dans l'apparition de la supraconductivité dans ces matériaux. C'est dans ce cadre que s'insère notre travail.

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

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

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

On trouve dans le troisième chapitre les différentes techniques de caractérisation de nos échantillons ainsi que la procédure utilisée pour l'élaboration de la phase Bi(Pb)2212 substituée par Na.

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

Chapitre I

*Introduction Générale sur
Les Supraconducteurs*

I.1.1. Introduction

La supraconductivité est un phénomène qui a lieu à des températures très basses où certains matériaux et métaux, perdent toute résistance électrique en dessous d’une température qu’on qualifie de critique et appelée T_c , Fig.I.1. Le courant électrique circule à travers ce matériau sans aucune dissipation d’énergie.

Les matériaux supraconducteurs possèdent, en plus de cette remarquable propriété électrique, la propriété magnétique particulière, en dessous de T_c , d’expulser totalement le champ magnétique hors de leurs volumes et sont donc des diamagnétiques parfaits.

La densité de courant critique « J_c » et le champ critique « H_c » sont, avec la température, les paramètres définissant le phénomène de supraconductivité. Cette dernière disparaît lorsque la température, la densité de courant ou le champ magnétique appliqué dépassent la valeur critique.

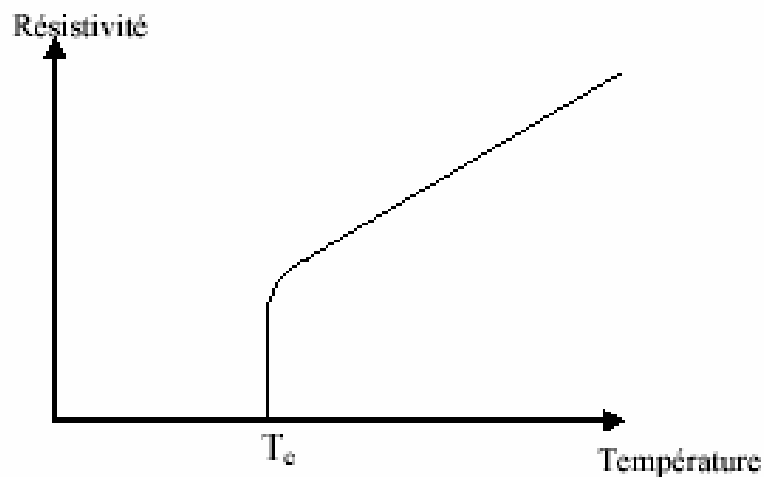


Fig.I.1 : Résistivité d’un supraconducteur en fonction de la température.

I-2-Bref historique :

La supraconductivité a été découverte dès 1911 par le physicien hollandais Heike Kamerlingh Onnes [2], lors de quelques expériences qu’il a effectuées au laboratoire de

l'université de Leiden après avoir réussi à liquéfier l'hélium en 1908. H. K. Onnes a obtenu le prix Nobel en 1913 pour ses études sur les propriétés des métaux à très basse température.

En 1911 on savait déjà que la conductivité dépendait de la quantité d'électrons diffractés par les imperfections de la matrice, particulièrement les impuretés et les vibrations du réseau cristallin [2]. Avec une température basse jamais atteinte de 4,2 °K, H. K. Onnes a étudié la résistance électrique de l'or et du platine pour leur très grande pureté et aussi surtout parce que la couche d'oxyde n'était pas assez épaisse pour influencer sur les mesures. Un comportement normal avec la température a été observé lors de ces mesures. Les mesures sur le mercure pur donnèrent un résultat surprenant : une chute brutale de la résistance à 4.2 °K. Le matériau ne présente plus de résistance électrique en dessous de cette température « T_c » qui est qualifiée de critique. Comme on devinait qu'il ne s'agissait de conductivité idéale ou infinie, on parle de supraconductivité. Ceci est pratiquement confirmé par le fait que le matériau perd sa supraconductivité lorsque la température redevient supérieure à T_c mais aussi lorsque le courant dépasse une valeur critique I_c . En 1914, Onnes a aussi observé, en essayant de fabriquer des bobines supraconductrices, que la supraconductivité disparaît aussi avec l'application d'un champ magnétique.

En 1933, Meissner et Oschfeld observent l'expulsion totale du flux magnétique d'un cylindre supraconducteur en dessous d'une température critique T_c [7].

La connaissance des mécanismes macroscopiques et/ou microscopiques a fait de grandes avancées avec, d'une part, la théorie de Ginzburg-Landau sur le comportement des supraconducteurs sous champ magnétique, théorie approfondie par Abrikosov qui distingue deux types de supraconducteurs (type I et type II) et, d'autre part presque en même temps, la théorie BCS, mise au point par Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957, sur le comportement et la génération des porteurs supraconducteurs avec pour la première fois la notion de conduction par paires de porteurs. Les deux théories sont de type phénoménologique.

Les nouveaux supraconducteurs obéissent au même phénomène général comme des supraconducteurs classiques, mais le mécanisme microscopique de base reste toujours un problème à résoudre au moment actuel.

Alors que les supraconducteurs, que l'on qualifiera par la suite de classiques, commençaient à avoir des débuts d'application et que la T_c semblait ne pas dépasser le seuil de 30 K, une nouvelle classe de supraconducteurs, fonctionnant à des températures plus élevées,

apparaissait avec la découverte de Alex Müller et Georg Bednorz à IBM Zurich d'indications de la supraconductivité dans le système *Ba-La-Cu-O* en Janvier 1986 [8].

La figure I.2 représente l'évolution de la T_c les découvertes de matériaux supraconducteurs au fil des années.

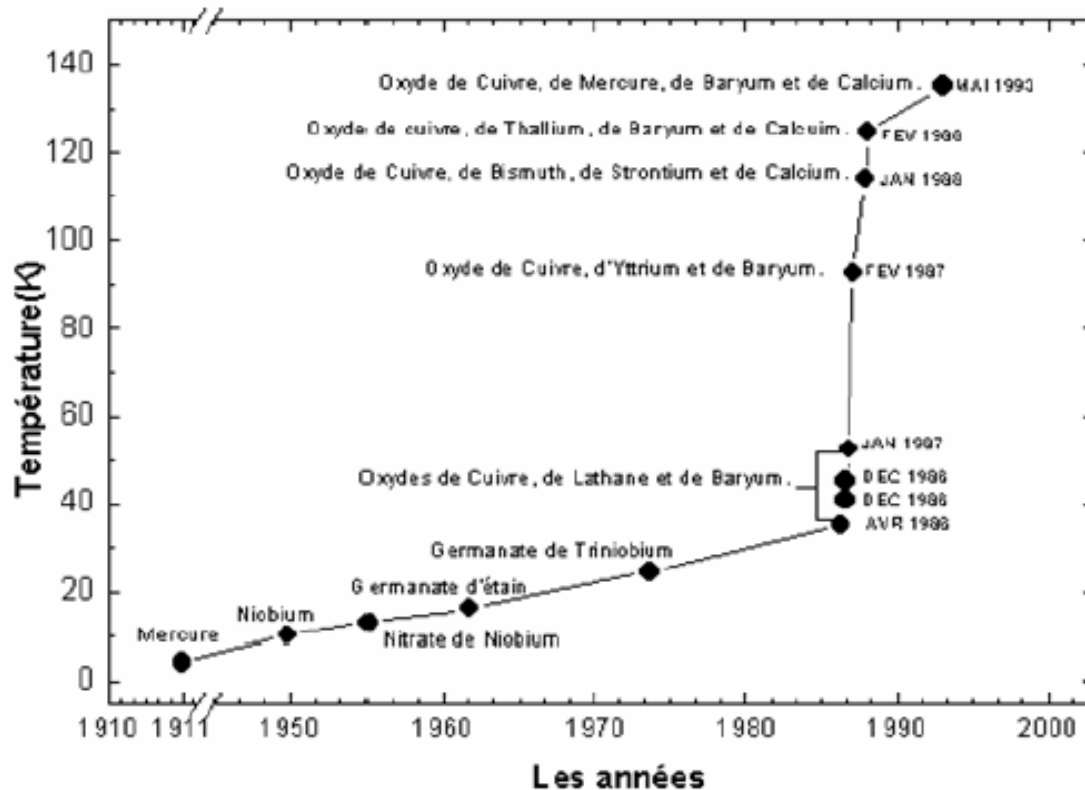


Fig. I.2 : Evolution de la T_c avec la découverte des matériaux supraconducteurs.

I-3-Propriétés des supraconducteurs :

De nombreux éléments, qui se retrouvent dans le tableau périodique, deviennent supraconducteurs à de basses températures, et possèdent alors des propriétés définissant leur état supraconducteur, ces propriétés sont :

I-3 -1- Résistivité nulle :

En absence de champ magnétique, la résistivité électrique d'un matériau supraconducteur chute brutalement à zéro quand il est refroidi à une température plus basse que la température critique T_c . Cette propriété physique est une caractéristique du matériau supraconducteur. La température

critique est, en absence de champ magnétique, une température de transition de l'état normal vers l'état supraconducteur du matériau. En appliquant un puissant champ magnétique externe la température critique baisse et le supraconducteur peut perdre cette propriété (résistivité nulle) [9].

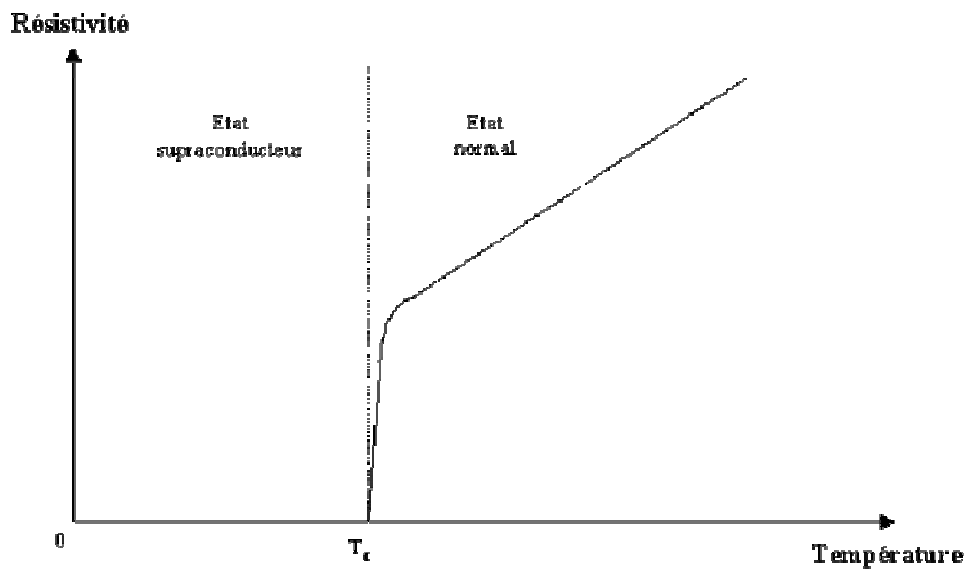


Fig.1.3 : Courbe type de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.

I-3-2 - Diamagnétisme parfait ou effet Meissner

En 1933 W. Meissner et R. Ochsenfeld font une découverte majeure pour la supraconductivité en observant qu'un supraconducteur n'est pas seulement un bon conducteur mais possède aussi un diamagnétisme parfait. Ils découvrent [8] que lorsque un supraconducteur est refroidi au-dessous de la température critique T_c dans un champ magnétique H , les lignes d'induction magnétique B sont expulsées de l'échantillon supraconducteur (figure I. 4 (b)). Ce diamagnétisme parfait est appelé effet Meissner[9].

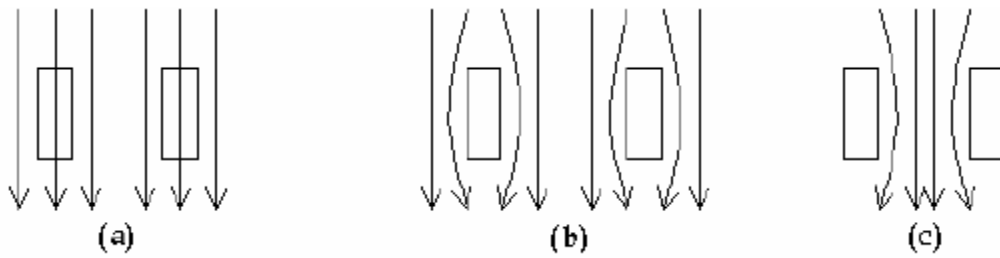


Fig.I. 4: Illustration de l'effet Meissner dans le cas d'un tore supraconducteur représenté par ses sections rectangulaires :

- (a) $T > T_c$ et $H \neq 0$: les lignes d'induction magnétique pénètrent l'échantillon ;
- (b) $T < T_c$ et $H \neq 0$: les lignes d'induction magnétique sont exclues de l'échantillon ;
- (c) $T < T_c$ et $H = 0$: lorsqu'on supprime le champ appliqué, les lignes d'induction magnétique restent embrassées par l'échantillon.

Ce phénomène est expliqué par l'apparition, dans une épaisseur à la surface du matériau, de super courants créant un flux magnétique qui s'oppose au champ magnétique extérieur [10]. On parle d'effet Meissner lorsque l'expulsion du champ magnétique est totale et on a alors un diamagnétisme parfait. Cette propriété est propre aux matériaux supraconducteurs, alors que les conducteurs parfaits sont uniquement caractérisés par leur résistance nulle (Figure I.5).

L'aimantation M est alors égale et opposée à l'excitation magnétique H et B est nul puisque ces grandeurs sont reliées par $B = \mu_0 (H + M)$. Le matériau se comporte comme un diamagnétique parfait, sa susceptibilité étant égale à -1 . Ce comportement est à l'origine du phénomène de lévitation d'un matériau supraconducteur au-dessus d'un aimant ou de l'inverse (lévitation d'un aimant au-dessus d'un supraconducteur comme le montre la figure I.6).

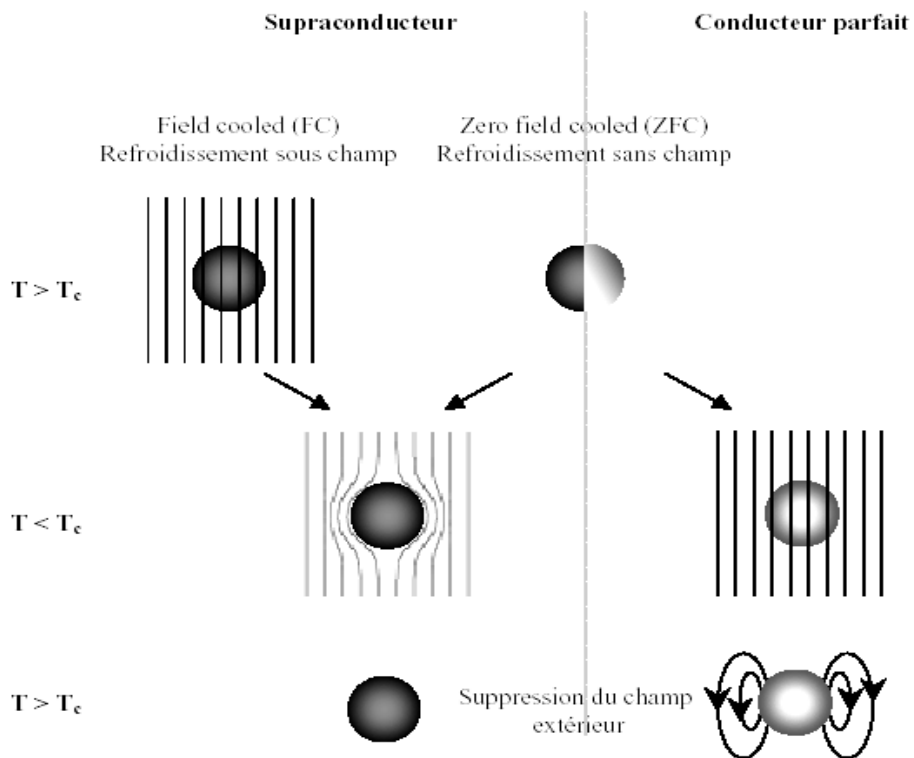


Fig.I.5 : Comportements d'un supraconducteur et d'un conducteur parfait dans un champ magnétique en fonction de la température [10].

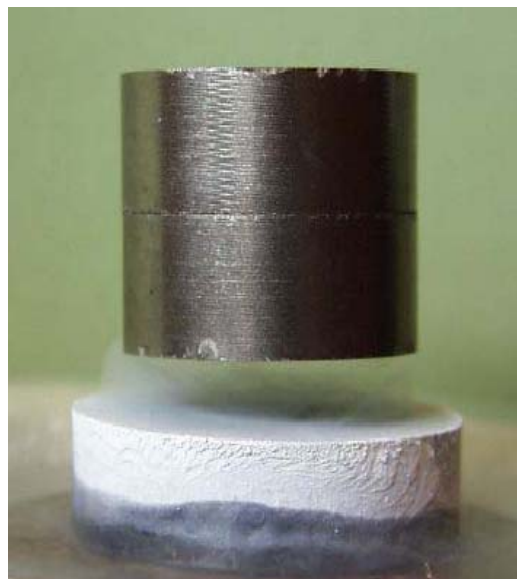


Fig I.6: Phénomène de lévitation d'un aimant au dessus d'un supraconducteur SHTC baignant dans de l'azote liquide [8].

Le matériau quitte l'état supraconducteur lorsque l'une des conditions suivantes n'est plus remplie :

- Sa température ne doit pas dépasser T_c ;
- L'amplitude du champ magnétique extérieur qui lui est appliqué ne doit pas dépasser celle du champ critique H_c ;
- La valeur de la densité du courant qui y passe ne doit pas dépasser celle de la densité de courant critique J_c .

Ces conditions, nécessaires pour qu'un matériau reste supraconducteur, sont interdépendantes et définissent les limites du domaine d'utilisation dans l'espace $(\mathbf{H}, \mathbf{T}, \mathbf{J})$ (Figure I.7).

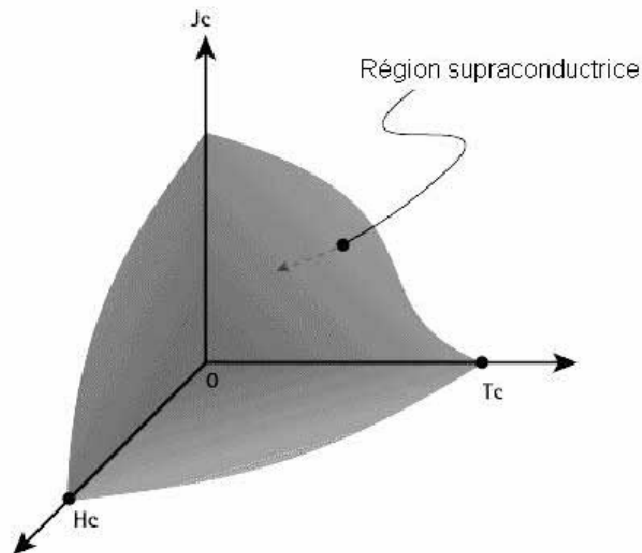


Fig. I.7 : Délimitations du domaine correspondant à l'état supraconducteur par les valeurs critiques de la température, du champ magnétique et de la densité de courant.

I-4 : Longueurs caractéristiques :

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

1-4-1-Profondeur de pénétration :

Les frères London [15] ont montré que dans un matériau supraconducteur, l'induction magnétique ou bien le flux magnétique, pénètre sur une certaine distance avant de s'annuler,

cette distance est appelée profondeur de pénétration ou longueur de pénétration de London λ_L . Sa valeur, dépendante du matériau, est comprise entre quelques dizaines d'angströms et quelques centaines de nanomètres.

La dépendance en température de λ , dans le modèle de Ginzburg et Landau, est donnée par la relation suivante :

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

Où :

$$t = \frac{T}{T_c}$$

1-4-2- Longueur de cohérence :

La longueur de cohérence ξ représente la dimension spatiale d'une paire supraconductrice. Dans le matériau, elle peut être aussi définie comme l'épaisseur minimale de l'interface entre une région supraconductrice et une région normale ou le vide.

La dépendance en température de ξ est similaire à celle de λ . Etablie par le même modèle phénoménologique de Ginzburg et Landau, elle est donnée par la relation suivante :

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

Où :

$$t = \frac{T}{T_c}$$

I-5-Propriétés magnétiques :

Lorsqu'un supraconducteur est soumis à un champ magnétique extérieur, il reste dans l'état supraconducteur, tant que ce même champ ne dépasse pas une valeur critique.

Le physicien soviétique A. Abrikosov a classé Les supraconducteurs en deux types suivant leur comportement en présence d'un champ magnétique [11].

I-5-1-Supraconducteurs de type I :

Ce sont généralement des corps purs. Lorsque l'amplitude du champ magnétique est inférieure à celle du champ critique H_c l'expulsion du champ est totale (effet Meissner parfait).

Lorsque l'amplitude du champ est supérieure à H_c , le matériau subit une transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal. B est nul dans le matériau pour $H < H_c(T)$; Si $H > H_c(T)$, le matériau devient normal et B y pénètre (Figure. I.10.)[12].

I-5-2-Supraconducteurs de type II :

Ce sont des composés intermétalliques auxquels se sont ajoutés les supraconducteurs à haute critique (SHTC) après leur découverte. Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques : H_{c1} et H_{c2} . En dessous de H_{c1} le flux magnétique est expulsé (effet Meissner) et le supraconducteur est un diamagnétique parfait. Pour des valeurs de champ appliqué comprises entre H_{c1} et H_{c2} le flux magnétique pénètre partiellement dans le matériau sous forme de vortex. Les vortex sont constitués de tourbillons (d'où le nom vortex) d'électrons supraconducteurs entourant une zone normale microscopique (de l'ordre de λ). Au-dessus de H_{c2} le supraconducteur redevient normal [13].

Dans l'état mixte et tant que les vortex occupent des positions fixes (on dit qu'ils sont piégés) les matériaux de type II restent supraconducteurs en gardant une de leur caractéristique, la résistivité nulle [14].

Le diagramme de phase dans le plan (H,T) d'un supraconducteur de type II est caractérisé par l'existence d'une zone supplémentaire comprise entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$ et correspondant à l'état mixte (Fig. I.8).

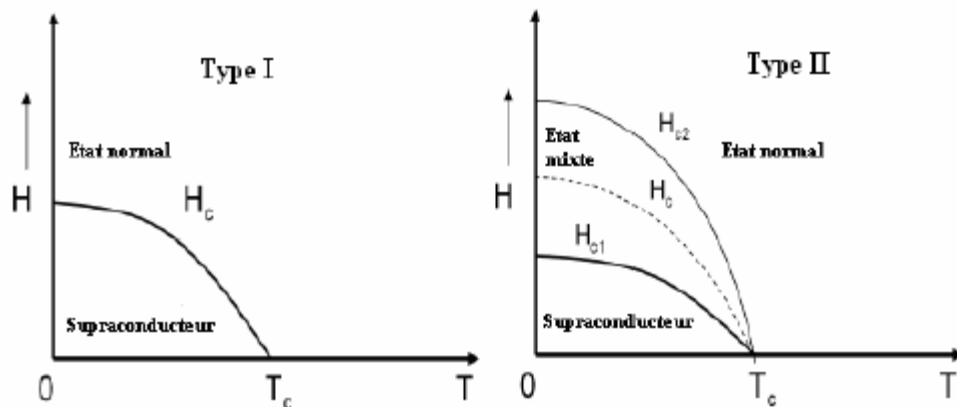


Fig.I.8 : Diagramme de phase d'un supraconducteur de Type I et II [12].

L'aimantation des deux types de supraconducteurs suit des règles légèrement différentes à cause des champs critiques mis en jeu. C'est ce que montre la figure I.9

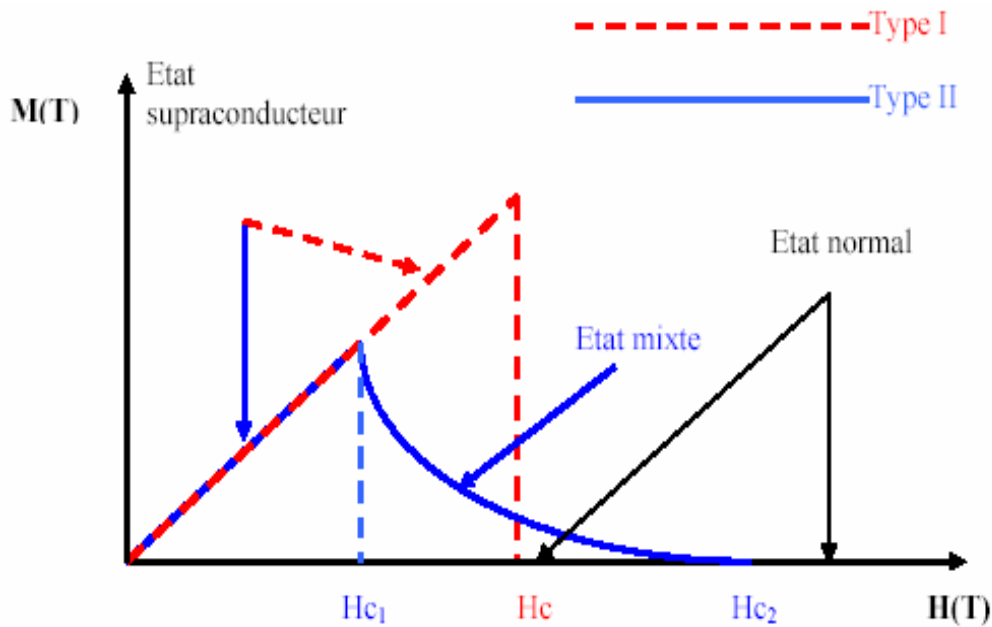


Fig. I.9 : Aimantation des deux types de supraconducteurs en fonction du champ magnétique [13].

1-6- Courant critique

Lorsqu'un courant circule dans un supraconducteur il génère un champ magnétique à la surface du matériau. Le courant critique est celui pour lequel le champ magnétique généré est égal au champ magnétique critique H_c . Ce dernier dépend également de la température.

Dans un supraconducteur de type I, lorsque la densité du courant dépasse une valeur critique J_c le matériau devient normal, cette valeur critique est liée au champ magnétique critique H_c .

Dans un supraconducteur type II, le courant qui traverse le matériau va donner deux effets dus à la pénétration partielle du champ dans le matériau et à la coexistence de deux phases : normale et supraconductrice. Les deux effets sont :

- production d'un champ magnétique et des vortex ;
- création d'une force qui s'oppose à la force d'ancrage des vortex.

La relation entre J_c et H_c dépend aussi de la température.

1.7. Théories et modèles phénoménologiques :

I.7.1. Théorie des frères London :

En 1935 les frères F. et H. London [16] expliquent l'effet Meissner et décrivent le comportement d'un supraconducteur, en utilisant un modèle à deux fluides: un mélange d'électrons normaux de densité N_n et d'électrons supraconducteurs de densité N_s . Dans l'état supraconducteur, deux phénomènes ont lieu en même temps:

- le nombre d'électrons normaux devient négligeable;
- les électrons supraconducteurs circulent sans dissipation et leur temps de relaxation est infini (résistivité nulle).

L'équation du mouvement d'un électron en présence d'un champ électromagnétique s'écrit:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} - \frac{m\vec{v}}{\tau} \quad (3)$$

Où : τ représente le temps de relaxation de la particule ou temps pour que la particule ait une vitesse nulle. τ donne donc le libre parcours moyen de la particule.

En appliquant la relation fondamentale de la dynamique on obtient :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} \quad (2)$$

La densité de courant J_s , des électrons supraconducteurs, est donnée par la relation suivante :

$$\vec{J}_s = eN_s \vec{v} \quad (5)$$

En dérivant cette équation et en tenant compte de l'équation précédente on a alors la première équation de London :

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \left(\frac{N_s e^2}{m} \right) \vec{E} \quad (6)$$

Où : J_s : densité de courant due aux électrons supraconducteurs;

n_s : nombre de porteurs supraconducteurs.

Cette équation peut s'écrire aussi :

$$\vec{E} = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi\lambda^2}{c^2} \vec{J}_s \right) \quad (7)$$

Où :

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (8)$$

En appliquant l'équation de Maxwell :

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{h}}{dt} \quad (9)$$

On obtient ainsi la deuxième équation de London qui lie la densité de courant J_s au champ h :

$$\vec{h} = -\text{rot} \left(\frac{4\pi\lambda^2}{c} \vec{J}_s \right) \quad (10)$$

Cette équation est combinée avec l'équation de Maxwell suivante :

$$\text{rot} \vec{h} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_s \quad (11)$$

Pour donner finalement :

$$\nabla^2 \vec{h} = \frac{\vec{h}}{\lambda^2} \quad (12)$$

Dans un système à une dimension, la solution est de la forme :

$$H = H_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (13)$$

Où λ est appelée profondeur de pénétration de London. Elle est notée λ_L [17].

Les équations de London donnent ainsi une description phénoménologique expliquant l'expulsion du champ magnétique ou effet Meissner.

Les expériences montrent que λ varie avec la température selon la relation :

$$\lambda(T) = \lambda(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2} \quad (14)$$

Où $\lambda(0)$ est la profondeur de pénétration de London à 0 °K.

I.7.2. Modèle de Ginzburg-Landau :

En 1950 Ginzburg et Landau [18] présentèrent une théorie phénoménologique de la supraconductivité basée sur la théorie générale des transitions de phase du second ordre développée par Landau.

La théorie de Ginzburg et Landau s'est avérée très utile pour décrire les oxydes supraconducteurs. Ginzburg et Landau introduisirent la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est une fonction d'onde complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence des électrons supraconducteurs, et dont la phase conditionne la circulation du courant. Ainsi, le paramètre d'ordre, noté $\psi(r)$, est nul lorsque l'échantillon est dans son état normal.

En prenant comme hypothèse que ψ est petite avec de faibles variations dans l'espace, Ginzburg et Landau postulent l'expression suivante de l'énergie libre :

$$f = f_{n0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi} \quad (15)$$

Où : \mathbf{h} est le champ magnétique local ;

\mathbf{A} est le potentiel vecteur généré par le champ électromagnétique local.

En absence de champs et de gradients, l'expression de l'énergie libre devient :

$$f_s - f_n = \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 \quad (16)$$

Le coefficient β doit être positif pour qu'une solution physique soit possible.

Lorsque le coefficient α est positif, la seule solution possible est l'état normal. Lorsque α est négatif, le minimum de l'énergie libre a lieu pour :

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (17)$$

Le coefficient α détermine ainsi si le supraconducteur est dans un état normal ($T > T_c$) ou dans un état supraconducteur ($T < T_c$). Ce comportement est résumé dans la figure I.10

représentant la variation de l'énergie libre en fonction de ψ . Dans l'état supraconducteur, le minimum de l'énergie libre correspond à l'énergie de condensation et on a :

$$F = f_n - f_s = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -\frac{H_c^2}{8\pi} \quad (18)$$

où : H_c est le champ critique thermodynamique .

Ginzburg et Landau déduisent deux longueurs caractéristiques représentant l'état supraconducteur :

- Une longueur de cohérence ξ , telle que :

$$\xi(T) = \sqrt{\hbar^2 / 2m | \alpha(T) |} \quad (19)$$

Cette longueur correspond à la longueur de de corrélation d'une paire de Cooper introduite par le modèle BCS décrit plus loin. Elle caractérise les variations spatiales du paramètre d'ordre. Sa variation avec la température peut être considérée comme :

$$\xi \propto 1/\sqrt{1-t} \quad \text{avec } t=T/T_c.$$

- Une longueur de pénétration effective λ_{eff} dépendant de celle de London λ_L , telle que :

$$\lambda_{\text{eff}}(t) = \lambda_L(t) \left(\frac{\xi_0}{1.33l} \right)^{1/2} \quad (20)$$

dans le cas d'une limite sale correspondant au supraconducteurs de type II, avec :

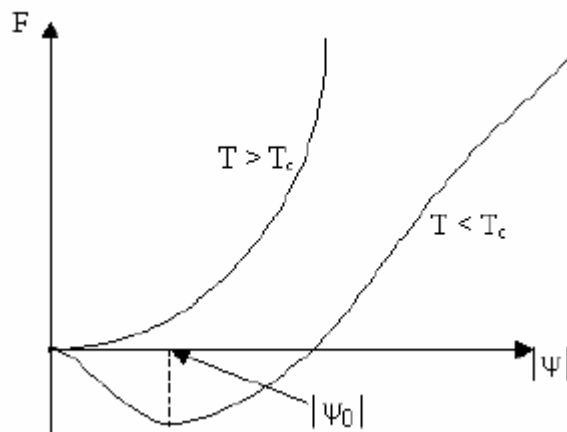


Figure I. 10 : Energie libre en fonction de $|\psi|$ pour $T < T_c$ et $T > T_c$. Dans l'état supraconducteur, le système gagne une énergie appelée énergie de condensation et égale à la valeur de F pour $\psi = \psi_0$.

$$\lambda_L(t) = \frac{\lambda_L(0)}{[2(1-t)]^{1/2}} \quad (21)$$

Le rapport des deux longueurs caractéristiques est appelé paramètre de Ginzburg-Landau. Ce rapport noté κ est constant près de T_c . Son expression générale est la suivante :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{mc}{2\hbar e} \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (22)$$

La valeur de $\kappa = 1/\sqrt{2}$ permet à Ginzburg et Landau de définir le passage entre deux types de comportement : la limite propre correspondant à des supraconducteurs de type I (en général des métaux purs donc propres) et la limite sale correspondant à des supraconducteurs de type II (en général des métaux avec des impuretés ou alliages et donc sales).

A. A. Abrikosov met au point une théorie (exposée plus loin) confirmant cette classification en fonction des valeurs de κ et définissant les types de supraconducteurs pour leurs propriétés magnétiques :

- $\kappa < 1/\sqrt{2}$: le supraconducteur est dit de type I ;
- $\kappa > 1/\sqrt{2}$: le supraconducteur est dit de type II.

Les comportements des deux types de supraconducteurs est schématisé par la figure I.11 représentant les variations spatiales de λ et ξ à l'interface supraconducteur-vide.

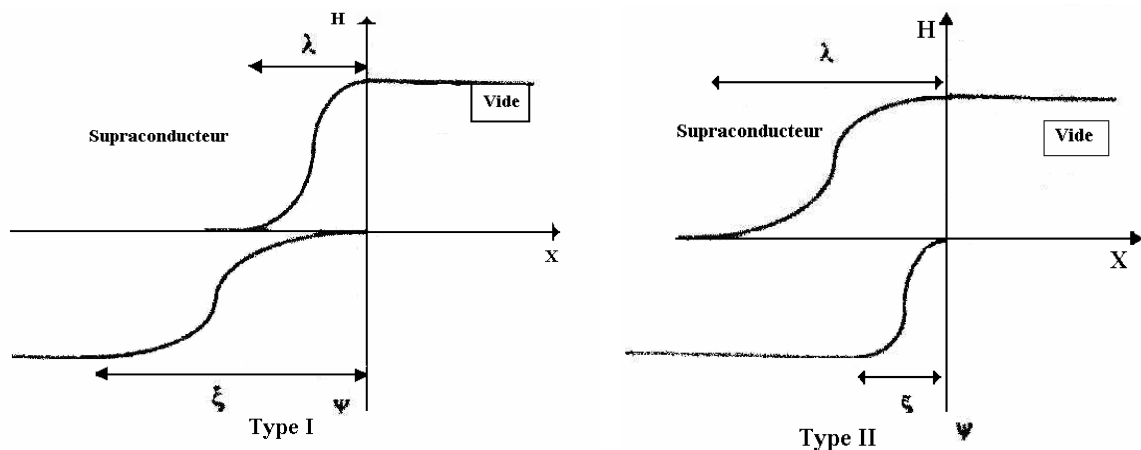


Fig. I.11: Représentation schématique des variations spatiales de λ et ξ à la surface en fonction du type de supraconducteur.

1.7.3. Théorie BCS

En 1957, John Bardeen, Leon Cooper, John Schrieffer reçoivent le prix Nobel de physique pour leur théorie qui donne pour la première fois une description cohérente de l'état

supraconducteur [19]. J. Bardeen s'intéressait à l'interaction entre les électrons et les vibrations des ions du réseau cristallin. Il avait observé que cette interaction pouvait conduire indirectement à une attraction entre électrons.

Le réseau cristallin est déformé par le passage d'un électron qui en polarisant le milieu attire les ions positifs du même environnement. Cette déformation (ou vibration) se propage (phonon) pour créer, dans un autre environnement, un excès de charges positives (déplacement des ions) qui attire à son tour un second électron. On parle alors de création de paires d'électrons appelées les paires de Cooper (figures I.12 et I.13) [18] dont le centre de masse a la particularité d'avoir un moment d'inertie nulle.

Cela conduit à une augmentation nette du potentiel attractif. Les paires de Cooper constituent des états singulets de spins, c'est à dire deux particules de charges égales avec des moments de spins égaux mais opposés : il s'agit de bosons. La création de paires de Cooper correspond à une condensation de Bose Einstein, un état particulier de la matière à basse température caractérisé par la possibilité pour les bosons (les paires de Cooper) d'occuper en nombre illimité le même état d'énergie, le plus bas. L'effet de condensation à basse température, introduit par J.R. Schieffer, a permis d'expliquer le rassemblement des paires de Cooper dans un même état et leur comportement comme une seule onde collective. Cette condensation se traduit par une diminution des porteurs de charge dont le nombre est réduit de moitié. La création de paires de Cooper est possible dans un intervalle d'énergie ou gap Δ_G autour du niveau de Fermi ($E_F \pm \Delta_G$).

La théorie BCS permet d'obtenir l'expression de T_c :

$$T_c = 1.14 \langle \omega \rangle e^{\frac{-1}{N_0 V}} \quad (23)$$

Où : N_0 est la densité d'états au niveau de Fermi à $T = 0K$;

V le potentiel de couplage résultant de l'interaction électron-phonon ;

$\langle \omega \rangle$ l'énergie moyenne des phonons.

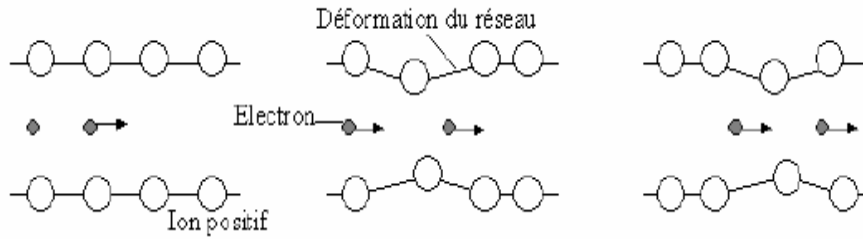


Fig.I.12: Représentation schématique par la théorie BCS du mécanisme expliquant la supraconduction des matériaux.

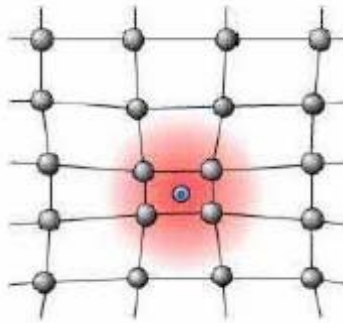


Fig.I.13 : Représentation schématique de la déformation du réseau lors du passage d'un électron.

De la même manière l'expression suivante du gap est obtenue :

$$\Delta_G \approx 2\hbar\omega_c e^{\frac{-1}{N_0V}} \quad (24)$$

Où : ω_c représente la fréquence de coupure des phonons.

Le couplage des deux expressions donne, avec la formule suivante, une assez bonne approximation du gap en fonction de T_c :

$$2\Delta_G \cong 3.5 K_B T_c. \quad (25)$$

Où : T_c : température critique;

K_B : constante de Boltzmann.

Ces calculs, appliqués aux métaux et alliages connus, ont permis d'affirmer que la T_c ne pouvait pas dépasser la valeur de 30 K. Cette affirmation a été une règle admise par la majorité

de la communauté scientifique jusqu'à sa remise en cause par la découverte des SHTC et surtout de MgB_2 , alliage intermétallique ayant une T_c de 39 K.

I.7.4. Théorie d'Abrikosov :

En 1957, A. Abrikosov, en considérant des supraconducteurs ayant un κ très grand, propose une théorie de l'état mixte [20] dans les supraconducteurs de type II. Ce dernier type de supraconducteur diffère du premier type (type I) par l'existence de cet état mixte dont la plus importante caractéristique est que le diamagnétisme n'y est pas parfait. Inspirée du modèle de Ginzburg et Landau, et 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. Abrikosov propose ainsi sa classification déjà citée plus haut en accord avec celle proposée déjà par Ginzburg et Landau (limites sale et propre).

Abrikosov montre qu'en présence d'un champ magnétique, il est avantageux de créer une structure très divisée où phases normales et supraconductrices coexistent de façon à limiter l'énergie diamagnétique positive des courants d'écrantage. On qualifie cet état de mixte. Cet état est bien contrôlé par des effets quantiques.

La théorie (comme les expériences) montre que les régions normales ont la forme de tubes parallèles au champ magnétique. Ces tubes sont entourés de tourbillons de courants supraconducteurs, d'où le nom de vortex comme déjà dit plus haut. Chacun de ces tubes porte un quanta de flux magnétique d'amplitude Φ_0 .

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (26)$$

La région normale ou cœur du vortex a pour diamètre 2ξ . Cette valeur correspond aussi au diamètre minimum des boucles de courants supraconducteurs, un diamètre plus petit provoque le dépairage des électrons de la boucle et la création de la zone normale.

Les vortex (ou lignes de flux), décrits plus loin, n'étant pas indépendants et se repoussant, forment un réseau triangulaire. Ce réseau porte aussi le nom de réseau d'Abrikosov. Le pas du

réseau, confirmé expérimentalement, est: $a = \left(\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2}$ (27) [20].

I.8. Les vortex :

Avec sa théorie de l'état mixte le physicien A. A. Abrikosov introduit le concept de vortex pour modéliser la pénétration du champ magnétique dans les matériaux de type II. Les vortex ont la forme de minuscules tourbillons d'électricité contenant chacun un quantum de flux magnétique Φ_0 . Ces tourbillons sont appelés vortex par analogie avec ceux observés dans d'autres systèmes physiques comme l'hélium superfluide.

Dans l'état mixte les vortex sont aussi des centres de dissipation d'énergie. Un vortex possède un cœur de rayon ξ constitué d'une région non supraconductrice. Lorsque le matériau est isotrope, le cœur a une forme cylindrique avec un axe parallèle au champ magnétique appliqué (Fig. I.14.). Dans les cœurs les porteurs de charge (électrons ou trous appelés aussi quasi-particules) ont une distribution énergétique quantifiée selon celle de l'état normal. Les excitations électroniques de ces quasi-particules restent confinées dans le cœur tant que leur énergie n'excède pas le gap supraconducteur $\Delta_G(T)$. Afin de diminuer l'énergie totale, le matériau va augmenter le nombre d'interfaces de dissipation en réduisant la taille des vortex à leur minimum et en augmentant leur nombre.

I.8.1. Piégeage des vortex :

Dans l'état mixte, l'existence dans un échantillon supraconducteur [21], soumis à un champ magnétique H suivant l'axe z , d'un courant de conduction de densité de courant J_x le long de l'axe x (Fig. I 15) provoque sur chaque segment dl de ligne de vortex une force de Lorentz

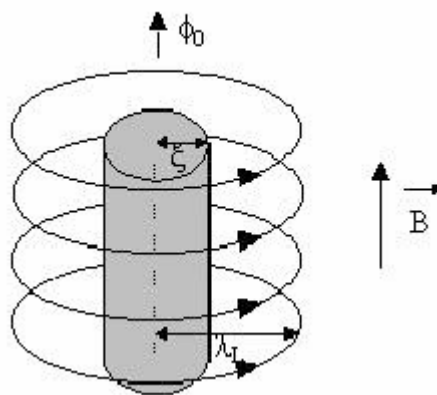


Fig.1.14 : Représentation schéma d'un vortex.

$$F_L = \frac{\phi_0}{c} \vec{J} \wedge d\vec{l} = \vec{J} \wedge \vec{H} \quad (28)$$

Cette force de Lorentz est perpendiculaire au courant de transport et au champ magnétique.

L'absence de mouvement des vortex met en évidence une force qui équilibre celle de Lorentz. Cette force est appelée force de piégeage ou d'ancrage. Les défauts dans les supraconducteurs peuvent constituer des centres d'ancrage des vortex. La variation spatiale de l'énergie de condensation explique le phénomène de piégeage des vortex. Les porteurs de charge normaux constituant le cœur des vortex ont une énergie qui n'est pas nulle. Le système minimise cette énergie, et donc augmente l'énergie de condensation, en plaçant le cœur des vortex dans les zones favorables comme le puits de potentiel généré par les défauts.

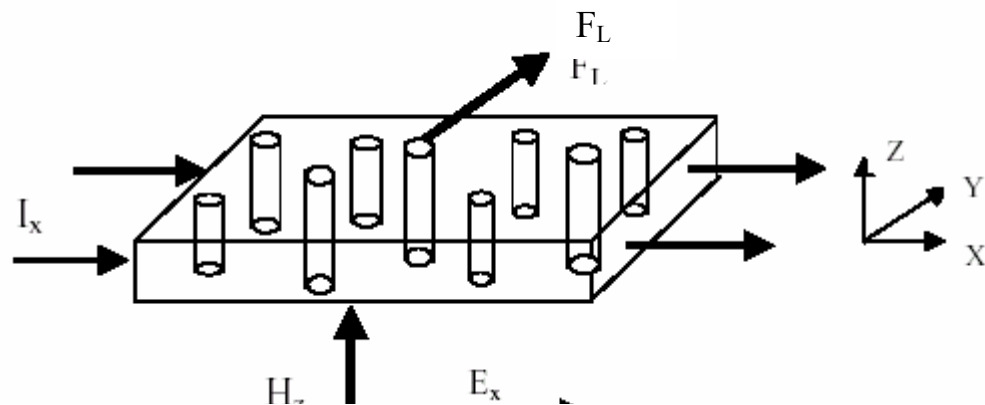


Fig I. 15 Représentation schématique de la force de Lorentz, induite par le courant de conduction, agissant sur les vortex.

I.8.2. Mouvement des vortex :

Lorsque l'ancrage n'est pas assez fort, les vortex se déplacent librement dans la direction perpendiculaire au courant. Alternativement le réseau bouge et la dissipation d'énergie est d'autant plus effective que la vitesse du réseau est grande afin de limiter son accélération. La vitesse de ce mouvement est limitée par les interactions entre les vortex et par les interactions des vortex avec le courant de transport.

En supposant un mouvement des vortex avec une vitesse constante v_ϕ , un champ électrique E est induit :

$$\vec{E} \propto \vec{v}_\phi \wedge \vec{H}_\phi \quad (29)$$

\vec{E} est perpendiculaire à \vec{v}_ϕ et au champ H_ϕ produit par les vortex. \vec{E} est donc parallèle au courant de transport \vec{J} . Il en résulte une dissipation et donc une résistivité ohmique non nulle

$$\rho = \frac{E}{J} \propto |\vec{v}_\phi \wedge \vec{H}_\phi| / J \quad (30)$$

Ce phénomène appelé "Flux Flow" conduit généralement à une transition vers l'état normal. Toutefois, la maîtrise des matériaux et des conditions d'utilisation a permis la réalisation de dispositifs électronique ultra rapides basés sur le "Flux Flow".

Les mouvements de vortex peuvent avoir une autre nature avec le phénomène de "Flux Creep". Le "Flux Creep" consiste en des sauts de vortex thermiquement activés d'un puit de potentiel à un autre voisin. Les sauts se font le plus souvent par paquets de vortex. Le mouvement des vortex n'est pas continu. Le "Flux Creep", lorsqu'il est modéré, ne constitue pas une gêne pour les applications pratiques.

Chapitre II

*Structure Cristallographique
et Effet du Dopage*

II.1.Introduction :

Ce chapitre décrit les caractéristiques des SHTC en mettant un accent particulier sur la structure cristallographique et l'effet du dopage.

Jusqu'en 1986, la plupart des composés supraconducteurs étaient des métaux ou des alliages métalliques. Les quelques oxydes, connus pourtant depuis des dizaines d'années, n'avaient pas été étudiés de manière approfondie à cause de leur température de transition assez peu élevée. LiTi_2O_4 et BaPbBiO_3 faisaient exception avec une température critique T_c de ~ 13 K. En 1986 Georg Bednorz et Alex Müller montrent que le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ est supraconducteur avec une température de transition de ~ 38 K [21]. Cette découverte provoque une intense activité de recherche avec une longue liste de nouveaux composés supraconducteurs ayant une T_C qui dépasse largement, dans l'intervalle de deux ans, la température de l'azote liquide.

II .2. Caractéristiques :

Les SHTC sont en grande majorité des céramiques à base d'oxyde de cuivre CuO_2 , appelés pour cela cuprates. Ces cuprates contiennent dans leurs structures un ou plusieurs plans à base de cellules CuO_2 . Les atomes de cuivres sont entourés d'atomes d'oxygène disposés en carré à des distances de $1,9 \text{ \AA}$ et font généralement partie d'une structure pyramidale, caractéristique des pérovskites, où un cinquième atome d'oxygène est associé.

II .3. Structure cristalline des SHTC :

En général, la structure des cuprates comporte des plans à base d'oxyde de cuivre. Entre ces plans s'intercalent d'autres plans à base de cations. La structure comporte principalement deux types de cations dont le couple détermine les propriétés du composé. Les plus étudiés et aussi les premiers découverts sont à base des couples (Y, Ba), (La, Sr) et (Bi, Sr) [22]. La diffraction de neutrons et de rayons X a permis de montrer que la structure des SHTC est dérivée de celle de la pérovskite. Cette structure comporte des lacunes en oxygène correspondant à un déficit en atomes d'oxygène qui, dans le cas de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par exemple, pour 9 cellules varie entre 2 ($\delta = 0$) et 3 ($\delta = 1$) [23].

La structure pérovskite est caractérisée par des octaèdres formés par les atomes d'oxygène entourant l'atome de cuivre. Suivant le nombre n de plans CuO_2 , le nombre d'atomes

d'oxygène entourant l'atome de cuivre passe de 6 à 4 et la structure est composée d'octaèdres CuO_6 pour $n = 1$, de pyramides CuO_5 (octaèdre divisé en deux) pour $n = 2$ auxquelles s'ajoutent des carrés CuO_4 pour $n = 3$. C'est ce que montrent les structures des composés à base de bismuth dans la figure II.1. Ces octaèdres, pyramides ou carrés, suivant le cas, forment un réseau bidimensionnel (les plans CuO_2) avec une symétrie quadratique. Une distorsion orthorhombique, plus ou moins importante suivant le composé, peut être observée. Dans les composés à base de Bismuth la T_c augmente avec le nombre de plans CuO_2 mais cette règle est contredite dans d'autres cuprates. Les cuprates ainsi constitués d'un empilement de différents plans, dont les plans CuO_2 , présentent une structure lamellaire ou en feuillets.

II .4. Structure des composés à base de Bismuth :

Ces composés ont pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+d}$ où n varie de 1 jusqu'à 3. Cette famille, notée par le terme BSCCO, comporte ainsi 3 phases supraconductrices Bi2201, Bi2212 et Bi2223 avec une température critique variant de 20 K à 110 K selon la valeur de n . La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Bi2201) a été synthétisée à Caen par l'équipe du professeur B. Raveau en 1987. Elle possède une température critique de 20K. La phase Bi2212, synthétisée par Maeda *et al* en 1988 [24] a une température critique comprise entre 80 et 90K. La phase Bi2223, découverte l'année suivante par Tarascon *et al*, a température critique de 110K [25].

La structure lamellaire de cette famille est constituée de plans BiO, SrO et CuO_2 empilés selon l'axe cristallographique c . L'empilement des plans est de type Na Cl. Les plans BiO et SrO sont doubles. La succession de l'empilement est constitué de manière que les deux plans SrO sont de part et d'autres des plans CuO_2 et les plans BiO sont positionnés de part et d'autre de l'ensemble. Le calcium, présent dans Bi2212 et Bi2223, s'intercale entre deux plans CuO_2 . Les plans CuO_2 sont responsables des propriétés supraconductrices, les plans doubles BiO jouent le rôle de réservoirs de charge, alors que les plans supplémentaires SrO assurent la stabilité de la structure [26].

Le tableau II.1 [27] résume les paramètres de mailles et la T_c des trois phases de la famille BSCCO.

La figure II. 1 donne une représentation schématique des structures cristallographiques des trois phases de la famille BSCCO dans le cas d'une substitution par le plomb sur le site du bismuth. La figure II.2 donne une idée des positions relatives des mailles cristallines adjacentes.

	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	Tc(°)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	5.36	5.40	5.39	10K
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$	5.37	5.42	5.40	85K
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	24.6	30.93	37.0	110K

Tableau II.1: Paramètres de mailles et Tc des trois phases de la famille BSCCO [38].

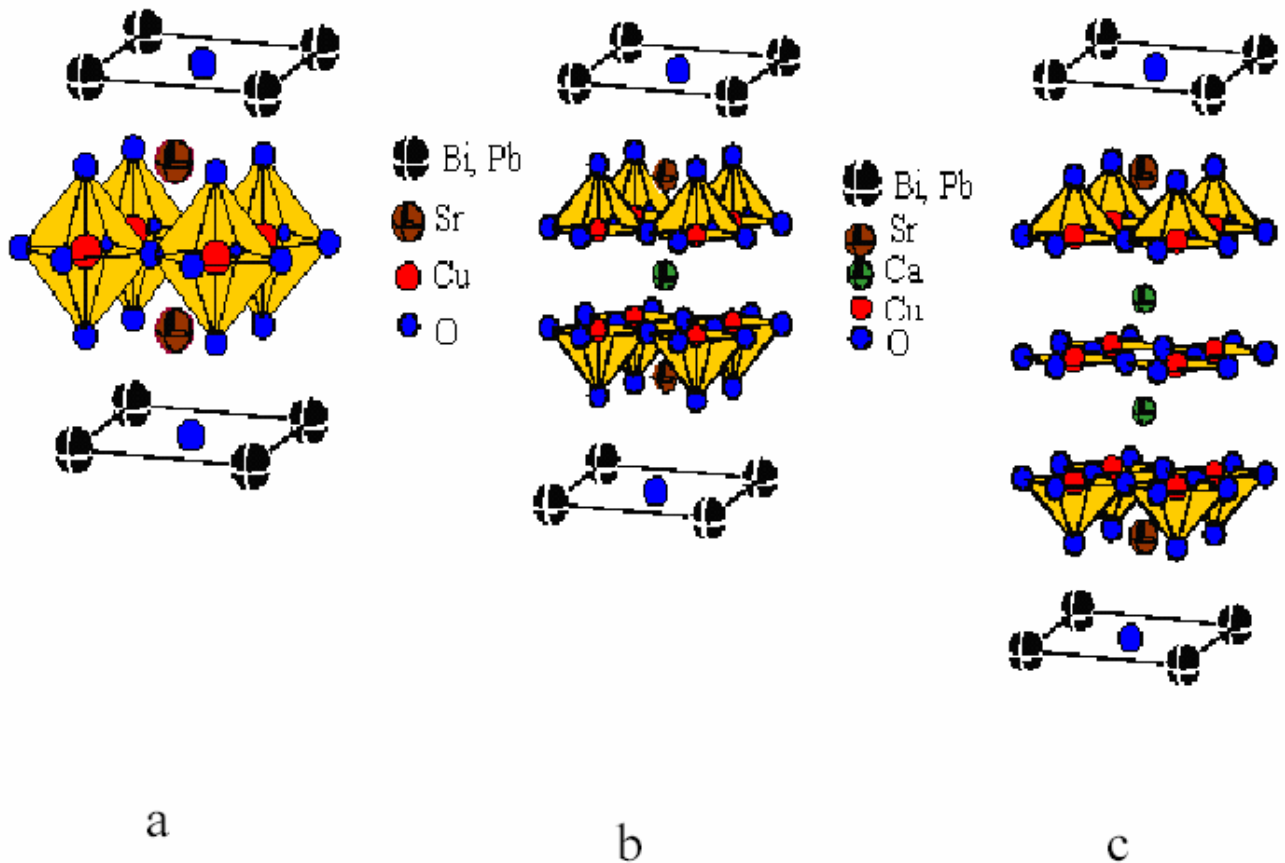


Fig.II.1 Représentation schématique des structures cristallographiques des phases de la famille BSCCO :

- a) $(\text{Bi,Pb})2201$
- b) $(\text{Bi,Pb})2212$
- c) $(\text{Bi,Pb})2223$.

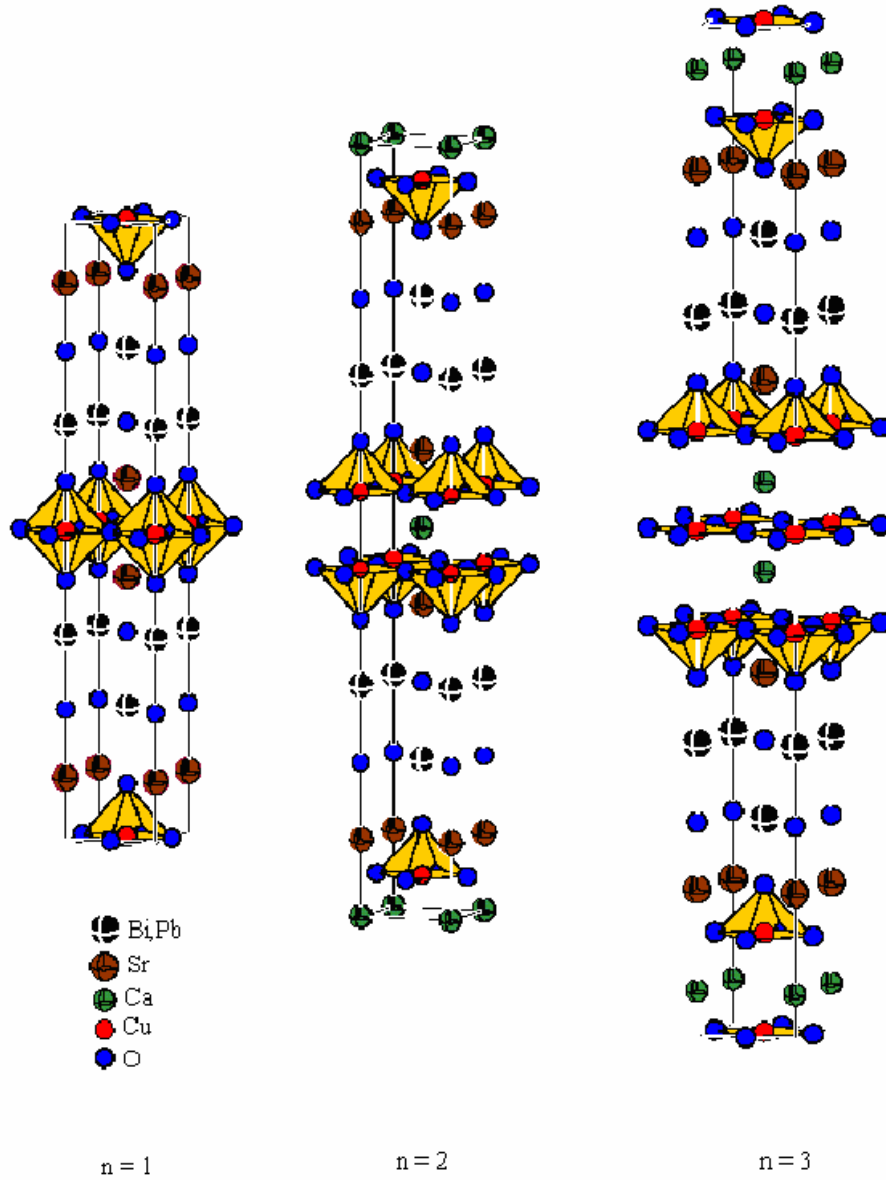


Fig.II.2. Représentation schématique des structures cristallines des composés de la figure II.1 montrant les positions relatives des mailles adjacentes [29].

II .5. Propriétés générales des cuprates :

II .5.1. Les plans CuO_2 :

Les plans CuO_2 constituent l'élément essentiel des cuprates supraconducteurs. Ces plans bidimensionnels sont séparés par des blocs réservoirs de charges (Fig. II.3).

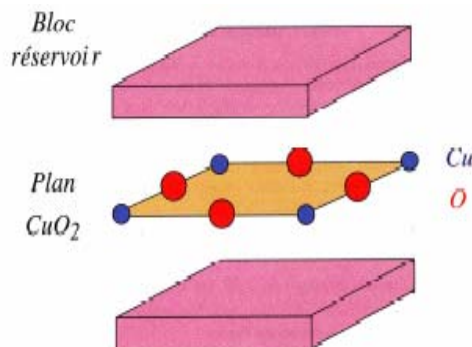


Fig.II.3. Représentation schématique de la brique élémentaire constituant les cuprates : un plan CuO_2 en sandwich entre deux blocs réservoirs l'alimentant en porteurs

Trois propriétés particulières des plans CuO_2 expliquent la nature des cuprates :

- Présence d'ions de transition Cu^{+2} , avec une configuration $3d^9$ possédant un seul trou sur une orbitale $d_{x^2-y^2}$; la bande formée par cette orbitale est à demi remplie ; la répulsion coulombienne U_d sur cette orbitale est très élevée ; la valeur $1/2$ du spin de Cu^{+2} est faible [30]; elle renforce les effets de fluctuations quantiques du spin ;
- Covalence forte entre les ions Cu^{+2} et O^{-2} liée à la géométrie des plans CuO_2 (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.9\AA) et au fait que les niveaux électroniques ϵ_p de l'oxygène et ϵ_d du cuivre sont les plus proches; cette covalence correspond à l'hybridation entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du cuivre et l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu ;
- Structure bidimensionnelle renforçant les effets quantiques dans les plans CuO_2 ; on trouve deux bandes remplies s et p provenant de l'oxygène et une autre bande presque remplie provenant du Cu.

Le système devrait donc, d'après la théorie des bandes, se comporter comme un bon métal. Or ces composés sont des isolants antiferromagnétiques [31]. Ce phénomène s'explique par la localisation des électrons provoquée par la répulsion coulombienne qui est trop forte pour permettre une description de ces systèmes par la théorie des bandes. Il est connu sous le nom de localisation de Mott [32]. L'ordre antiferromagnétique s'établit en dessous de $T=T_N$ (température de Néel) [33], et le composé est dit de Mott.

Lorsque le nombre de trous dans les plans CuO_2 augmente et devient assez important, le déplacement des porteurs de charge (les trous) dans ces plans devient possible et le système passe, à basse température, d'un état isolant à un état supraconducteur. Un dopage plus élevé (nombre de trous plus élevé), fait passer, toujours à basse température, le matériau dans l'état normal non supraconducteur. La température critique T_c est maximum lorsque le dopage est optimum. Cette valeur optimum est d'environ 0,15 trous par plan CuO_2 . La figure II.4 donne le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs dans le plan (p, T) où p représente le nombre de trous par plans CuO_2 .

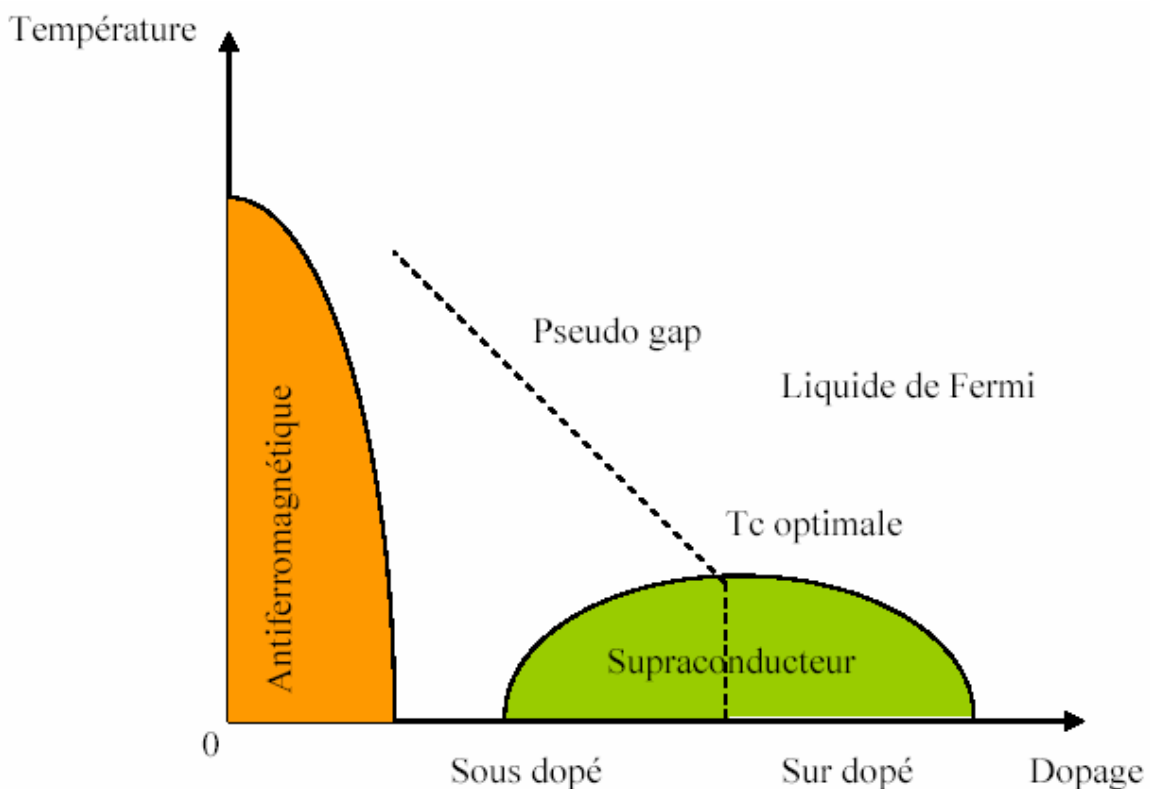


Figure II 4 : Diagramme de phase des cuprates supraconducteurs [34]

Les régions du diagramme de phase à droite et à gauche de cet état optimal, sont appelées respectivement sur dopée et sous dopée. La ligne de pseudo gap définit, dans la zone sous dopée et dans l'état normal, une température T^* . Ce passage est connue sous le nom « d'ouverture d'un

pseudo gap » et serait précurseur de l'état supraconducteur [35,36]. L'ouverture du pseudo gap ne représente pas une vraie transition de phase. En particulier, aucun pic dans la chaleur spécifique ne lui correspond. Par contre, les mesures, à l'état normal, de résistivité et de résonance magnétique nucléaire le mettent en évidence.

II .5.2. Région antiferromagnétique :

Au dessous de la température de Néel T_N , le matériau est un isolant antiferromagnétique [37]. Ses propriétés magnétiques sont déterminées par les électrons des atomes de cuivre des plans CuO_2 et aussi par l'ordre des atomes de Cu et d'oxygène dans ces mêmes plans. La bande $3d_{x^2-y^2}$, pour Cu, est séparée en deux niveaux dits de « Hubbard » à cause de la forte répulsion coulombienne (figures II.5 et II.6). Le niveau bas est occupé par l'électron célibataire alors que le niveau haut est vide. La bande $2p_\sigma$ de l'oxygène, qui se trouve entre les deux bandes Hubbard, est séparée de la bande supérieure (bande Hubbard de conduction) par un gap d'énergie « Δ_{CT} » de transfert de charge. Ce comportement est semblable à celui d'un isolant.

Les moments magnétiques des Cu des plans CuO_2 se rangent antiferromagnétiquement

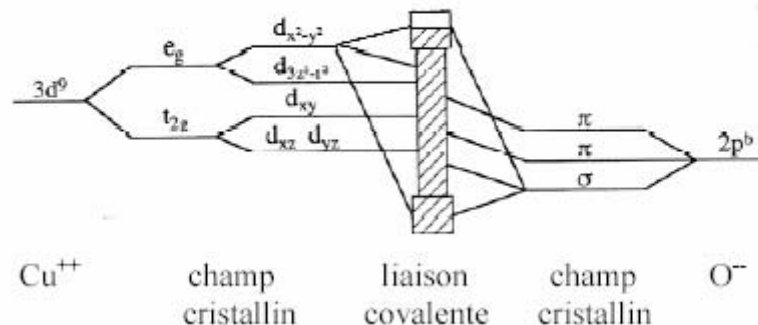


Fig. II.5 : Niveaux d'énergie électronique mis en jeu entre les ions Cu^{++} et O^{2-} dans le plan CuO_2 [37].

via un mécanisme de super-échange d'Anderson. En absence de dopage, la température T_N prévue est comprise entre 1300 K et 1700 K. cette valeur correspond au couplage entre spins premiers proches voisins. Le fort caractère bidimensionnel (2D) des SHTC et les fluctuations quantiques réduisent la valeur de T_N , pour un dopage nul, à 300 K. Avec l'augmentation du dopage en porteurs de charges, T_N diminue jusqu'à s'annuler pour un dopage inférieur à celui d'environ 0,05 porteurs de charges par plan CuO_2 où le matériau commence à présenter de la supraconductivité [37]. L'ordre antiferromagnétique à grande distance disparaît alors complètement.

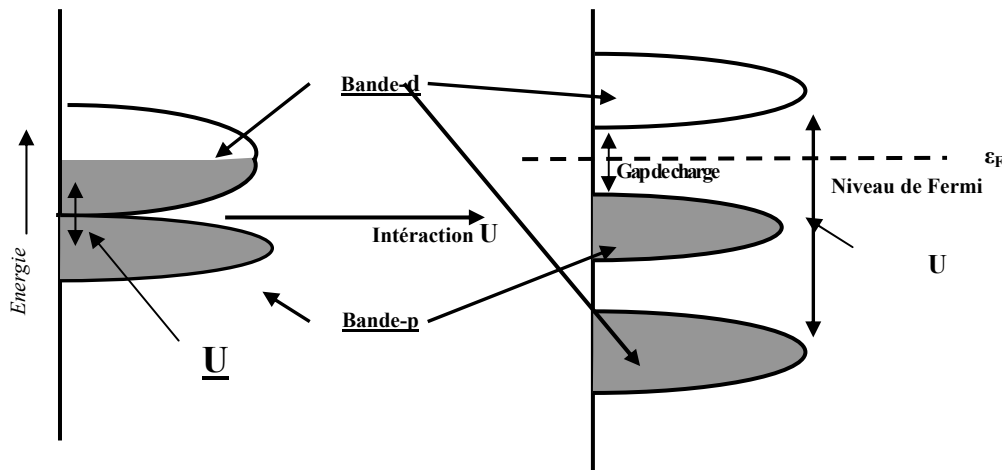


Fig II.6 : Création des niveaux de Hubbard et intercalation de la bande p de l'oxygène [37].

II.5.3. La région supraconductrice :

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

- La première partie correspond au sous dopage où la température critique T_c augmente suivant le dopage jusqu'à une valeur maximale correspondant au dopage optimum ;
- La deuxième partie correspond au sur dopage ; Dans cette partie la T_c décroît lors de l'augmentation du dopage jusqu'à ce que la supraconductivité disparaisse ; Par rapport à l'état sous dopé, l'état sur dopé est très incomplet de connaissances, du point de vue expérimental.

La formation de l'état supraconducteur s'accompagne de l'apparition d'un mode résonant de fluctuations antiferromagnétiques, observé grâce à la diffraction des neutrons, observé exclusivement en dessous de T_c . Depuis sa découverte, cette excitation magnétique collective a été largement étudiée. Au dopage optimal, l'énergie de ce mode vaut environ 41meV dans les YBCO et varie légèrement suivant la famille de cuprates (43 meV dans Bi2201 et 47meV dans Tl2201). Ce mode de résonance a été observé dans tous les cuprates étudiés en diffraction des neutrons, aussi bien ceux avec un plan CuO_2 que ceux avec deux plans CuO_2 . L'énergie de ce pic diminue alors que sa largeur augmente quand le dopage diminue dans le régime sous dopé.

II.6. Effet des substitutions dans la phase Bi2212 :

II.6.1. Introduction

Le composé Bi2212 est l'un des matériaux supraconducteurs à haute température critique ayant été l'objet des plus importantes et plus variées études expérimentales. Comme déjà dit plus haut, les propriétés physiques de cette phase (Bi2212) sont anisotropes. Sa structure caractéristique en sandwich est constituée de plans supraconducteurs CuO₂ intercalés entre l'alliage d'autres plans isolants pouvant constituer des réservoirs de charge. Dans ce composé, le dopage, ou substitution, par d'autres éléments influe sur ses propriétés microstructurales et physiques. La substitution peut se faire sur les différents sites des atomes de la phase Bi2212. Elle peut conduire à une légère augmentation de la température critique.

II.6.2. Substitution dans le site Bi :

La substitution de Bi par Pb se traduit par une amélioration remarquable des propriétés supraconductrices et une T_c plus élevée. Sous fort champ magnétique, la densité de courant critique est réduite de manière significative à des températures supérieures à 20 K. Hiroi *et al.* montrent que la densité de courant critique J_c est améliorée dans les composés (Bi,Pb)2212 [38] lorsque le dopage en plomb est élevé. Les nombreux travaux sur ces céramiques indiquent que le dopage par Pb augmente aussi la fraction volumique de la phase Bi2223. Ce résultat est obtenu aussi avec un dopage par Pb et Sb où une légère augmentation de la T_c est observée [39].

II.6.3. Substitution dans le site Sr :

La substitution par Pr modifie de manière importante la supraconductivité et le couplage des plans CuO₂. La T_c augmente légèrement lorsque le taux de Pr est faible puis diminue brusquement pour des taux plus élevés. La suppression de T_c peut être expliquée par le remplissage des trous. Le volume supraconducteur effectif diminue également avec le taux de Pr [40]. L'effet de la substitution sur les sites de Sr est considéré comme produisant un effet exactement identique à celui sur les sites de Ca [41-42].

II.6.4. Substitution dans le site Ca :

Plusieurs travaux ont été faits sur l'effet de la substitution dans les sites Ca par des éléments de terres rares [43]. Les résultats montrent que le dopant ne change pas la structure de manière fondamentale et l'augmentation du taux de substitution rend le matériau isolant [44]. X. F. Sun *et al* montrent [45] en substituant le calcium par Pr dans des monocristaux de

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0 \div 0.78$) que la variation de T_c en fonction de la densité n , des porteurs de charge, peut être décrite par une relation parabolique universelle :

$$T_c/T_{\text{max}} = 1 - 82.6 (n - 0.16)^2.$$

En supposant une densité n , des porteurs de charge, proportionnelle à la concentration x de Pr, F. Sun *et al* montrent que n a une décroissance linéaire en fonction de x . Ce résultat semble être une indication que le remplissage (ou recombinaison) des trous serait la principale cause de la suppression de T_c .

II.6.5. Substitution dans le site Cu :

Fondamentalement, l'effet de la substitution sur les emplacements de Cu est beaucoup plus fort parce qu'il affecte directement les propriétés supraconductrices par des changements dans les plans CuO_2 alors que la substitution sur Ca concerne le réservoir de charge et le couplage des plans CuO_2 . La possible diffraction des porteurs de charge induite dans le voisinage de l'atome substituant sur Ca ne modifie pas ce comportement.

Y. K. Kuo *et al* [46] montrent que la substitution sur le site Cu entraîne une diminution de T_c que l'impureté soit magnétique, telle le nickel, ou non magnétique, telle le zinc. C'est ce que montre aussi A. Mourachkine [47] sur des monocristaux, dopés par Ni ou Zn, élaborés en utilisant la méthode de flux. Avec des taux 1.5 % pour Ni et 1% pour Zn, les T_c des deux composés sont comparables et comprises entre 75 et 76 K. L'impureté magnétique (Ni) a deux états d'oxydation, Ni^{2+} et Ni^{3+} , alors que l'impureté non magnétique (Zn) n'en a qu'un seul, Zn^{2+} . La densité d'états est aussi affectée, mais de manière différente, par le dopage par Ni et Zn. L'auteur explique la réduction de T_c dans le cadre d'un modèle phénoménologique où la supraconductivité est considérée comme la résultante d'un couplage de type magnétique entre les plans CuO_2 qui sont considérés comme étant des rubans avec une charge électrique. Les fluctuations de charge dans ses rubans se traduisent par des ondes de spins qui les couplent. L'effet de l'impureté est d'ancrer le ruban et donc de réduire la fluctuation et la supraconductivité.

Le dopage par Ni affecte aussi les propriétés physiques dans l'état normal comme le montrent H.L. Liu *et al* [48] avec une étude des propriétés optiques dans le plan ab . Dans l'état normal, la substitution par Ni provoque un changement considérable de la dépendance en fréquence de la conductivité optique.

L'étude, faite par D. T. Verebelyi *et al* [49], de l'effet des substitutions, par des atomes possédant un moment magnétique (Co, Fe et Ni), sur la conductivité thermique montre que la

supraconductivité n'est pas détruite. Par contre, cette même étude montre que la singularité dans la conductivité thermique, habituellement observée en-dessous de T_C , diminue avec le dopage. Ces auteurs ont mis au point un modèle phénoménologique qui sépare, dans la conductivité thermique, la contribution des phonons de celle des électrons en assumant un comportement en verre de phonons correspondant à un court libre parcours moyen. Ce modèle permet de montrer que la densité des porteurs de charge supraconducteurs diminue avec le dopage et que la condensation des porteurs de charge est incomplète.

II.6.6. Substitution par Na :

La substitution par le sodium, comme par d'autres métaux alcalins (le potassium par exemple), a déjà été étudiée aussi bien dans la phase Bi2212 que dans d'autres SHTC (YBaCuO par exemple). Ainsi la substitution de Na sur le site Ba d'YBaCuO [50], se traduit par un effet sur le pinning des vortex dans des cristaux élaborés par méthode MTG (Melt Textured Growth : texture par croissance à partir du mélange en fusion). De même dans les composés à base de mercure Hg1223 [51] une augmentation appréciable de la T_c est obtenue avec le dopage par Na.

Dans le cas de Bi2212, l'utilisation de métaux alcalins améliore l'obtention de la phase en favorisant des voies de diffusion plus rapide pour Ca et Cu vers la phase supraconductrice [52]. Cette amélioration est accompagnée par une augmentation de la T_c et de la taille des grains avec une meilleure texture. L'augmentation de la T_C est expliquée par le rôle du métal alcalin sur la stoechiométrie en oxygène.

Les substitutions par le sodium dans la phase Bi2212 peuvent avoir lieu indifféremment sur les sites Bi, Sr, Ca ou Cu avec une meilleure obtention de la phase lorsque le site choisi est soit Bi, soit Sr [53].

II.6.7. Co substitution dans la phase Bi2212

II.6.7.1. Plomb et substitution dans le site Ca

Comme cela a été dit plus haut, le rôle de la substitution du bismuth par le plomb dans la phase Bi2212 est d'augmenter la T_C et la densité de courant critique. Le plomb modifie la densité des trous au niveau du réservoir de charge constitué par la couche BiO. L'effet du plomb peut ainsi servir de modérateur ou d'amplificateur lorsque une deuxième substitution est effectuée soit au niveau des plans CuO_2 soit au niveau des autres plans (Sr ou Ca).

Avec une substitution par Dy, H. Berger et al [54] montrent la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans la phase Bi(Pb)2212. Lorsque la

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

II.6.7.2. Plomb et substitution dans le site Cu

La substitution par Zn ou Co se traduit par une diminution de la T_C comme le montre le travail de M.K.Yu et J.P.Franck [55]. La diminution induite par le cobalt est beaucoup plus importante que celle induite par le zinc sauf que pour ce dernier la supraconductivité disparaît beaucoup plus tôt. Avec des mesures de chaleur spécifique, les auteurs montrent que dans le cas de la substitution par Co le matériau présente une supraconductivité sans gap.

II.6.7.3. Potassium sur site Sr et sodium sur site Ca

Ce type de substitution a été réalisé par M. C. Sekhara *et al* [56] dans des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_{1-y}\text{Cu}_2\text{O}_z$ où $x = 0,1$ et $y = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$. M. C. Sekhara *et al* montrent que dans tous ces échantillons la phase Bi2212 obtenue est sans impuretés et que la T_{C0} (T_c correspondant à une tension nulle) est comprise entre 63 et 67 K.

Chapitre III

*Elaboration de la phase
Bi(Pb,Na)2212 et Techniques
de Caractérisation*

III.1.Introduction:

Ce chapitre présente les différentes étapes de l'élaboration des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

La réaction à l'état solide est la méthode utilisée pour la synthèse de nos échantillons. Dans cette méthode, les poudres d'oxydes ou carbonates des cations, constitutifs de la céramique à obtenir, sont mélangées avant de les faire réagir avec un traitement thermique effectué en plusieurs étapes. Ces étapes peuvent être précédées par des broyages intermédiaires. Les échantillons que nous avons élaborés appartiennent au système BSCCO et ont pour formule $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ avec $y = 0 ; 0,005 ; 0,010 ; 0,015 ; 0,020 ; 0,025$.

La méthode de réaction à l'état solide permet d'obtenir de bons résultats lorsque la stoechiométrie de départ est bien contrôlée, avec un bon calcul et une bonne pesée des masses des oxydes et carbonates des cations, et les paramètres temps et température de calcination et de frittage sont bien choisis.

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

III.2.Diagramme de phase du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O :

La plupart des composés supraconducteurs sont thermodynamiquement stables uniquement dans des gammes étroites de température et de pression partielle d'oxygène. Beaucoup d'entre eux sont métastables suivant les conditions de stockage et de fonctionnement.

Le diagramme de phase du système BSCCO permet la synthèse des différentes phases supraconductrices. Les phases SHTC Bi2201, Bi2212 et Bi2223 apparaissent dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O pour toutes les taux de Ca compris entre 0 et 2, sauf pour celui sans Ca correspondant au système Bi-Sr-Cu-O où seule la phase Bi2201 (ou phase Raveau) est présente. Ces phases appartiennent à la même famille structurale et leur formule chimique peut être écrite comme suit : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+d}$ ($n = 1, 2, 3$) [57].

L'obtention de la phase Bi2212 ($T_c = 85$ K) est relativement plus simple que celle de la phase Bi2223 ($T_c = 110$ K). La phase Bi2212 apparaît juste après quelques heures de frittage aux environs de $860-870$ °C, par contre la phase Bi2223 est formée après un long temps de réaction de plus d'une semaine à environ 870 °C [58].

Le système quaternaire (Bi_2O_3 , CaO , CuO , SrO) contient une multiplicité de phases distinctes et stables, supraconductrices ou non supraconductrices, existant parfois dans un intervalle étroit de composition. La variation de la nature des phases présentées en fonction de la composition dépend de la température [59].

La figure III.1 représente une coupe polytherme, suivant l'axe Bi2201-Bi2223, du diagramme de phases mesuré avec une pression partielle d'oxygène de 0.21 atmosphère. Cette figure montre que la phase Bi2212 est thermodynamiquement stable sur une large gamme de température avec une présence des composés Bi2201, Bi2223 ou Ca_2CuO_3 . La présence des phases parasites dépend des températures utilisées.

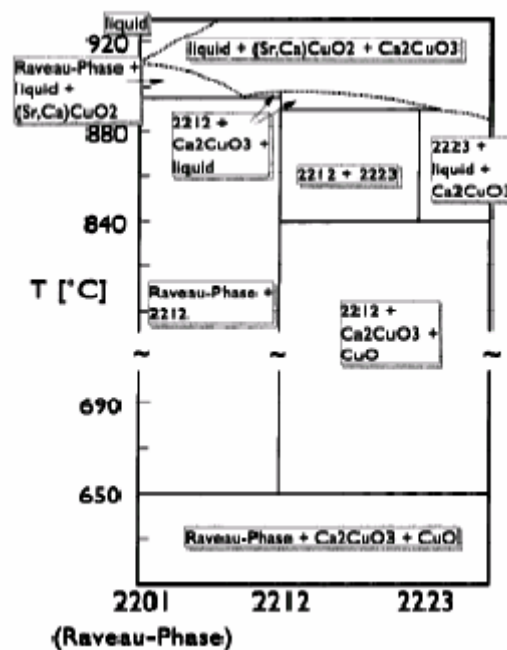
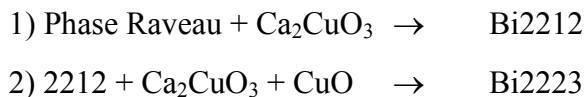


Fig.III.1 Coupe polytherme, suivant l'axe Bi2201-Bi2223, du diagramme de phases du système Bi-Sr-Ca-Cu-O mesuré avec une pression partielle d'oxygène de 0.21 atmosphère [60].

Les domaines de stabilité des phases supraconductrices (figure III.1) montrent que les phases du système BSCCO peuvent apparaître dans l'intervalle de température compris entre 800 °C et 890°C. Les phases Bi2201 et Bi2212 apparaissent plus stables à 800 °C et 850 °C respectivement. La phase Bi2223 est obtenue, avec un temps de maintien suffisamment long de plusieurs semaines, seulement lorsque la température est proche de celle de fusion à 885°C. Cette dernière (Bi-2223) est stable dans un intervalle étroit de 50°C autour de 865°C.

La première apparition de la phase Bi-2212, sous forme des cristaux, avec une composition "Bi₂Sr₂CaCu₂O_y" a lieu entre 600 à 660°C. Le point de fusion de la phase Raveau (Bi2201) est déterminé à 910°C. Cinq autres phases sont identifiées : Bi₂Sr₂CaCu₂O_y, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y, Ca₂CuO₃, (Sr,Ca)CuO₂ et CuO. Considérant l'équilibre de phase du système, la formation des phases supraconductrices Bi2212 et Bi2223 peut être exprimée selon les réactions suivantes:



III.3. Procédure d'élaboration de nos échantillons :

III.3.1. Préparation des mélanges :

La première étape de l'élaboration est de peser les produits de départ suivants : Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, PbO, CuO et Na₂CO₃ devant être mélangés pour obtenir les stoechiométries des différentes compositions. La pesée est effectuée avec une précision de 0.0001g.

- **Bi (Pb) 2212**

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

$$1.6 / 0.4 / 2 / 1 / 2$$

Ces proportions correspondent à la réaction suivante :

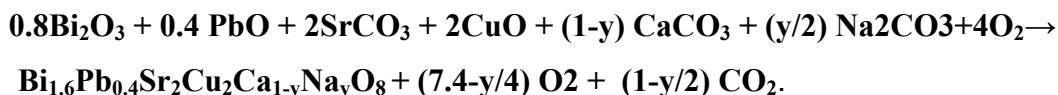


- **Bi (Pb) 2212 dopé Na**

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

$$1.6 / 0.4 / 2 / 2 / 1-y / y.$$

Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



III.3.2. Mélange et broyage :

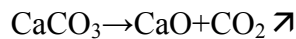
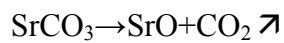
Dans cette opération les divers constituants : Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, PbO, CuO et Na₂CO₃ sont mélangés. Le mélange obtenu est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre homogène. Le broyage peut être répétée plusieurs fois au

cours de l'élaboration d'un échantillon afin d'obtenir une bonne répartition des composés utilisés et par conséquent une meilleure réactivité des différentes zones de l'échantillon.

III.3.3. Calcination :

La calcination consiste à chauffer l'échantillon en présence d'air ou dans une certaine atmosphère à haute température sans arriver à l'état de fusion (typiquement 500 à 1000°C [61]). Le but principal de l'opération est celui de décomposer les carbonates en éliminant le CO₂. Pour cela la poudre est non compactée pour faciliter le dégagement du CO₂. La figure III.2 présente le cycle thermique utilisé pour la calcination de nos échantillons à 800°C pendant 30h dans des creusets en alumine (Al₂O₃).

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



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

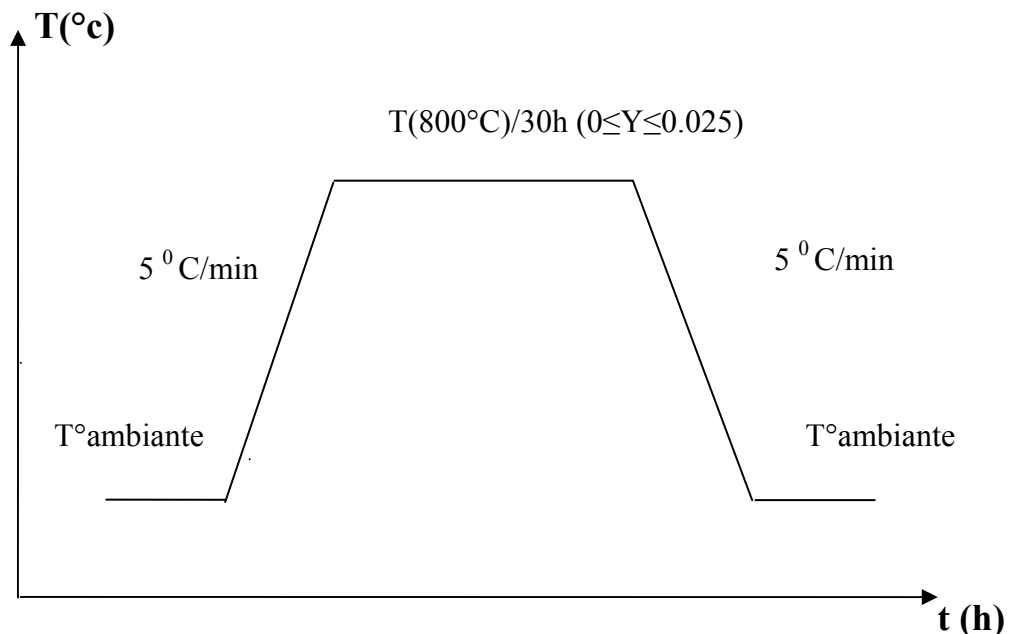


Fig. III.2. Programme thermique d'un cycle de calcination.

III.3.4. La mise en forme :

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

La mise en forme des pastilles est rarement utilisée avant la calcination, elle permet d'obtenir une cohésion de la masse.

III.3.5.Frittage :

Le frittage est un traitement thermique, dans des fours en atmosphère contrôlée, de la poudre compactée. Cette opération permet d'obtenir une cristallisation solide.

Le frittage peut être défini comme un processus par lequel un produit pulvérulent s'agglomère pour former un matériau dense sous l'action d'un traitement thermique, ou bien comme une consolidation sous l'action de la chaleur d'un matériau dispersé. Cette consolidation est accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Généralement, on distingue trois types de frittage : en phase solide, en phase liquide et réactif.

- En phase solide : tout les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage ;
- En phase liquide : au moins un des constituants est en phase liquide et au moins un des constituants reste en phase solide ;
- Réactif : Deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage.

Le frittage de nos échantillons a été effectué dans un creuset en alumine. Deux températures de frittage ont été choisies avec des temps de maintien propres à chaque température : 840 °C pendant 50 h et 850 °C pendant 40 h. Cela constitue ainsi, après le frittage, deux lots d'échantillons avec les mêmes concentrations de sodium. Le cycle thermique utilisé pour le frittage de nos échantillons est présenté dans la figure III.3.

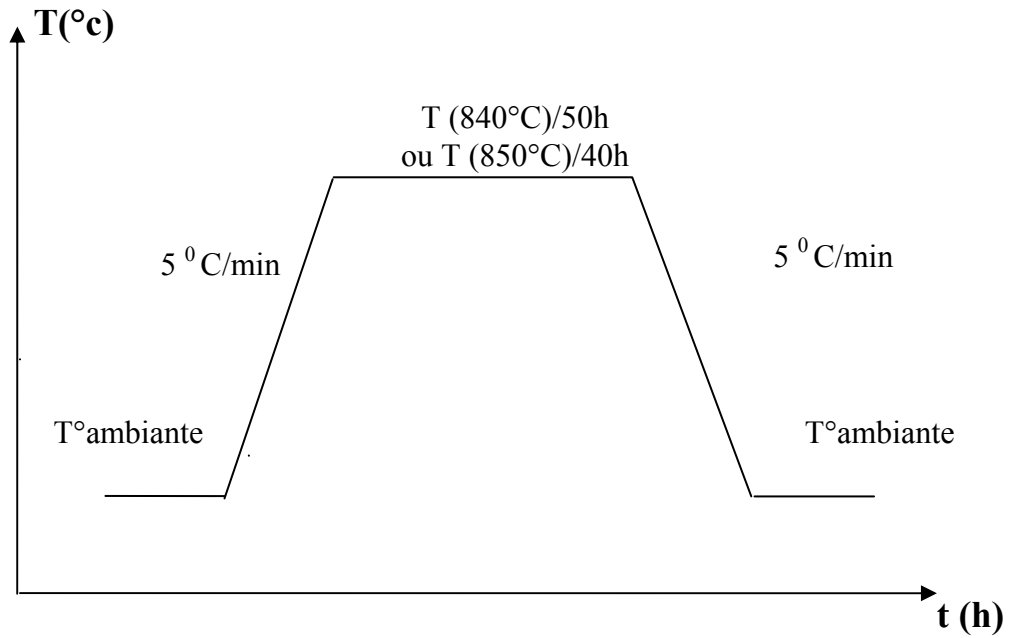


Fig. III.3. Représentation schématique du programme thermique d'un cycle de frittage.

L'organigramme représenté dans la figure III.4 résume la procédure d'élaboration des échantillons.

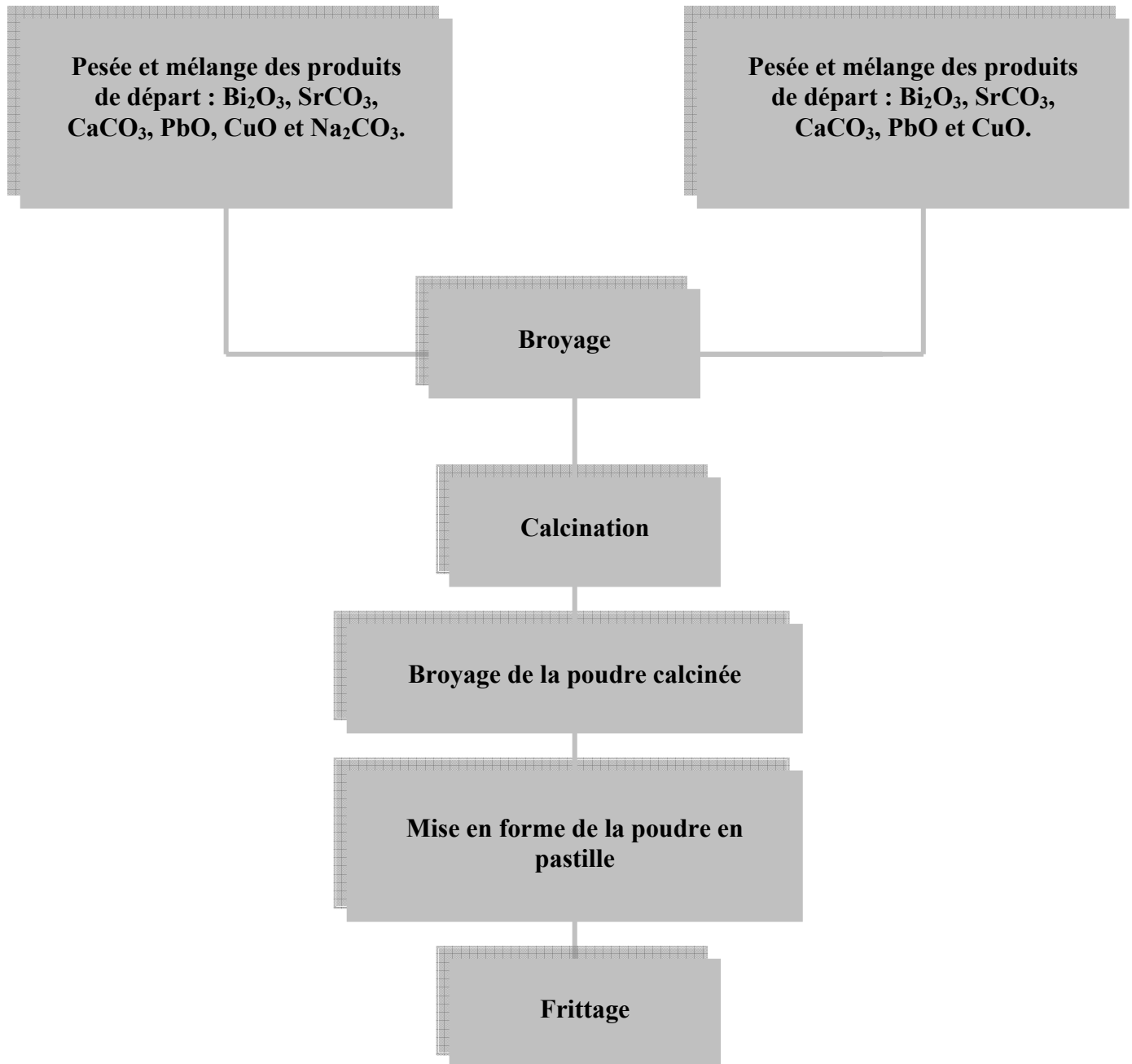
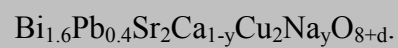


Fig. III.4. Organigramme de la procédure d'élaboration de nos échantillons



III.4. Techniques de caractérisation :

Afin de déterminer la structure de nos échantillons nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Mesure des trois paramètres : diamètre (D), épaisseur (e) et masse (m) pour le calcul de la densité relative (d) des échantillons ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Mesure de la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$.

III .4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

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

Le diffractomètre utilisé est de marque Siemens D8 Advance à goniomètre automatique. Il est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ est de 1.5406 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes: U=40KV, I=20 mA. Cet appareil est aussi équipé d'une chambre haute température HTK16 d'Anton Paar. Celle-ci permet de suivre, sous atmosphère contrôlée l'évolution du solide en fonction de la température par l'intermédiaire d'un barreau chauffant en platine sur lequel est déposé l'échantillon.

Le diffractomètre est piloté par un micro-ordinateur grâce au système d'acquisition de données Diffrac. Un module spécifique permet le traitement des diagrammes.

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer suivante :

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

Avec: D_c : Diamètre des cristallites ;

K : constante de forme (~ 0.9) ;

λ : Longueur d'onde de la source ;

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

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

III.4.2. Indexation des raies de diffraction et Celref

Après enregistrement du spectre de DRX d'un échantillon, l'indexation des différentes raies de diffraction doit être faite afin de déterminer les paramètres de maille du composé. Il s'agit alors d'attribuer à chaque raie de diffraction les indices de Miller des plans diffractants correspondants. Cette opération peut être faite en consultant une base de donnée ou en faisant

des simulations avec des logiciels appropriés. La base de donnée la plus utilisée est celle du Centre International des Données de Diffraction ou ICDD (pour International Center for Diffraction Data).

Le Celref est un logiciel qui permet d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement du spectre de sa poudre. Le programme permet de choisir graphiquement ou automatiquement les raies et les indices de Miller correspondant. Il est capable de traiter un certain nombre de formats d'entrée: Philips, Brücker, Rietveld, PCI, etc. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et aussi le diagramme observé. L'utilisateur peut alors choisir les raies sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës, puis après affinement et simulation du diagramme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté a été levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation.

III.4.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B) :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie de surface. Cette technique est utilisée aussi bien pour les échantillons massifs que pour les couches minces.

Le MEB fonctionne dans une enceinte sous vide secondaire d'environ 10^{-5} Torr.

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

Sous l'impact du faisceau d'électrons (Fig. III.5), il y a :

- . Emission d'électrons secondaires ;
- . Rétro diffusion d'électrons primaires ;
- . Emission d'électrons Auger ;

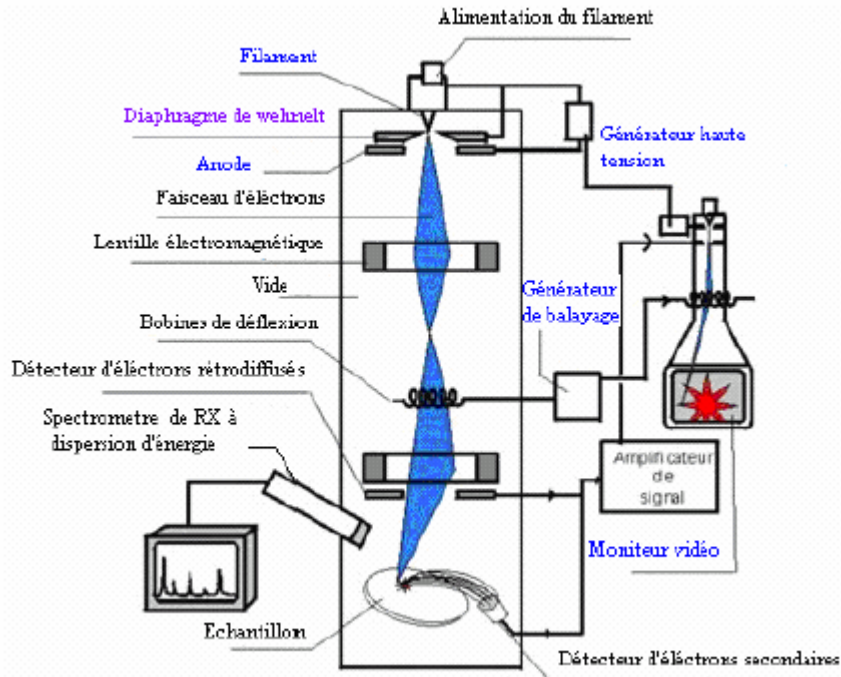


Fig.III.5 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

- Emission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger ;
- Emission de photons UV- visible ;

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

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

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

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

III.5. Densité :

Le calcul des densités de nos pastilles est fait à partir du rapport de leur masse sur leur volume. Les masses sont pesées avec une balance électronique de sensibilité 0,0001 g. Le calcul du volume est basé sur l'hypothèse que les pastilles soient des cylindres parfaits. Pour obtenir ce volume, les dimensions de la pastille (épaisseur et diamètre) sont mesurées à l'aide d'un palmer micrométrique.

La densité est exprimée en pourcentage de la densité théorique. La densité relative des pastilles est calculée par le rapport de la densité mesurée sur la densité théorique du composé $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$. Cette dernière est prise égale à $6,5 \text{ g/cm}^3$.

$$d = \frac{V_{\text{théo}}}{V_{\text{exp}}} = \frac{D_{\text{exp}}}{D_{\text{théo}}}$$

III.6. Mesures de la résistivité :

La mesure de la résistivité en fonction de la température permet de déduire 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 (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.

Les mesures de résistivité électrique sont faites de manière que le courant circule dans les plans supraconducteurs. Ce sont ces considérations qui vont guider la manière de découper la pastille en un barreau parallélépipédique pour y déposer les contacts. L'erreur a une influence sur la détermination absolue de la résistivité mais ce n'a pas d'influence sur la détermination de la T_C .

La géométrie choisie pour les quatre points de mesure est représentée dans la (Fig. III-6). Les pistes de laque d'argent doivent être déposées perpendiculairement à l'axe du barreau et être aussi fines et parallèles que possible.

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

- Découpe de l'échantillon sous forme de parallélépipède ;
- Préparation des quatre pistes fines par un léger décapage mécanique de la surface, deux sur la surface supérieure et deux sur les cotés ;
- Dépôt de la laque d'argent sur les quatre pistes ;

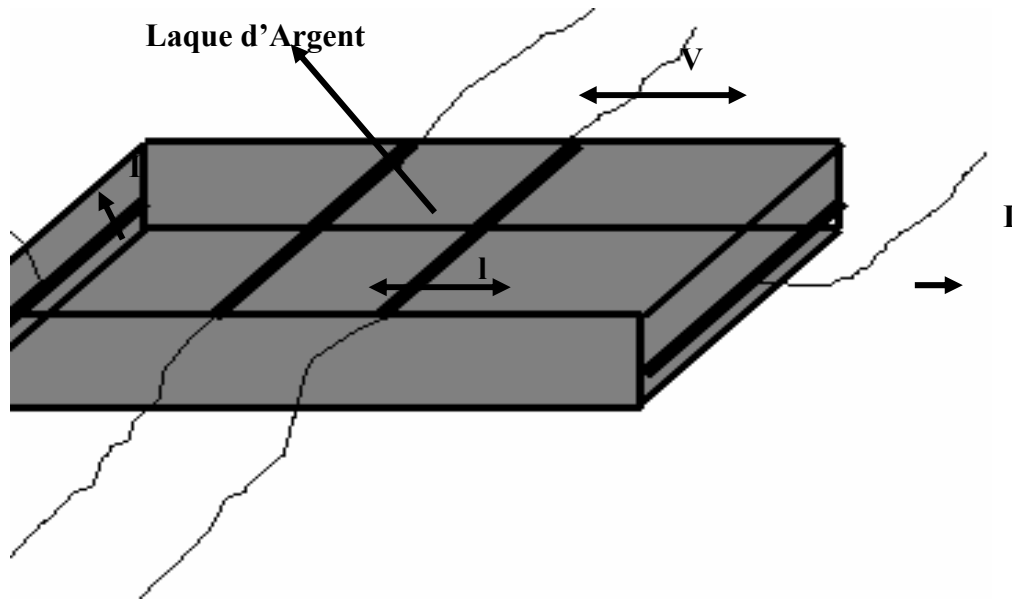


Fig-III-6 Représentation schématique d'une des géométries utilisées pour des contacts dans une mesure de résistivité par quatre points.

- Traitement thermique de l'échantillon par chauffage à 400 °C pendant une demi heure afin de permettre à la laque d'argent de diffuser en surface et diminuer ainsi la résistance de contact;
- Coller (avec la laque d'argent) ou souder les quatre fils de courant et de tension sur les pistes pour relier l'échantillon au dispositif de mesure.

La résistivité électrique est calculée par la relation suivante.

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

Où I est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section S , V est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de l (Figure.III.3).

La détermination de la résistivité à partir de la tension mesurée est faite en injectant un courant alternatif de fréquence de 18Hz et d'amplitude efficace maintenue constante à 0.5 mA par une source de courant alternative. La mesure de la tension est faite en utilisant un amplificateur à détection synchrone de marque EG&G modèle PAR117. L'utilisation de cet appareil permet, grâce à la forte impédance d'entrée et au gain de l'amplificateur d'entrée, d'ignorer les résistances de contact et d'isoler le signal à mesurer du bruit.

La mesure de la résistivité en fonction de la température se fait dans un dispositif qui permet de contrôler et de mesurer la température. Pour cela, nous utilisons un cryostat à circulation de marque Janis modèle Supertran ST-100 équipé d'une résistance de chauffage, d'une sonde de température à diode au silicium modèle DT-470 et d'un support échantillon pour

mesures de résistivité. L'échantillon est placé dans le vide d'isolation du cryostat en contact thermique avec la résistance chauffante et la sonde de température. Un contrôleur de température, de marque LakeShore modèle 331, permet la régulation et la lecture de la température de l'échantillon. Le système permet de faire des mesures à des températures comprises entre 4,2 K et 400 K. Les très basses températures nécessitent l'emploi de l'hélium liquide qui n'est pas encore disponible au laboratoire. Le dispositif est actuellement utilisé avec l'azote liquide à des températures comprises entre 68 K et 300 K.

L'enregistrement des points de mesures (tension, température) est fait par micro-ordinateur grâce à une carte d'acquisition de données de marque Keithley modèle KPCI 3107 et au logiciel LabView 7.0 de National Instruments.

La figure III.7 donne une représentation schématique du dispositif de mesure de résistivité.

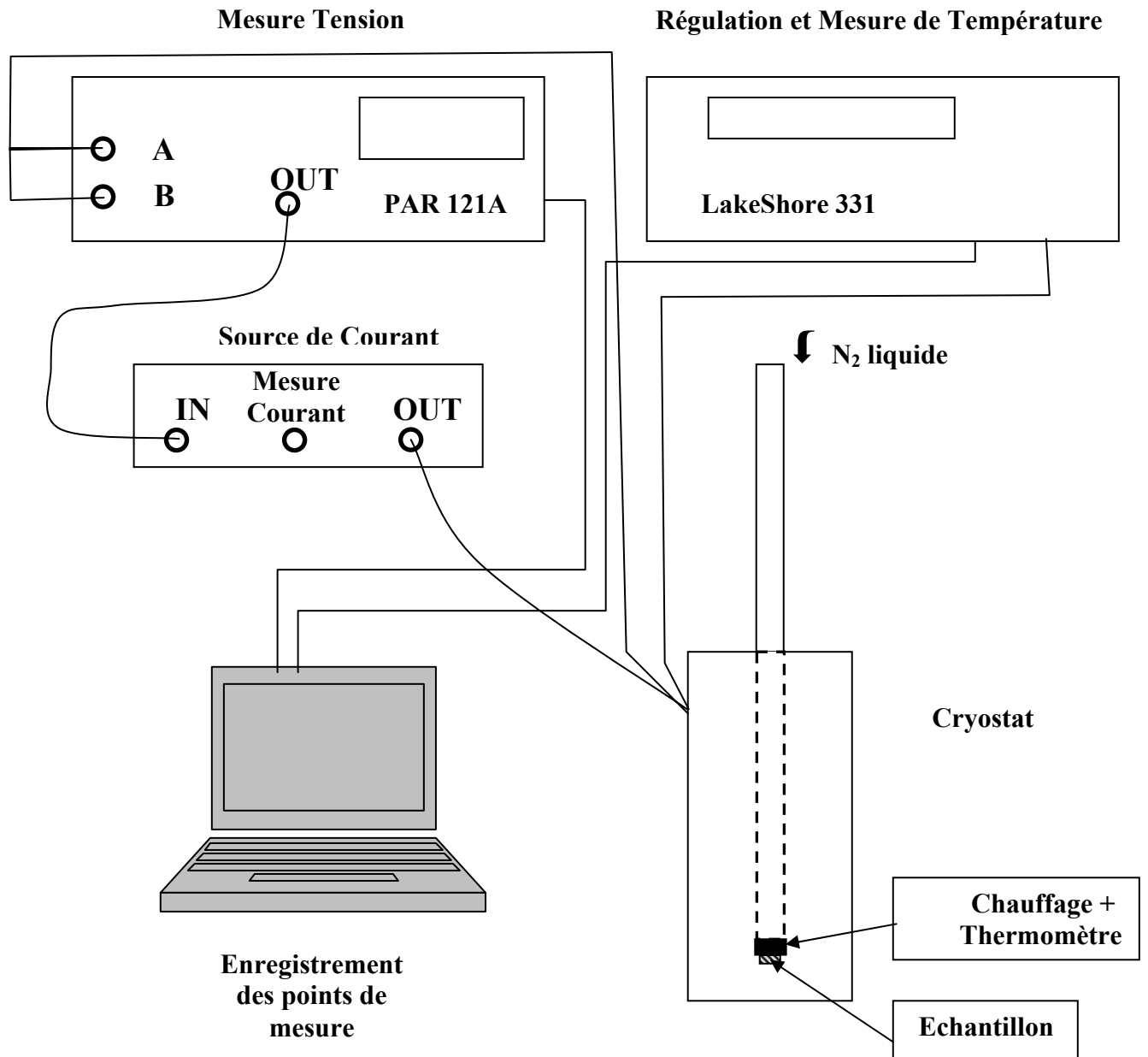


Fig. III.7. Schéma de principe du montage utilisé pour la mesure de résistivité en fonction de la température.

..

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1.Introduction :

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

IV.2. DRX :

IV.2.1.Calcination :

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

La figure IV.1 montre le spectre de DRX de la poudre de (Bi, Pb)₂₂₁₂, avec y=0 (sans Na) après calcination. Le spectre montre l'obtention de la phase (Bi,Pb)₂₂₁₂ détectée par les pics à $2\theta = 28.95, 29.79, 31.09, 33.45, 35.39, 44.78$ et 47.35° . La phase parasite Bi₂₂₀₁ est identifiée grâce aux pics à $2\theta = 25.66, 38.62,$ et 41.85° . On constate aussi la présence de la phase parasite Ca₂PbO₄ identifiée par son pic principal à $2\theta = 17.86^\circ$.

La figure IV.2 représente le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux y de Na égal à 0.005. Ce spectre montre l'obtention de la phase Bi(Pb,Na)₂₂₁₂ détectée par les pics à $2\theta = 21.69, 27.56, 29.06, 29.86, 31.05, 33.45, 44.85, 47.48^\circ$. La phase parasite Bi(Pb,Na)₂₂₀₁ est détectée par les pics à $2\theta = 25.79, 38.75, 41.42^\circ$. La phase parasite Ca₂PbO₄ est aussi présente et identifiée par son pic principal à $2\theta = 17.64^\circ$.

La figure IV.3 montre le spectre de DRX de la poudre de (Bi, Pb)₂₂₁₂ avec un taux y de Na égal à 0.010 après calcination. La phase (Bi, Pb)₂₂₁₂ est identifiée à partir des positions angulaires $2\theta = 21.79, 24.40, 29.14, 33.42, 44.79$ et 47.60° . Elle est accompagnée des phases parasites Bi₂₂₀₁, caractérisée par les pics à $2\theta = 25.93, 39.03^\circ$, et Ca₂PbO₄ identifiée par son pic à $2\theta = 17.64^\circ$.

Les figures. IV.4, IV.5 et IV.6 représentent des spectres de DRX des échantillons contenant un taux y de Na égal à 0.015, 0.02 et 0.025 respectivement. Ces spectres montrent l'obtention de la phase Bi(Pb,Na)₂₂₁₂ accompagnée des phases parasites Bi(Pb,Na)₂₂₀₁ et Ca₂PbO₄. Ces différentes

phases sont identifiées par des pics avec des positions angulaires 2θ très peu différentes de celles trouvées dans les spectres précédents.

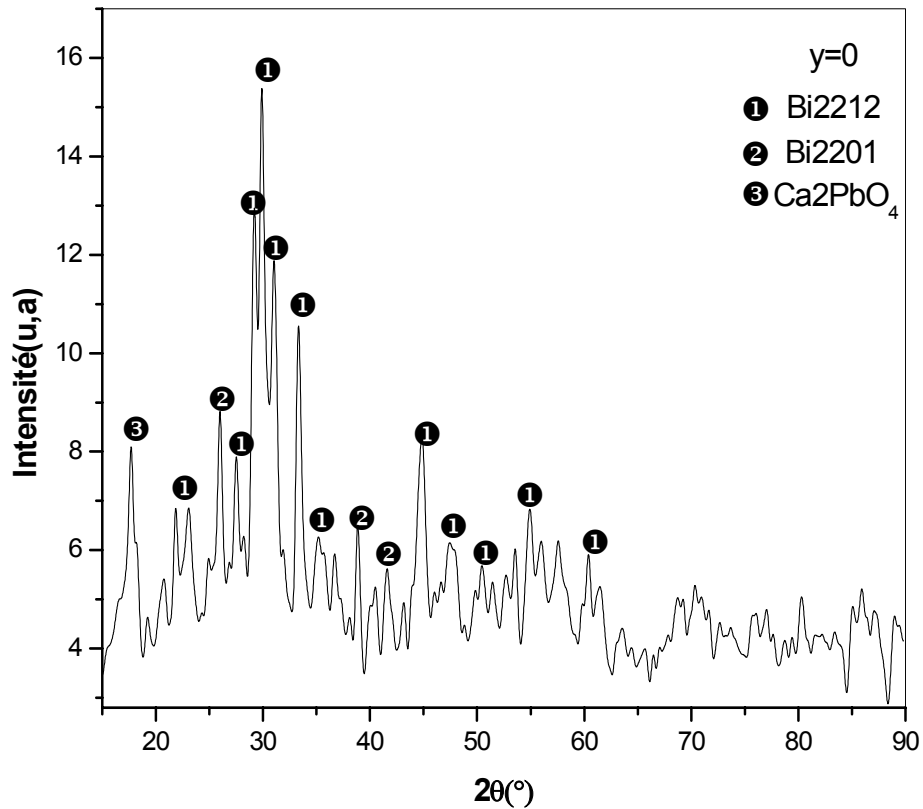


Fig. IV.1 Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 non dopé après calcination.

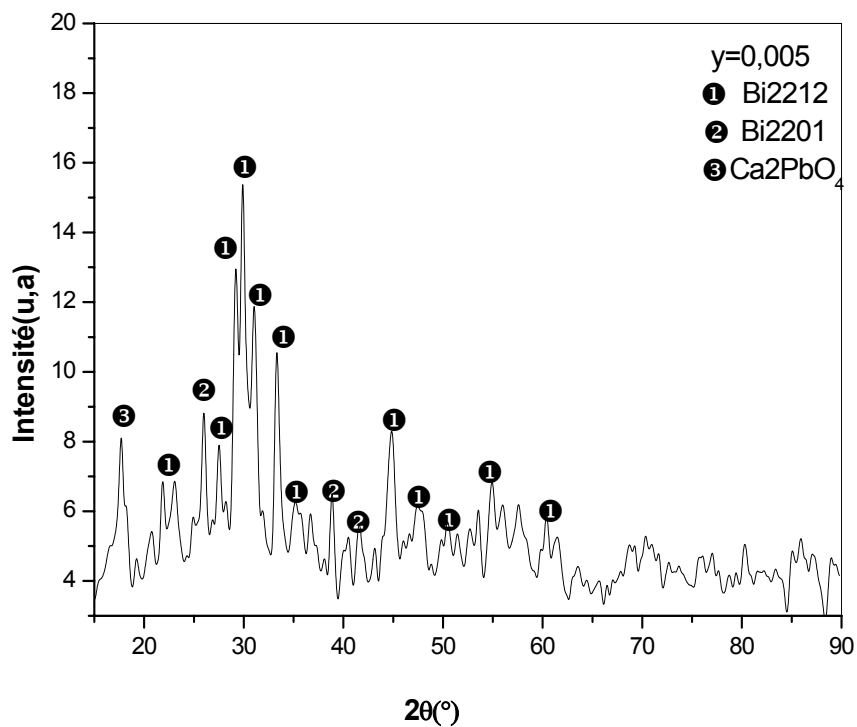


Fig. IV.2 Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 , dopé par Na(y=0.005) après calcination.

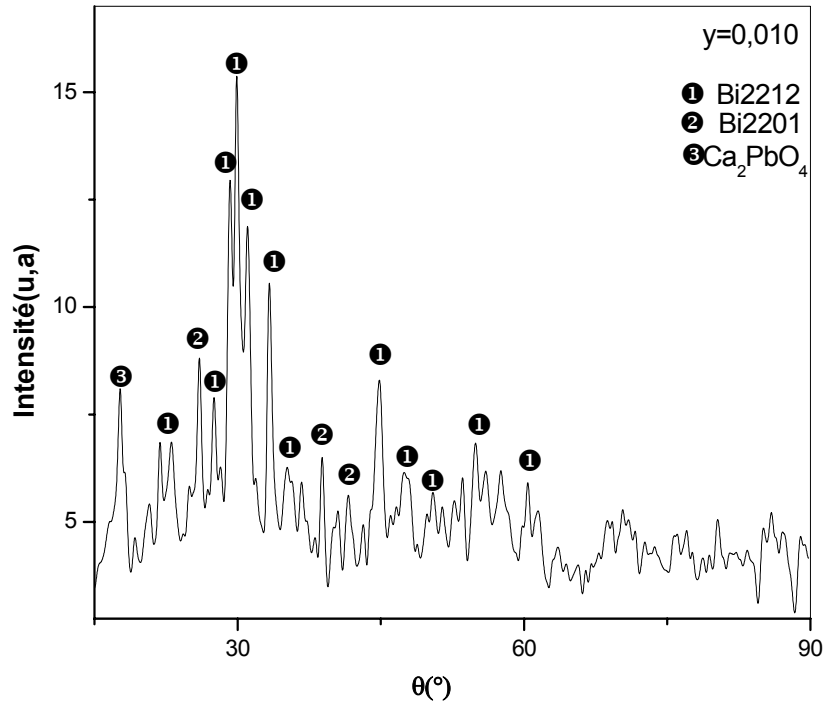


Fig. IV.3. Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé par Na(y=0.010) après calcination.

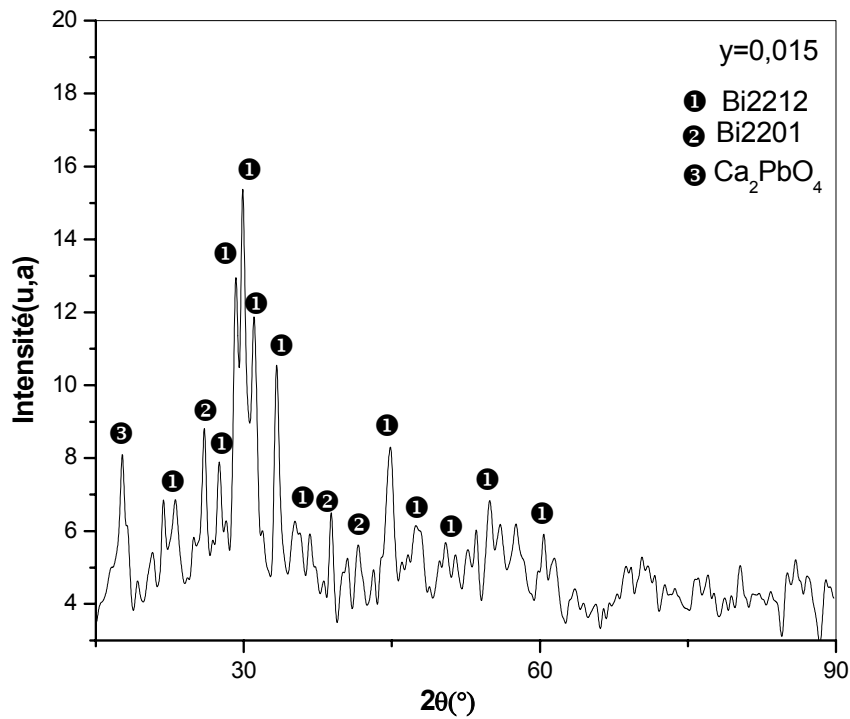


Fig. IV.4. Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé par Na(y=0.015) après calcination.

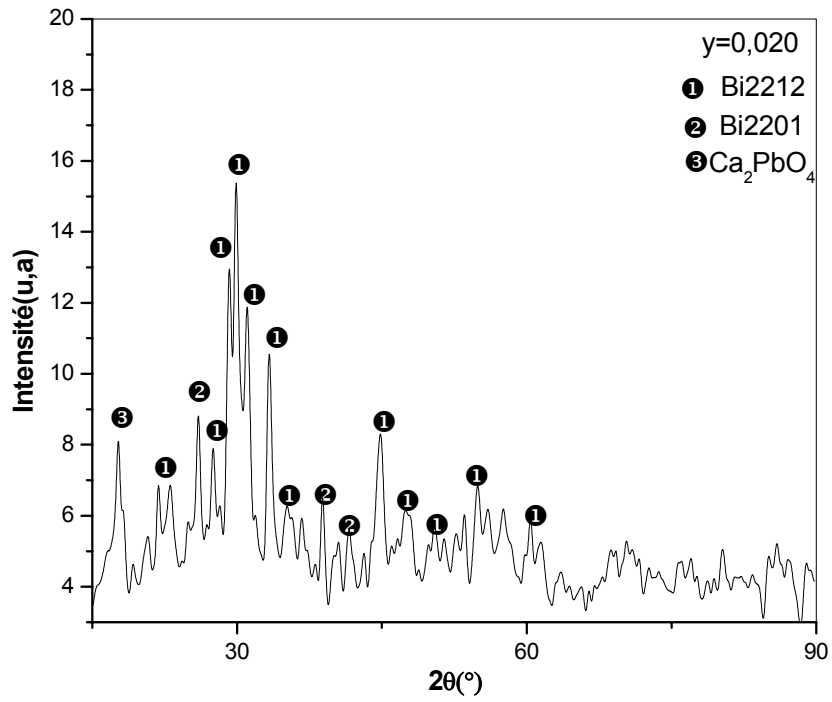


Fig. IV.5. Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé par Na(y=0.020) après calcination.

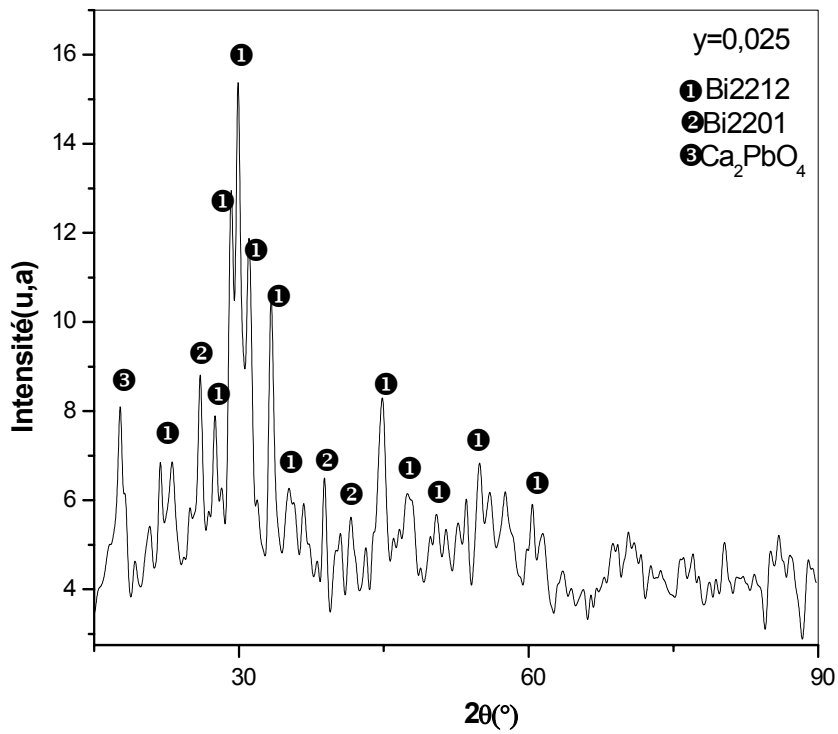


Fig. IV.6. Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé par Na(y=0.025) après calcination.

Les spectres de tous les échantillons après calcination montrent la présence de la phase Ca_2PbO_4 identifiée par un pic à $2\theta^\circ$ compris entre 17.64° et 17.86° . Cette phase résulte, d'une part, de la présence du plomb utilisé pour la substitution de Bi par Pb et, d'autre part, de la transformation des composantes de basse réactivité. Le rôle du plomb est de transformer les composantes de basse réactivité (comme Ca^{2+}) afin d'obtenir la phase Ca_2PbO_4 , de réactivité élevée, qui peut réagir avec d'autres éléments du système BSCCO pour produire le composé Bi2212 ou Bi2223 désiré. La phase Ca_2PbO_4 est donc un intermédiaire très efficace pour augmenter l'obtention de la phase Bi2212 ou Bi2223.

Dans tous les échantillons, la phase supraconductrice Bi2212 est largement majoritaire avec la présence de la phase parasite Bi2201. Cette phase pourrait se former dans la phase matrice (Bi, Pb)2212, elle est difficile à séparer au cours de l'élaboration.

L'effet du sodium est difficilement détectable dans les différents spectres où l'intensité des pics et leur largeur varient peu. La composition relative des phases reste ainsi presque constante. Par contre, cet effet est assez sensible sur la position angulaire du pic caractérisant la phase Ca_2PbO_4 . Le sodium, tout comme le calcium est un métal alcalin. Sa réactivité peu influencer celle du calcium avec le plomb.

IV.2.2.Frittage :

Comme précisé plus haut, deux lots d'échantillons avec les mêmes valeurs de concentrations de sodium ont été analysés par DRX après frittage : les échantillons frittés à 850°C pendant 40 h et les échantillons frittés à 840°C pendant 50 h.

IV.2.2.1.Echantillons frittés à 850°C pendant 40 h :

La figure IV.7 représente le spectre de DRX de l'échantillon de (Bi,Pb)2212 sans sodium après frittage. Ce spectre montre que la phase (Bi,Pb)2212 est largement majoritaire. Cette phase est accompagnée des phases parasites Bi2201 et Ca_2PbO_4 dont les pics de diffraction ont une intensité beaucoup plus réduite par rapport à celle du pic principal de la phase (Bi,Pb)2212.

La figure IV.8 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux y de Na égal à 0.005. La phase Bi (Pb, Na)2212 est largement majoritaire et l'intensité des pics a diminué par rapport à ceux de l'échantillon sans sodium. La phase Bi2201 est toujours présente. Par rapport à l'échantillon précédent, cette phase est identifiée par un pic plus intense à $2\theta^\circ = 30.11^\circ$ et ceux de même intensité de part et d'autre de la raie (0010) de la phase Bi(Pb, Na)2212.

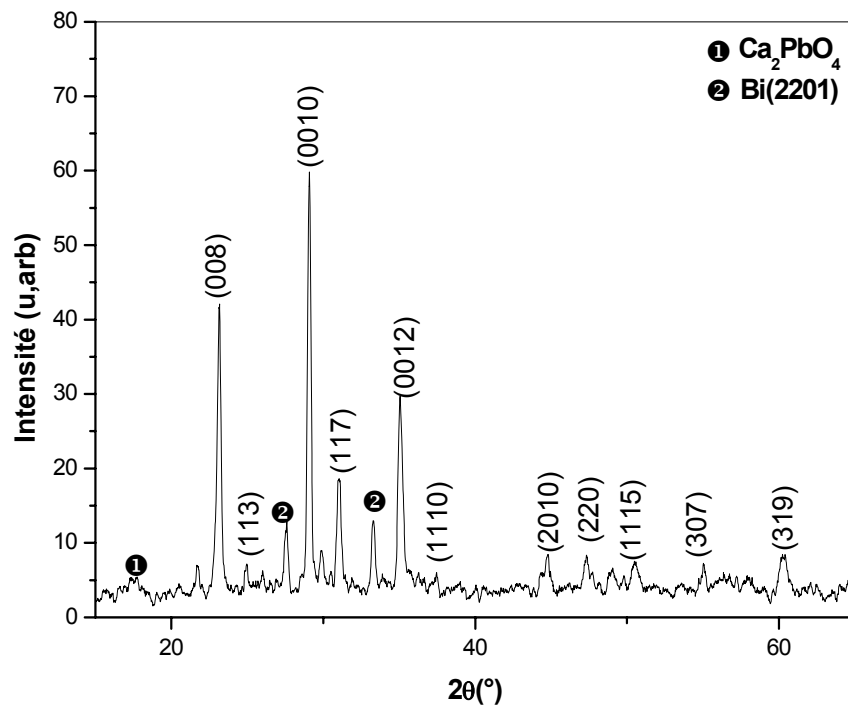


Fig. IV.7. Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 non dopé fritté à 850 °C pendant 40 h.

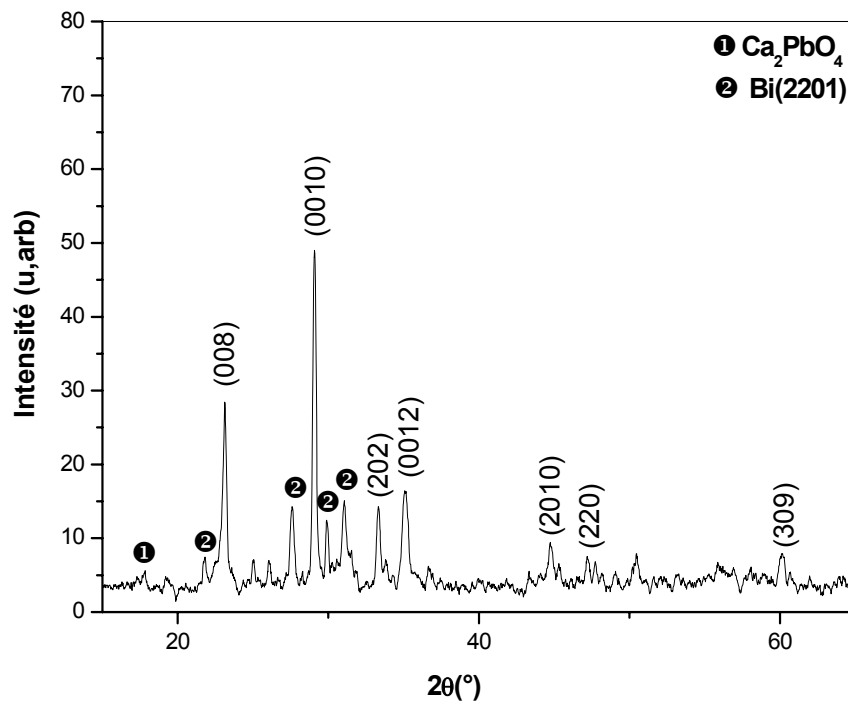


Fig. IV.8. Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au sodium(y=0.005) fritté à 850 °C pendant 40 h.

La figure IV.9 représente le spectre de DRX de l'échantillon après frittage contenant un taux y de Sodium égal à 0.010. La phase $\text{Bi}(\text{Pb}, \text{Na})_{2212}$ est toujours largement majoritaire, avec la présence des phases parasites Bi_{2201} , identifiée par son pic à $2\theta = 31.11^\circ$, et Ca_2PbO_4 .

La figure IV.10 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux y de sodium égal à 0.015. La phase $\text{Bi}(\text{Pb}, \text{Na})_{2212}$ est toujours largement majoritaire.

La figure IV.11 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux y de sodium égal à 0.020. La phase $\text{Bi}(\text{Pb}, \text{Na})_{2212}$ est toujours largement majoritaire.

La figure IV.12 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux y de sodium égal à 0.025. La phase $\text{Bi}(\text{Pb}, \text{Na})_{2212}$ est toujours largement majoritaire.

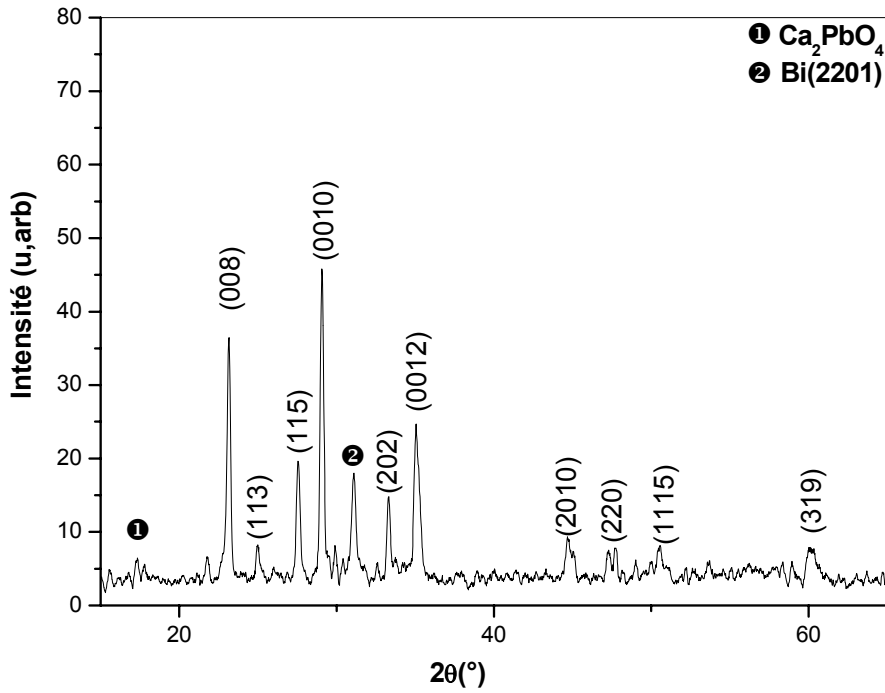


Fig. IV.9. Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au sodium($y=0.010$) fritté à 850 °C pendant 40 h.

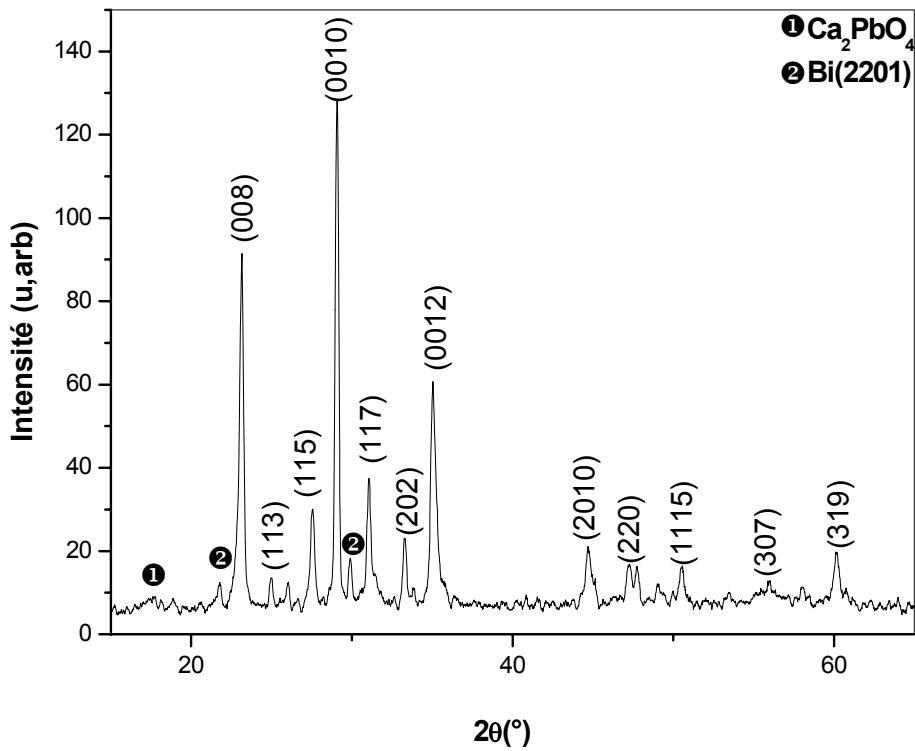


Fig. IV.10. Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au sodium($y=0.015$) fritté à 850 °C pendant 40 h.

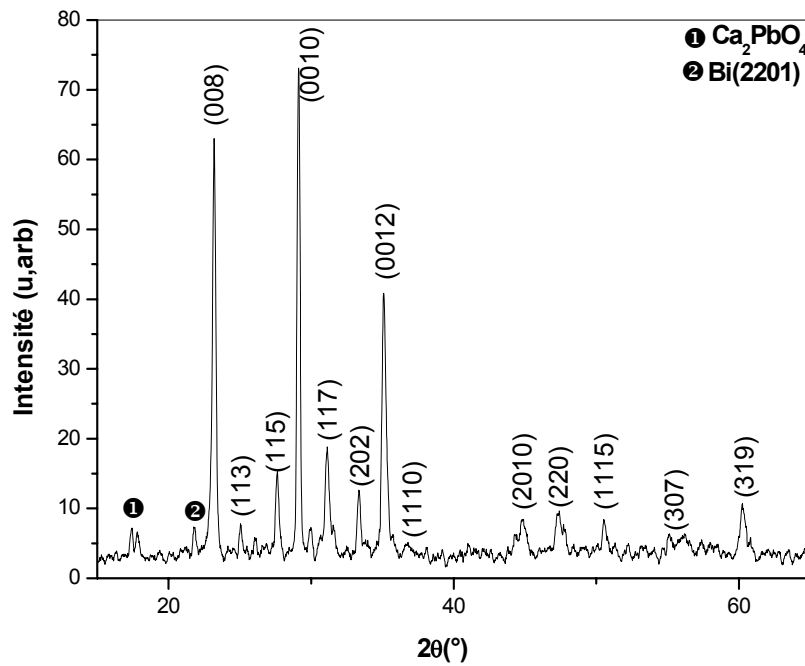


Fig. IV.11. Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au sodium($y=0.020$) fritté à 850 °C pendant 40 h.

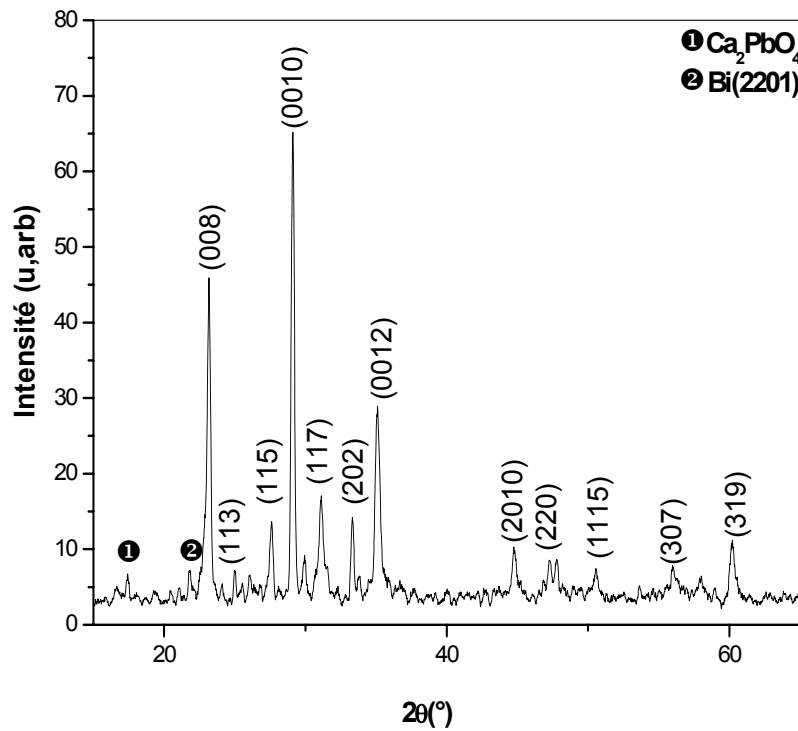


Fig. IV.12. Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au sodium($y=0.025$) fritté à 850 °C pendant 40 h.

La superposition des spectres de DRX des échantillons de $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_{2212}$, dopés ou non par le sodium ($y = 0 ; 0.005 ; 0.010 ; 0.015 ; 0.020 ; 0.025$) et frittés à $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 40h, est représentée dans la figure IV.13. Cette représentation permet d'avoir une idée de l'influence du sodium sur l'obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_{2212}$. L'introduction du sodium se traduit par une diminution de l'intensité des pics principaux de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_{2212}$ pour les taux y inférieurs à 0.015, particulièrement pour $y = 0.005$, et une augmentation de cette même intensité pour les autres valeurs de y . L'augmentation est considérable et maximale pour $y = 0.015$ pour ensuite diminuer pour les valeurs de y supérieures. Des traces des phases parasites $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_{2201}$ et Ca_2PbO_4 sont présentes dans toutes les concentrations mais le nombre de leurs pics diminue avec l'augmentation de la concentration.

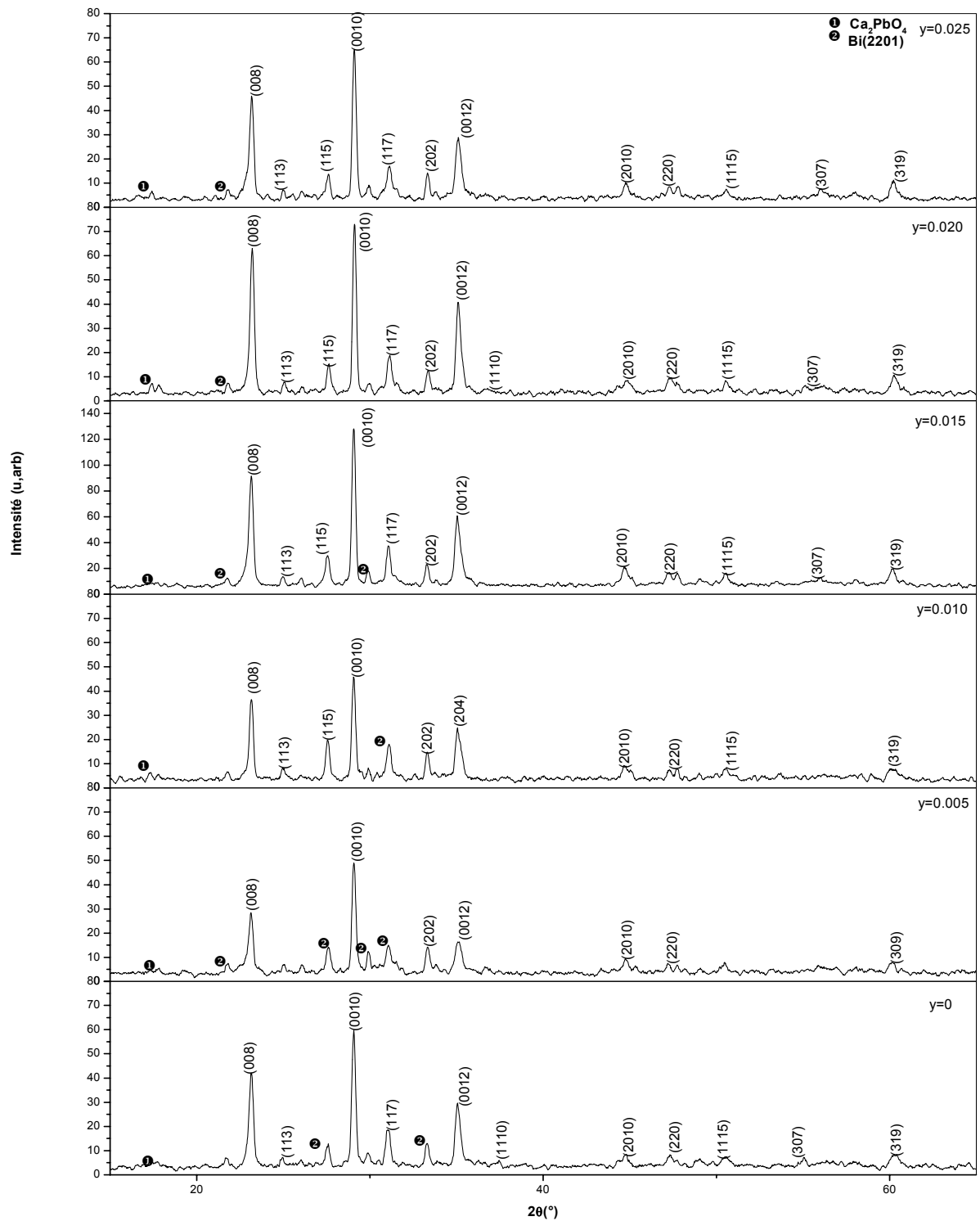


Fig. IV.13. Superposition des spectres des DRX des échantillons frittés à 850°C pendant 40h
 La figure IV.14 illustre le déplacement, par rapport à l'échantillon non dopé ($y = 0$), des pics (008), (0010) et (0012) avec le taux y de sodium. On remarque ainsi :

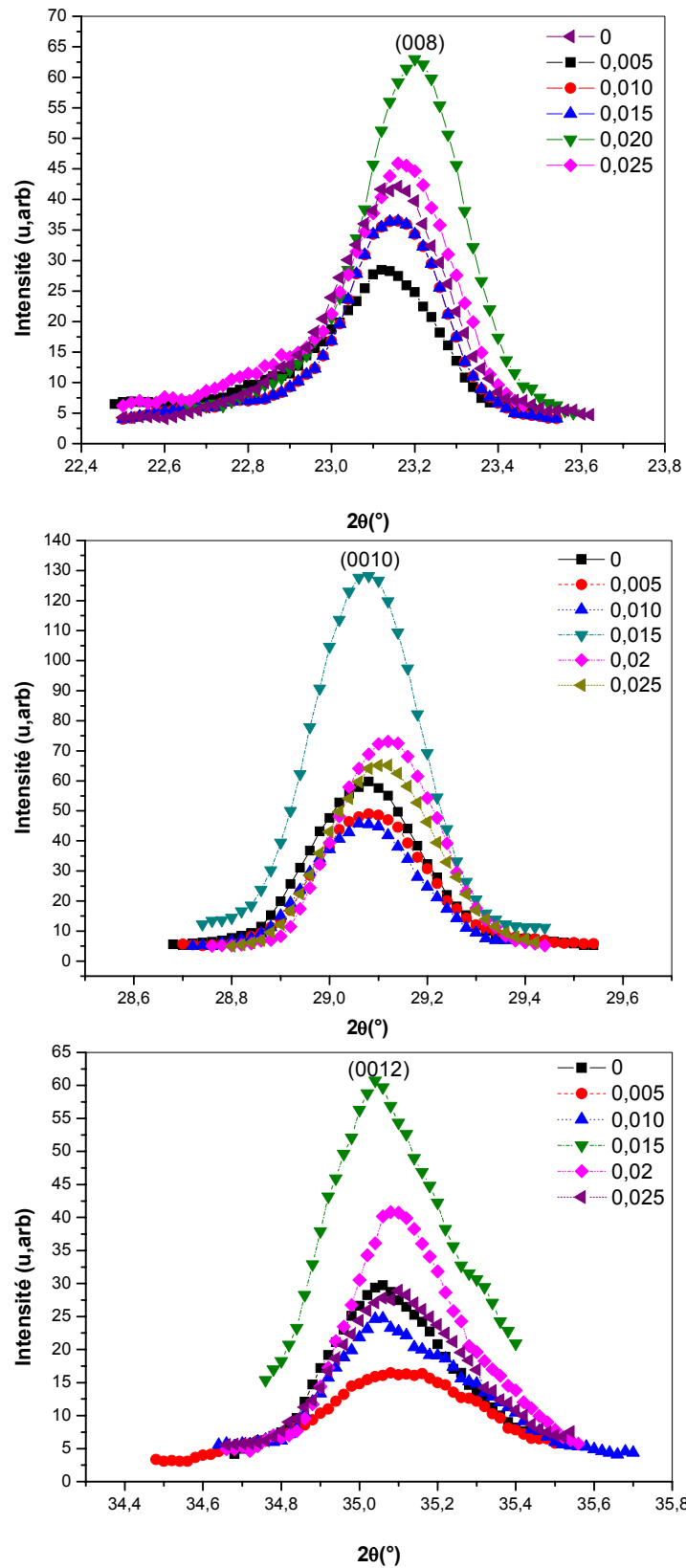


Fig. IV.14. Superposition des raies (008), (0010) et (0012) des échantillons frittés à 850°C pendant 40h pour mettre en évidence leurs déplacements relatifs.

- Raie (008) : déplacement à gauche pour $y = 0.005$ et à droite pour $y = 0.020$; pour les autres

valeurs de le déplacement est négligeable ;

- Raie (0010) : déplacement à droite pour $y = 0.020$ et $y = 0.025$; le déplacement est négligeable pour les autres valeurs de y ;
- Raie (0012) : déplacement à droite pour $y = 0.005, 0.020, 0.025$; le déplacement est négligeable pour les autres valeurs de y .

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

Cette même figure montre que les largeurs à mi hauteur des raies (0010) et (0012) augmente pour les valeurs de y supérieures ou égale à 0.015. Ce résultat est donc une indication de la diminution de la taille du grain dans la direction considérée. Le même résultat est aussi remarqué pour la raie (008) pour les valeurs de y égales à 0.020 et 0.025. Pour les échantillons considérés, le sodium favoriserait la diminution de la taille du grain lorsque le taux y est supérieur ou égal 0.015.

IV.2.2.2. Echantillons frittés à 840°C pendant 50 h :

Les spectres de ces échantillons ont été enregistrés dans deux diffractomètres différents mais de même marque et de même type : le premier à Constantine et le deuxième à l'université de Jijel. Les différences des réglages et du mode opératoire expliquent certaines différences dans les enregistrements. L'intensité beaucoup plus importante des raies de diffraction est probablement le fait d'un détecteur de meilleure qualité.

La figure. IV.15. représente le spectre de DRX de l'échantillon sans sodium ($y = 0$) et fritté à 840°C pendant 50h. Les pics identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase Bi(Pb)2212. Un pic de faible intensité à $2\theta = 17.68^\circ$ correspond au pic principal de la phase Ca_2PbO_4 . La phase Bi(Pb)2201 est aussi présente avec des pics de faible intensité.

La figure. IV.16. représente le spectre de DRX de l'échantillon qui contient un taux y de Na égal à 0.005. Ce spectre montre l'obtention de la phase Bi(Pb,Na)2212 accompagnée de la phase Bi(Pb,Na)2201 avec des pics de faible intensité à $2\theta = 21.91^\circ, 25.94^\circ$. L'intensité du pic principal de la phase parasite Ca_2PbO_4 augmente et le pic décale de 17.68° à 17.32° .

Les figures IV.16, IV.17 et IV.18 représentent les spectres de DRX des échantillons qui contiennent un taux y de Na égal à 0.005, 0.010 et 0.020 respectivement obtenus avec le même diffractomètre. Dans ces trois spectres la phase parasite Ca_2PbO_4 est absente à cause de l'intervalle choisi pour 2θ entre 20° et 50° . Le pic principal étant aux environs de $2\theta = 17^\circ$ ne peut être visualisé.

L'échelle importante des intensités des raies de ces spectres empêche aussi la visualisation de

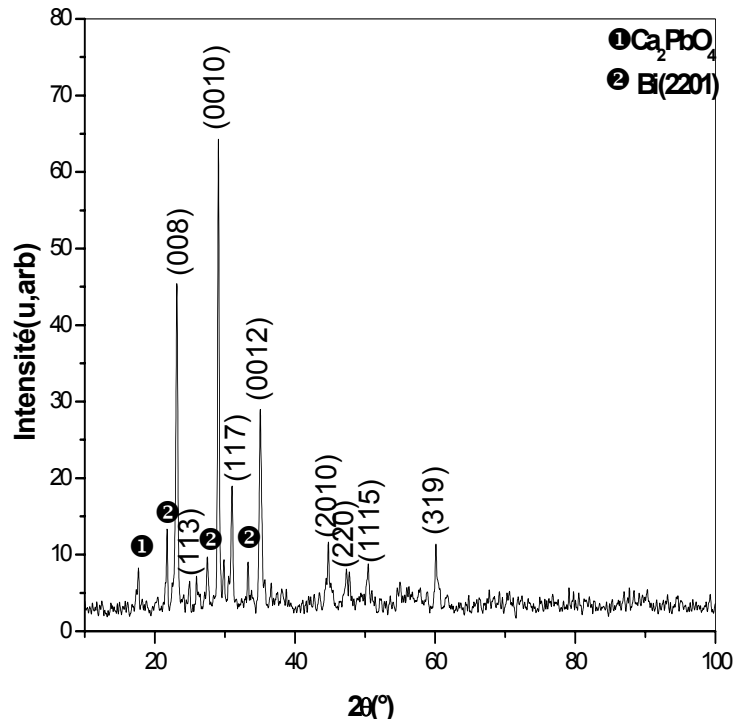


Fig. IV.15. Spectre de DRX de l'échantillon $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})2212$ non dopé fritté à 840°C pendant 50h.

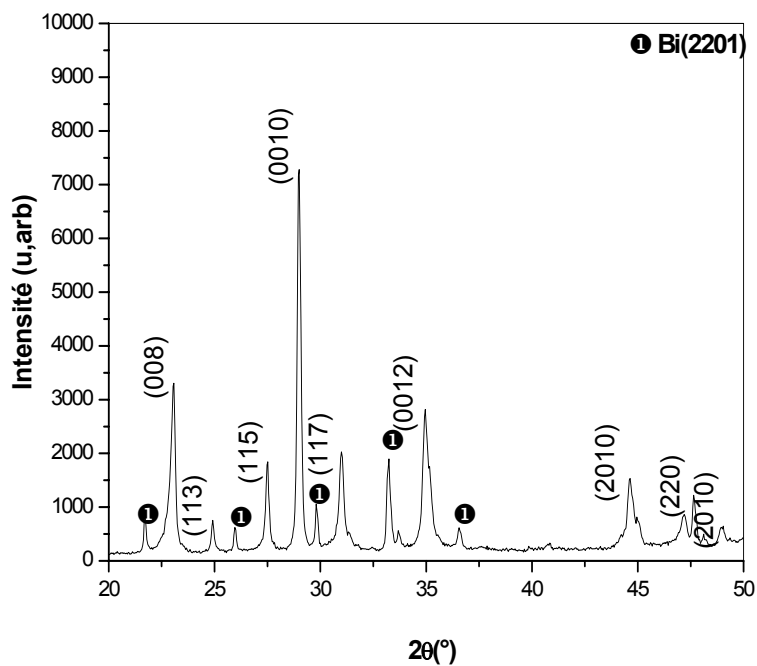


Fig. IV.16. Spectre de DRX de l'échantillon $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})2212$ dopé par Na ($\gamma = 0.005$) et fritté à 840°C pendant 50h.

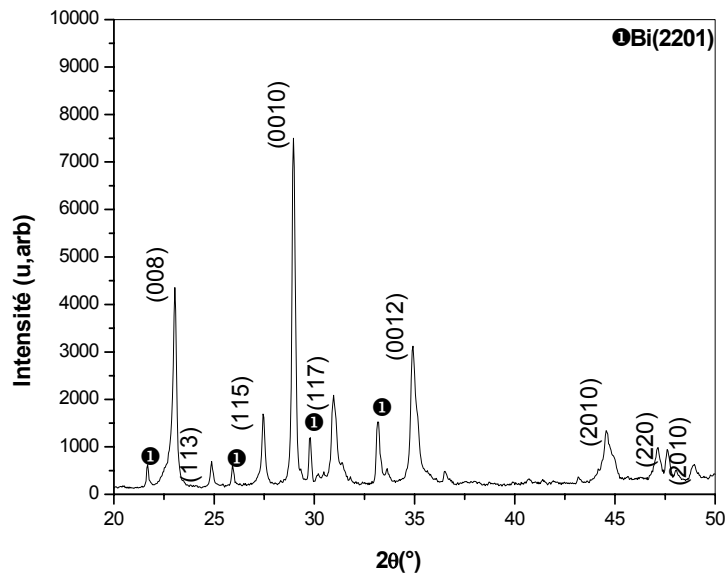


Fig. IV.17. Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Na)2212 dopé par Na ($y = 0.010$) et fritté à 840°C pendant 50h.

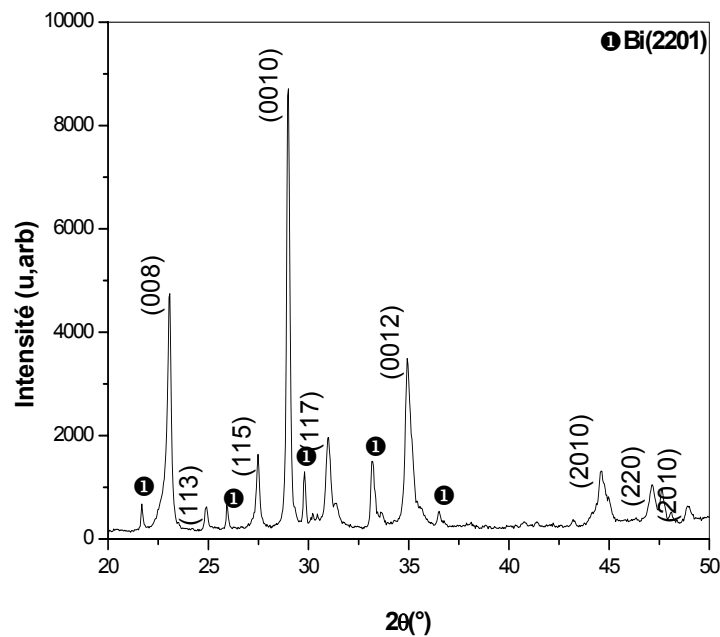


Fig. IV.18. Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Na)2212 dopé par Na ($y = 0.015$) et fritté à 840°C pendant 50h.

cette phase parasite dont le pic principal à une intensité très faible.

Les figures IV.19 et IV.20 représentent les spectres de DRX des échantillons contenant un taux y de Na égal à 0.015 et 0.025 respectivement. Dans ces spectres, la phase parasite Ca_2PbO_4 est présente avec la phase parasite $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_2201$.

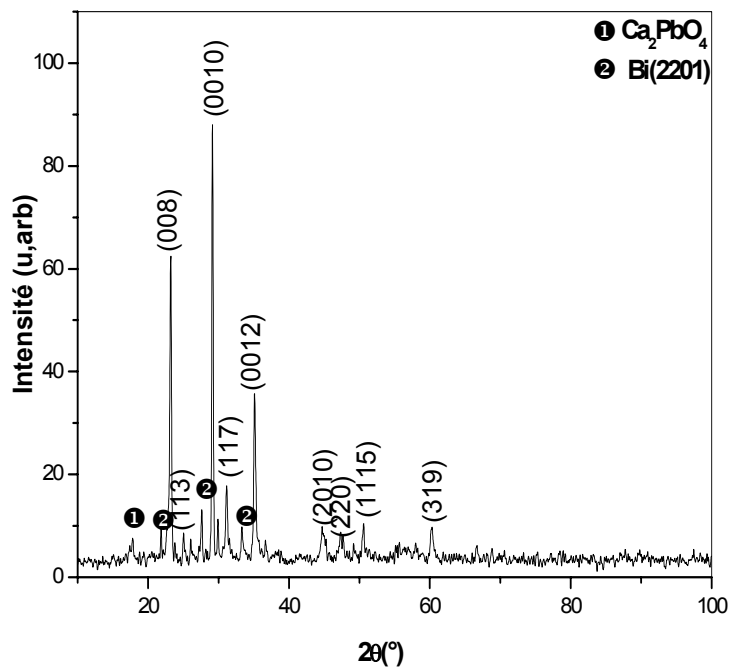


Fig. IV.19. Spectre de DRX de l'échantillon $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_2212$ dopé par Na ($y = 0.020$) et fritté à 840°C pendant 50h.

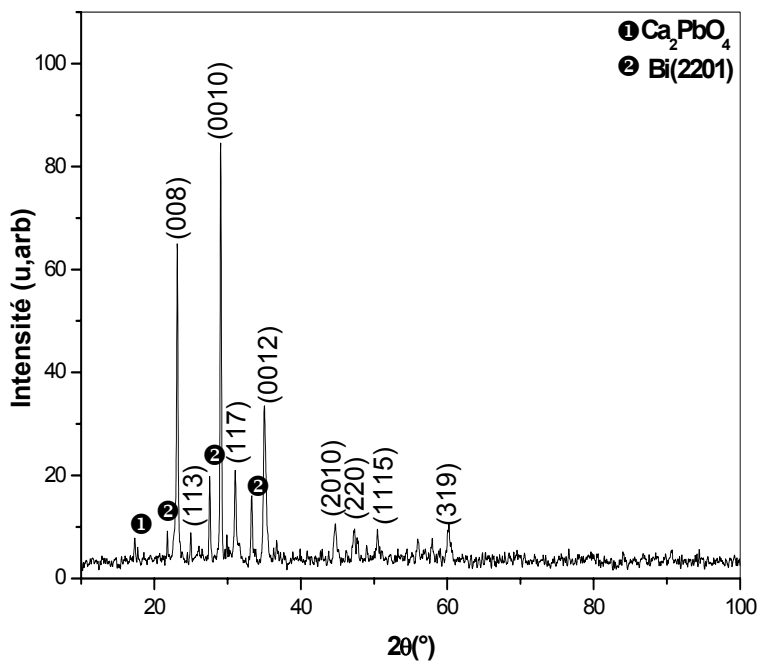


Fig. IV.20. Spectre de DRX de l'échantillon $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_2212$ dopé par Na ($y = 0.025$) et fritté à 840°C pendant 50h.

Les déplacements des pics principaux en fonction du taux y de sodium ne sont pas présentés pour cette série d'échantillons parce que les spectres de DRX ont été enregistrés sur deux diffractomètres différents. Les erreurs systématiques des appareils empêchent toute comparaison.

IV.2.2.3. Comparaison des conditions d'élaboration :

Nous présentons ici, deux à deux, les spectres de DRX d'échantillons ayant le même taux y de sodium pour mettre en évidence l'influence des conditions de frittage sur l'obtention de la phase. Nous ne présentons que les spectres enregistrés sur le même diffractomètre, en l'occurrence celui de Constantine.

La figure. IV.21 représente les spectres de DRX des échantillons des deux séries non dopés.

Les figures IV.22 et IV.23 représentent les spectres de DRX des échantillons des deux séries contenant un taux y de Na égal à 0.020 et 0.025 respectivement.

Ces figures permettent de remarquer que l'augmentation de la température de frittage se traduit par une légère diminution de l'intensité des pics principaux de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_{2212}$. Cet effet est plus prononcé pour le taux y de sodium égal à 0.020 et 0.025.

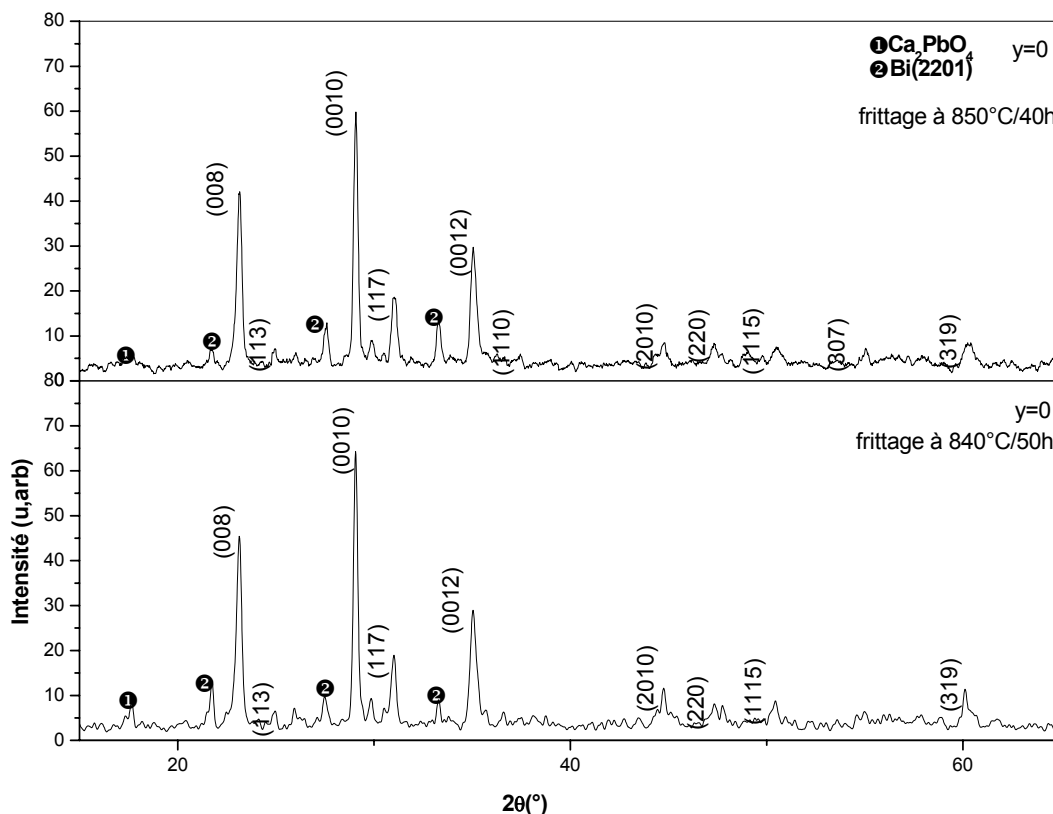


Fig. IV.21. Spectre de DRX des échantillons $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})_{2212}$ non dopés après frittage.

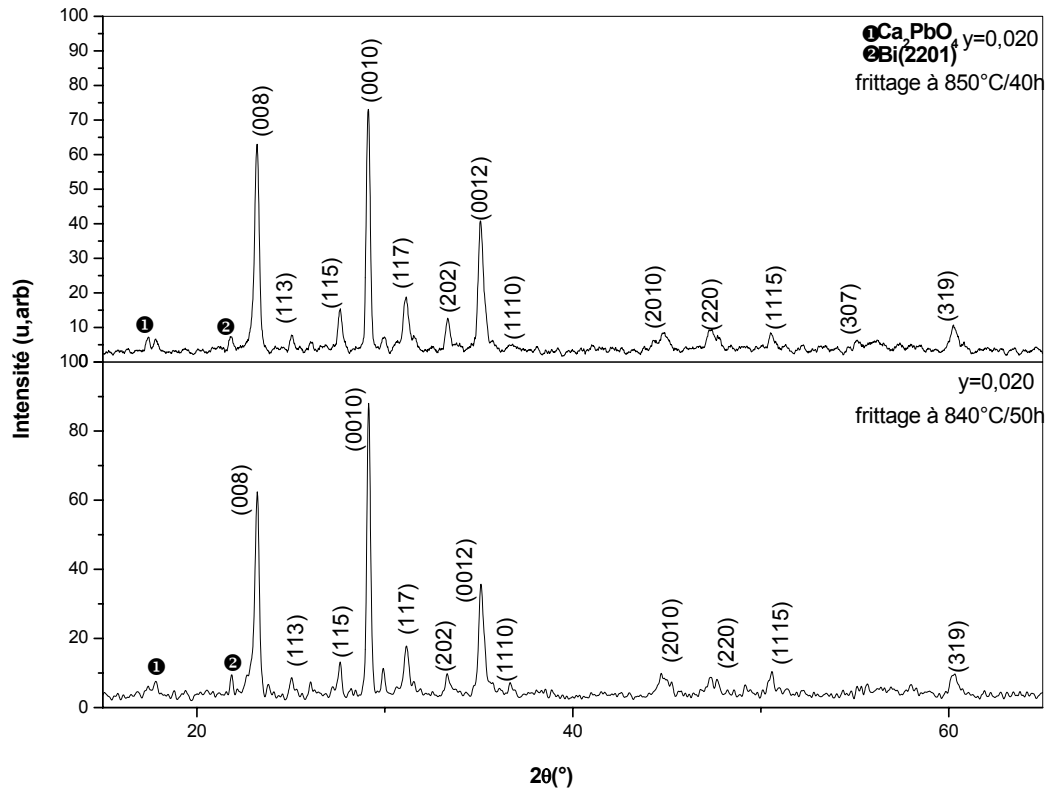


Fig. IV.22. Spectre de DRX des échantillons $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})2212$ dopés avec un taux y de Na égal à 0.020 après frittage.

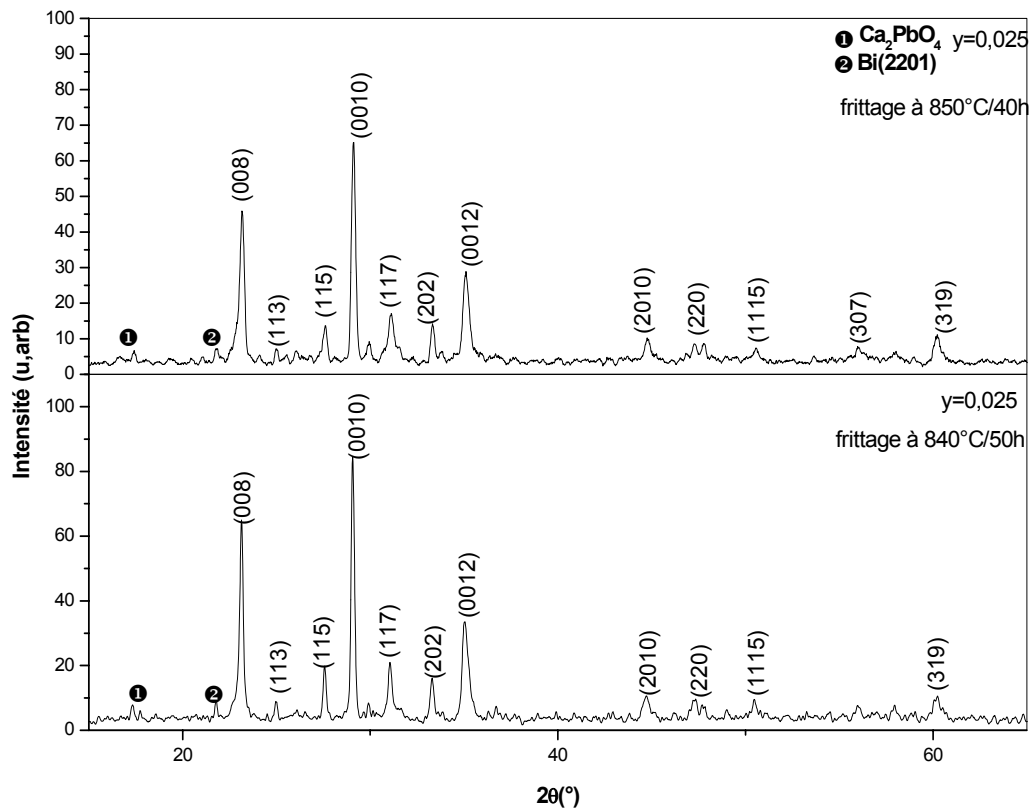


Fig. IV.23. Spectre de DRX des échantillons $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})2212$ dopés avec un taux y de Na égal à 0.025 après frittage.

IV.2.3. Indexation des spectres de DRX et détermination des paramètres de maille :

L'indexation des raies, des spectres de DRX des différents échantillons après frittage, a été faite grâce au logiciel CELREF. Pour obtenir une convergence rapide du calcul effectué par ce logiciel un volume et des paramètres de la maille de départ sont introduits au début du calcul.

Les Tableaux IV.1 et IV.2 donnent une idée des résultats obtenus par ce logiciel pour les échantillons, sans sodium ($y = 0$) et dopés par le sodium ($y = 0.025$), frittés à 850°C pendant 40h.

CELREF Version 3.

Final values :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	5.4017	5.4017	30.7223	90.00	90.00	90.00	896.434
0.0000	0.00000	0.0109	0.0000	0.0013	0.000	0.000	0.000	
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
0	0	8	23.1702	23.1702	23.1605	0.0097		
1	1	3	24.9260	24.9260	24.8791	0.0469		
1	1	5	27.5923	27.5923	27.4952	0.0971		
0	0	10	29.0827	29.0827	29.0645	0.0182		
1	0	9	31.0407	31.0407	30.9892	0.0515		
0	2	0	33.2874	33.2874	33.1688	0.1186		
0	0	12	35.0767	35.0767	35.0486	0.0281		
1	1	10	37.4962	37.4962	37.5705	-0.0743		
0	1	12	39.0174	39.0174	38.9285	0.0889		
0	2	8	40.9937	40.9937	40.8461	0.1476		
2	0	10	44.7770	44.7770	44.6726	0.1044		
2	0	12	48.7921	48.7921	49.0252	-0.2331		
0	0	17	50.5461	50.5461	50.5005	0.0456		
1	0	17	53.2750	53.2750	53.4634	-0.1884		
3	1	4	55.0938	55.0938	55.0747	0.0191		
1	3	5	55.8107	55.8107	55.8630	-0.0523		
1	3	7	57.9772	57.9772	57.9302	0.0470		
1	3	9	60.9156	60.9156	60.6164	0.2992		

Tableau. IV.1 : Résultats obtenus par Celref pour le spectre de DRX de l'échantillon sans sodium.

CELREF Version 3.

Final values :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	5.4052	5.4052	30.6876	90.00	90.00	90.00	896.586
0.0000	0.00000	0.0176	0.0000	0.0021	0.000	0.000	0.000	
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
0	0	8	23.1915	23.1915	23.1871	0.0044		
1	1	3	25.0157	25.0157	24.8682	0.1475		
1	1	5	27.6181	27.6181	27.4909	0.1272		
0	0	10	29.1130	29.1130	29.0981	0.0149		
1	1	7	31.1082	31.1082	31.0416	0.0666		
1	0	10	33.3335	33.3335	33.5808	-0.2473		
0	0	12	35.0909	35.0909	35.0895	0.0014		
1	1	9	35.6325	35.6325	35.2734	0.3591		
1	1	10	37.5391	37.5391	37.5873	-0.0482		
0	1	12	39.2100	39.2100	38.9611	0.2489		
0	2	8	40.5068	40.5068	40.8435	-0.3367		
2	0	10	44.7795	44.7795	44.6786	0.1009		
1	1	14	47.8172	47.8172	47.8355	-0.0183		
2	0	12	48.9031	48.9031	49.0402	-0.1371		
0	0	17	50.5717	50.5717	50.5617	0.0100		
2	2	8	53.6464	53.6464	53.5748	0.0716		
2	2	9	55.1087	55.1087	55.0881	0.0206		
2	2	11	58.3496	58.3496	58.5448	-0.1952		
2	2	12	60.5330	60.5330	60.4750	0.0580		

Tableau. IV.2 : Résultats obtenus par Celref pour le spectre de DRX de l'échantillon dopés avec un taux γ de sodium égal à 0.025 .

La figure IV.24 illustre les variations des paramètres de maille avec le taux y du sodium. Le paramètre a présente variations relativement très limitées avec un minimum pour $y = 0.005$ et un maximum pour $y = 0.025$. Le paramètre c présente des variations totalement opposées à celles du paramètre a : son minimum correspond au maximum de a et vice-versa. Ces courbes présentent deux types de comportement suivant les valeurs de y :

- Pour $y < 0.010$, le paramètre a présente un minimum à $y = 0.005$ et le paramètre c présentent un maximum pour la même valeur de y ;
- Pour $y > 0.015$, le paramètre a présente une croissance assez prononcée alors que le paramètre c décroît légèrement

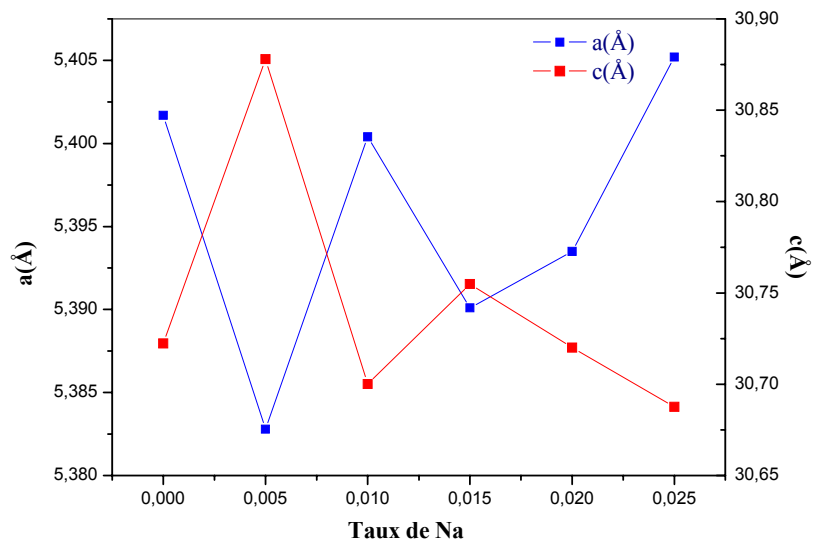


Fig. IV.24. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux de Sodium des échantillons frités à 850 °C pendant 40h.

Les variations pour $y < 0.010$ correspondent à des taux en sodium où l'homogénéité de l'échantillon en sodium est difficilement réalisable. Les résultats présentés pour ces valeurs peuvent ainsi être l'effet d'une homogénéité de l'échantillon, plutôt que l'effet du sodium sur la maille élémentaire de Bi(Pb)2212.

La figure IV.25 illustre les variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux y de sodium. Les variations présentent un caractère totalement différent par rapport à celles des courbes précédentes. Le paramètre a présente un maximum pour une valeur basse de y (0.005) alors que le paramètre c a un maximum pour une valeur élevée de y (0.020). Le paramètre de maille a augmente

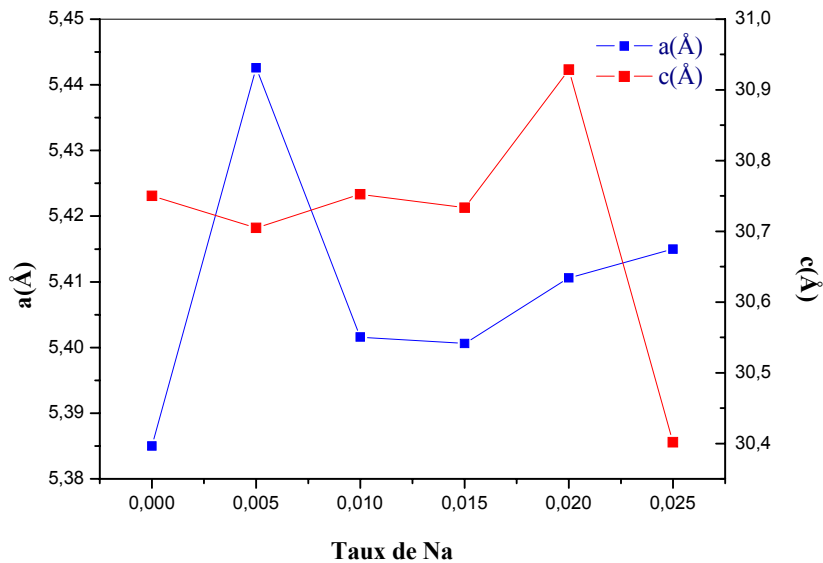


Fig. IV.25. Variations des paramètres de maille **a** et **c** en fonction du taux de Sodium des échantillons frités à 840 °C pendant 50h.

brusquement pour $y < 0.010$ pour ensuite diminuer et augmenter très légèrement pour $y > 0.010$. Le paramètre **c** varie très peu pour $y < 0.015$ pour ensuite augmenter brusquement puis diminuer de manière très prononcée. Pour résumer, nous pouvons dire que pour ces échantillons le paramètre **a** varie très peu pour les grandes valeurs de y alors que le paramètre **c** varie très peu pour les faibles valeurs de y .

Les résultats des deux séries d'échantillons semblent montrer que l'augmentation du taux y de sodium se traduit par une diminution du paramètre de maille **c**.

IV -3- Densité :

Les variations des dimensions et des formes des pores sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines. La porosité est déduite directement des valeurs de la densité mesurée expérimentalement.

Le tableau 4.3 représente, pour les échantillons de Bi(Pb, Na)2212 frittés à 840 °C pendant 50 h, les valeurs expérimentales de la densité exprimées en pourcentage de la densité théorique. Ces valeurs indiquent que l'introduction du sodium se traduit, pour les concentrations utilisées, par une légère augmentation de la densité. La figure IV.26 représente la variation de cette même densité en fonction du taux y de sodium.

Taux de Na (y)	D _{ap} (%)
0	65.34
0.005	65.36
0.01	65.38
0.015	66.59
0.020	66.50
0.025	67.24

Tableau. IV.3 Densité des échantillons de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ après frittage à 840 °C pendant 50 h.

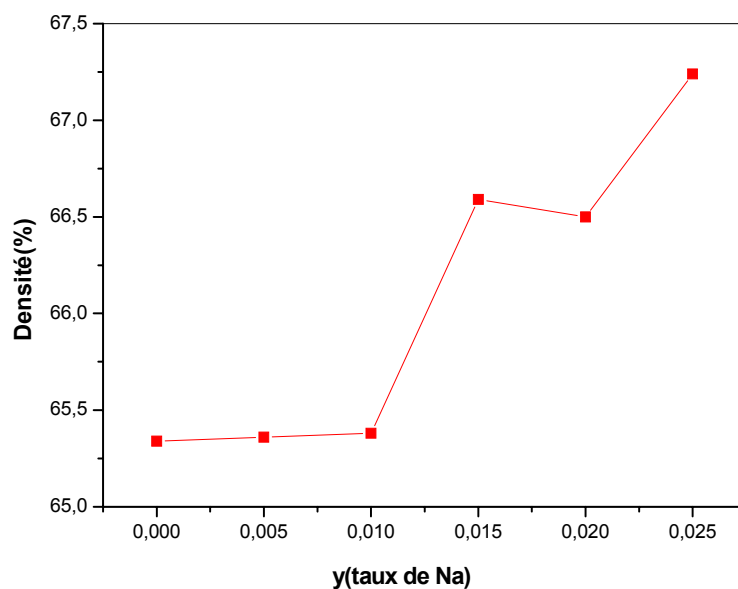


Fig.IV.26. Variations, en fonction du taux y de sodium de la densité après frittage des échantillons frittés à 840 °C pendant 50 h.

IV -4- Observations au M.E.B

La figure IV.27 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, sans sodium ($y = 0$) où la structure lamellaire, caractéristique des supraconducteurs à haute température critique, peut être remarquée. Cette figure nous dévoile une matrice relativement compacte avec une porosité apparente assez faible. La taille des grains observés a une moyenne d'environ $4 \mu\text{m}$ avec une distribution très aléatoire. Quelques grains de formes aplatis présente une taille d'environ $10 \mu\text{m}$. Quelques amas de couleur claire et de taille réduite peuvent être aussi remarqués. Ces amas peuvent représenter des précipités de phases intermédiaires. La texturation, visible par le nombre de grains présentant la plus grande face, semble assez bonne.

La figure IV.28 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux y de sodium de 0.005. La structure lamellaire est ici aussi observée. La porosité apparente semble avoir augmenté de manière considérable. Cette augmentation est en contradiction avec la mesure de densité qui ne varie pas entre les deux échantillons ($y = 0$ et $y = 0.005$). La porosité apparente, ou porosité de surface, n'est qu'une partie de la porosité totale de l'échantillon qui comporte aussi la porosité interne constituée de pores fermés. Cette dernière peut avoir diminuée compensant l'augmentation de la porosité de surface. La taille des grains observés a diminué et peut être estimée entre 3 et $4 \mu\text{m}$. Leur orientation est devenue plus aléatoire correspondant à une texturation plus réduite. Quelques grains atteignent la taille de $10 \mu\text{m}$. La taille des précipités est

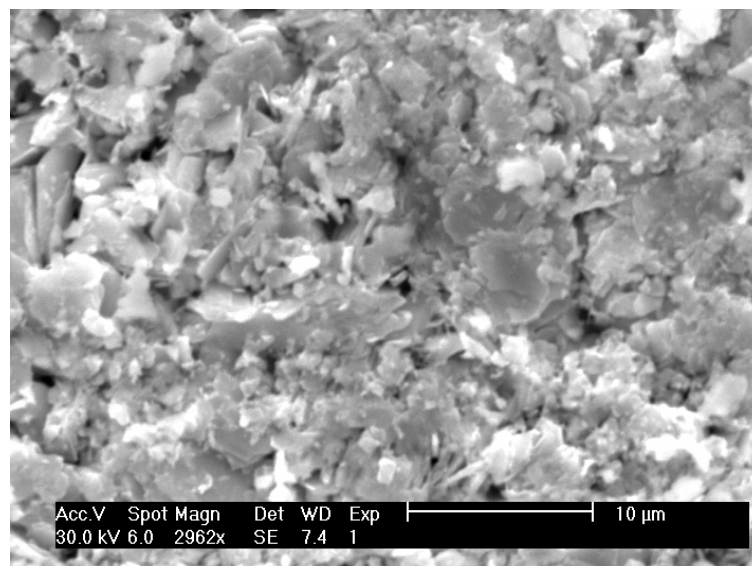


Fig. IV.27. Microphotographie au MEB de l'échantillon non dopé $y = 0$.

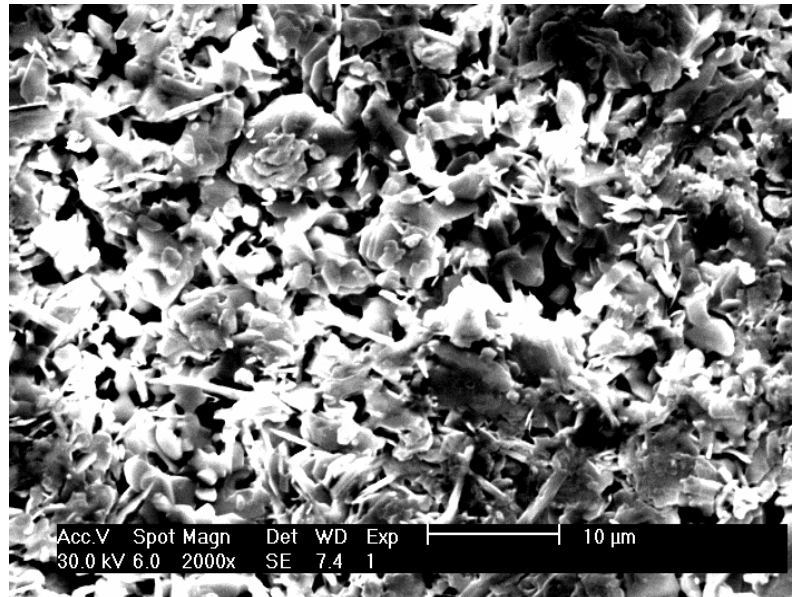


Fig. IV.28. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le sodium ($y = 0.005$) fritté à 840 °C pendant 50 h.

devenue beaucoup plus réduite avec une forme quasi sphérique. Quelques whiskers (grains en forme d'aiguille) de taille approchant 10 µm peuvent être observés.

La figure IV.29 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux y de sodium de 0.010. La structure lamellaire est ici aussi observée. Cet échantillon présente une porosité apparente légèrement inférieure à celle de l'échantillon précédent ($y = 0.005$). La taille des grains est comparable à celle de l'échantillon précédent avec la même distribution aléatoire. Leur orientation a aussi une distribution très aléatoire, indiquant un manque de texturation de l'échantillon. Les whiskers sont plus nombreux mais de taille plus petite. Les précipités semblent avoir diminué.

La figure IV.30 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux y de sodium de 0.015. La structure lamellaire est ici aussi observée. Cet échantillon présente une porosité apparente supérieure à celle de l'échantillon précédent ($y = 0.010$). La taille moyenne des grains a légèrement augmenté (environ 4 µm) avec une même distribution moins aléatoire. Le nombre important de grains présentant une face indique une orientation préférentielle caractéristique d'une assez bonne texturation de l'échantillon. Les whiskers sont beaucoup moins nombreux et de taille petite. La taille des précipités semble avoir diminué.

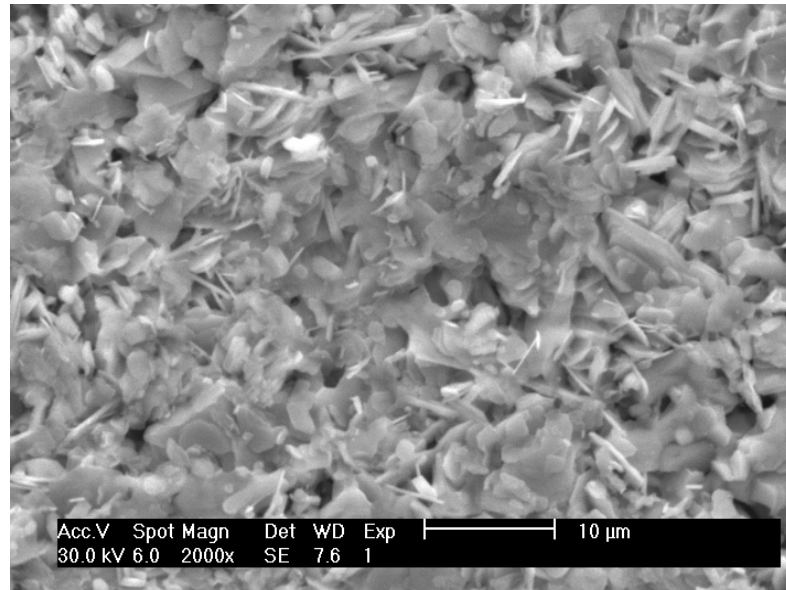


Fig. IV.29. Microphotographie au MEB de l'échantillon dopé par le sodium ($y = 0.010$) fritté à 840 °C pendant 50 h .

La figure IV.31 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux y de sodium de 0.020 . La structure lamellaire est ici aussi observée. Cet échantillon présente une porosité légèrement inférieure à celle de l'échantillon précédent ($y = 0.015$). La taille moyenne des grains a augmenté (plus de $5\text{ }\mu\text{m}$) avec une distribution moins aléatoire. Certains grains présentent une taille supérieure à $10\text{ }\mu\text{m}$. La texturation de l'échantillon s'est améliorée. Les whiskers ne sont

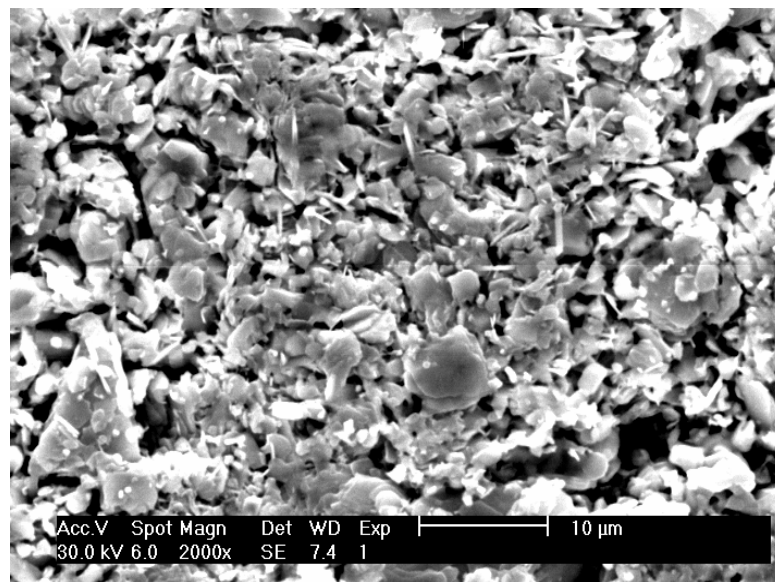


Fig. IV.30. Microphotographie au M.E.B de l'échantillon dopé par le sodium ($Y = 0.015$) fritté à 840 °C pendant 50 h .

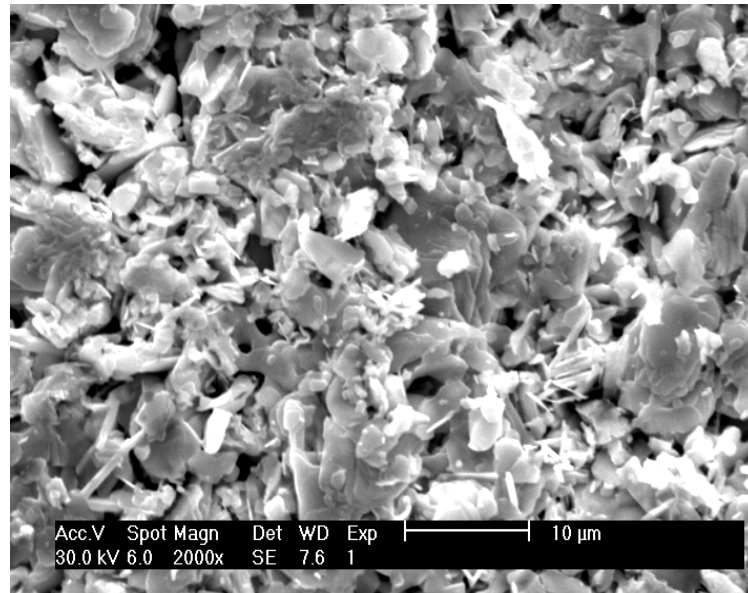


Fig. IV.31. Microphotographie au M.E.B de l'échantillon dopé par le sodium ($y = 0.020$) fritté à 840 °C pendant 50 h.

pas nombreux mais certains présentent un diamètre assez important. La taille et le nombre des précipités ont augmenté.

IV-5-Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique donnent une indication sur le niveau du dopage dans l'échantillon. Le niveau de dopage est directement lié au nombre de porteurs de charges générés et peut être estimé qualitativement par la partie de la courbe de résistivité correspondant à l'état normal. Cette hypothèse ne fait pas de différence entre les porteurs de type normal et les porteurs supraconducteurs. Comme les porteurs supraconducteurs se forment à partir des porteurs normaux, la différence est difficile à mettre en évidence. Dans la littérature, il est toujours fait référence aux porteurs normaux. C'est la partie de la courbe comprise entre 300K et la température de début de transition $T_{C_{init}}$. La température $T_{C_{init}}$ donne une indication assez précise de la température T_C du matériau sans défauts. Les diminutions et augmentations du dopage sont estimées par rapport au niveau de dopage de l'échantillon non dopé. L'introduction du sodium a une influence sur deux paramètres : le niveau de dopage et la température de transition T_C .

La figure IV.32 montre les courbes de résistivité des différents échantillons. L'analyse des parties de ces courbes correspondant à l'état normal donne ce qui suit :

- L'introduction du sodium se traduit par une diminution du niveau de dopage pour les valeurs de y égales à 0.010 et 0.015 puis une augmentation pour celles égales à 0.020 et 0.025 ;

- Le niveau de dopage passe par un minimum lorsque le taux y de sodium augmente ; Ce minimum semble avoir lieu pour une valeur de y proche de 0.015 ;
- Cette analyse est confirmée pour les courbes correspondant à y égal à 0.010 et 0.015 qui montrent un changement de pente, vers le haut, avant la transition caractéristique d'un état sous dopé de l'échantillon ;
- Les autres courbes présentent une très bonne linéarité caractéristique d'un dopage proche de l'optimum ;
- Le niveau de dopage de l'échantillon avec y égal à 0.005 est comparable à celui de l'échantillon non dopé.

La figure IV.33 représente les résistivités relatives des différents échantillons. La résistivité de référence est celle à 300 K. Ces courbes mettent en évidence la diminution de la résistivité en fonction de la température à partir de la valeur mesurée à 300 K. Les courbes en question montrent que les pentes augmentent, c'est-à-dire que la résistivité diminue plus lentement, avec l'introduction du sodium. Les pentes de ces courbes passent par un minimum lorsque le taux y de sodium augmente. Ce minimum correspond à une valeur de y égale à 0.015. Les mêmes courbes permettent de mettre en évidence l'ouverture d'un pseudo gap à 160 K pour $y = 0.015$ et 130 K pour $y = 0.010$. Cette ouverture est estimée par le point où la courbe s'écarte de la linéarité.

Les courbes de résistivité permettent aussi d'avoir une estimation de la température de transition supraconductrice T_C . La figure IV. 34 représente la variation de la température de début de transition $T_{C_{init}}$ en fonction du taux y de sodium. Avec l'augmentation du taux de sodium la température de début de transition $T_{C_{init}}$ passe par un maximum. La variation de la température de transition est souvent corrélée avec celle du dopage. Nos mesures montrent que la température de début de transition $T_{C_{init}}$ maximum est obtenue pour l'échantillon ayant un taux y de sodium égal à 0.015. Cet échantillon présente aussi la plus grande valeur de résistivité à l'état normal et de température d'ouverture de pseudo gap. C'est aussi celui qui présente la plus grande porosité apparente mais le meilleur spectre de DRX (pics principaux d'intensité maximum et phases parasites réduites). Une porosité apparente élevée, porosité de surface, peut être l'indication d'une croissance maximum de la phase Bi2212. Comme cette phase est très anisotrope, une croissance élevée, se fait dans toutes les directions et cela se traduit par une porosité accrue.

L'influence du sodium sur les propriétés de la phase Bi2212 a deux rôles :

- un rôle qui améliore l'obtention de la phase Bi2212 en fournissant, par une action de flux dans la phase liquide, des chemins de diffusion rapide pour Ca et Cu vers la phase supraconductrice [52] ; Ceci se traduit par l'absence de phases parasites, une augmentation de la taille des grains

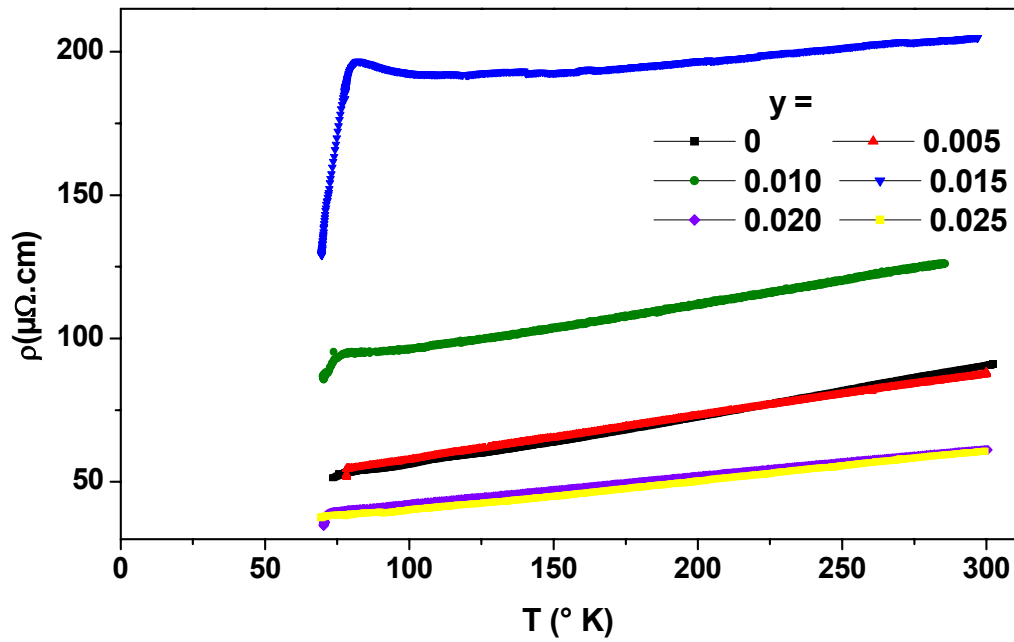


Fig. IV.32. Résistivités en fonction de la température des différents échantillons.

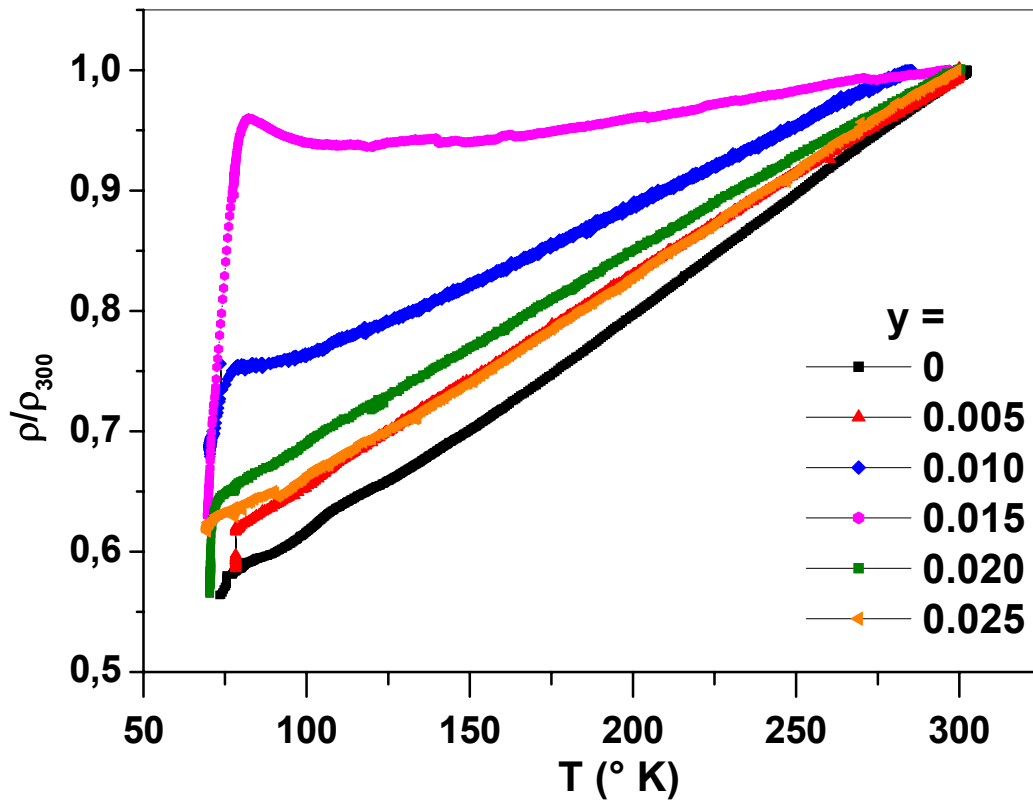
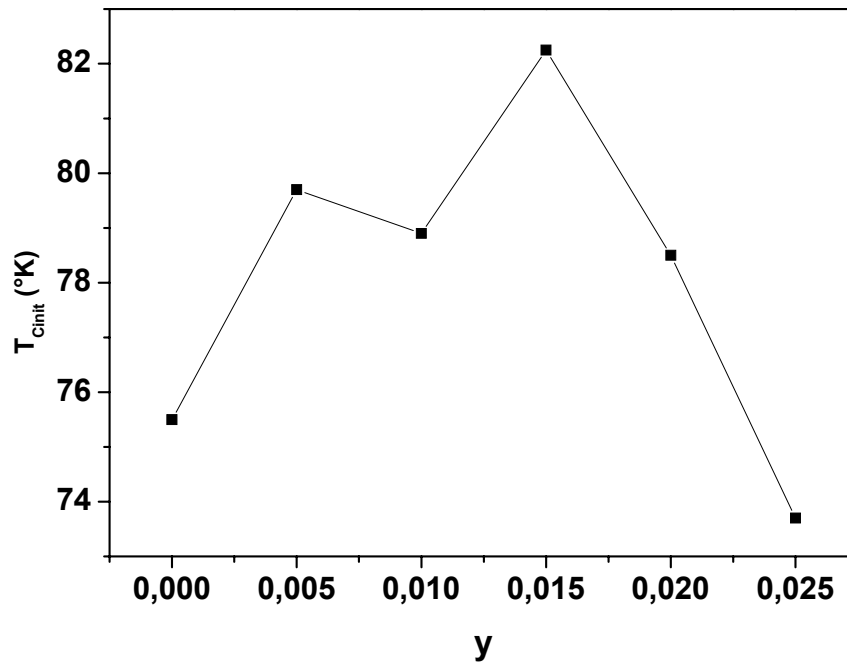


Fig. IV.33. Résistivités relatives, en fonction de la température, des différents échantillons (ρ_{300} représente la résistivité à 300 K).

et de la T_C ; un contrôle de la stoechiométrie en oxygène à cause de la différence de valence

entre le calcium et le sodium ; ce rôle, qui entraîne aussi une augmentation de T_C , a un effet comparable à celui d'un refroidissement rapide ou d'un traitement thermique sous faible pression partielle d'oxygène.



En ce qui concerne nos échantillons, l'effet du sodium est assez visible pour les concentrations y supérieures ou égales à 0.015. C'est ce que montrent les spectres de DRX où l'intensité des pics principaux de la phase Bi2212 est nettement supérieure à celle de l'échantillon non dopé. Pour les faibles concentrations, l'augmentation n'est observée que pour le frittage à 840 °C. L'évolution, en fonction de y , des paramètres de maille cristalline dépend de la température de frittage. Pour $y \geq 0.015$, le paramètre c diminue alors que a augmente lorsque les échantillons sont frittés à 850 °C ; la situation est différente lorsque le frittage est à 840 °C où a augmente toujours mais c passe par un maximum. Le comportement est tout à fait aléatoire pour les faibles valeurs de y (≤ 0.010) où on observe un minimum pour a et un maximum pour c pour un frittage à 850 °C et une situation opposée (maximum pour a et minimum pour c) pour un frittage à 850 °C. Les variations relatives des paramètres de maille sont très faibles mais sont toutefois indicatrices d'une mauvaise diffusion du sodium pour les faibles valeurs de y . Les observations au MEB montrent une relative

amélioration de la morphologie des grains pour $y \geq 0.015$. Cette amélioration est accompagnée d'une augmentation de la porosité apparente.

L'échantillon ayant un taux y de sodium égal à 0.015 montre un comportement bien particulier. Les intensités de ses pics principaux sont maximales alors que ses paramètres de mailles ont des valeurs moyennes par rapport à celles observées dans les autres échantillons. Ces observations et celles sur la résistivité de l'échantillon, discutées plus haut, montrent que la T_C est maximum lorsque l'échantillon présente la plus faible proportion de phases parasites. D'un autre côté, la résistivité à l'état normal n'est pas une bonne indication de la qualité supraconductrice de l'échantillon mais c'est plutôt sa variation relative par rapport à la valeur à l'ambiante qui est importante.

Nous devons ajouter que les valeurs de concentrations y de sodium que nous avons utilisées sont inférieures à celle utilisées par d'autres auteurs [52]. Les résultats obtenus sont toutefois intéressants et montrent que l'effet du sodium est aussi présent pour les faibles concentrations. Une meilleure qualité de l'échantillon peut être obtenue aussi bien du point de vue propriétés structurales que propriétés supraconductrices en optimisant l'élaboration et en maîtrisant les concentrations autour de la valeur de 0.015 pour y .

Conclusion Générale

Le travail exposé dans cette thèse est consacré à l'étude de l'effet du dopage par le sodium sur les propriétés structurales et supraconductrices des composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$. Nous avons consacré notre travail, d'une part, à la synthèse et caractérisation de supraconducteurs $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($0 \leq y \leq 0.025$) et, d'autre part, à l'étude de l'effet de la substitution du Na, dans le site Ca, sur les propriétés structurales et supraconductrices des différents échantillons obtenus. Les échantillons ont été élaborés à partir de poudres de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , CuO et Na_2CO_3 , avec la méthode usuelle de réaction à l'état solide. La calcination des mélanges de départ a été effectuée avec les mêmes conditions de température et de temps pour les différents échantillons. Le frittage a été réalisé en utilisant une température de 840°C avec un temps de maintien de 50 h pour un premier lot d'échantillons et une température de 850°C avec un temps de maintien de 40 h pour un deuxième lot d'échantillons. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), mesures de la densité, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et résistivité en fonction de la température.

Les résultats de DRX montrent ce qui suit :

- Après calcination : obtention de la phase Bi(Pb)2212 , avec une fraction majoritaire, accompagnée des phases parasites Bi(Pb)2201 et Ca_2PbO_4 ;
- Après frittage à 840°C :
 - L'introduction du sodium augmente le nombre de pics de la phase parasite Bi2201 pour $y \leq 0.015$, ce nombre diminue à nouveau pour les valeurs supérieures de y ; l'intensité relative (par rapport à celle de la raie (0010) de la phase Bi2212) du pic principal de cette phase parasite (position angulaire 2θ environ 26°) diminue avec l'introduction du sodium ;
- Après frittage à 850°C :
 - L'introduction du sodium se traduit par une diminution de l'intensité des pics principaux de la phase Bi(Pb,Na)2212 pour les taux y inférieurs à 0.015, particulièrement pour $y = 0.005$, et une augmentation de cette même intensité pour les autres valeurs de y . L'augmentation est considérable et maximale pour $y = 0.015$ pour ensuite diminuer pour les valeurs de y supérieures. Des traces des phases parasites Bi(Pb,Na)2201 et Ca_2PbO_4 sont

présentes dans toutes les concentrations mais le nombre de leurs pics diminue avec l'augmentation de la concentration ;

- Comparée à celle de l'échantillon non dopé, la raie (0010) se déplace à droite pour $y = 0.020$ et $y = 0.025$ et a un déplacement est négligeable pour les autres valeurs de y ; pour les raies (008) et (0012), le déplacement à droite a lieu aussi pour $y = 0.005$; L'analyse des largeurs à mi-hauteur des mêmes raies montre que pour les échantillons considérés, le sodium favoriserait la diminution de la taille du grain lorsque le taux y est supérieur ou égal 0.015 ;

L'analyse des paramètres de mailles déterminés grâce au logiciel CELREF semble montrer que l'augmentation du taux y de sodium se traduit, pour les deux séries d'échantillons, par une diminution du paramètre de maille c et, pour les valeurs de y supérieures ou égales à 0.015 , une légère augmentation du paramètre de maille a . La densité apparente des échantillons augmente pour un taux y du sodium supérieur ou égal à 0.015 .

Les microphotographies au MEB mettent en évidence, dans les échantillons frittés à 840°C , la structure lamellaire caractéristique des grains de Bi(Pb)_{2212} . Pour des taux y de sodium supérieurs à 0.010 , la présence de whiskers montre que la pureté de la phase Bi(Pb)_{2212} s'est beaucoup améliorée.

L'analyse des portions de courbes de résistivité en fonction de la température correspondant à l'état normal montre ce qui suit :

- L'introduction du sodium se traduit par une diminution du niveau de dopage pour les valeurs de y égales à 0.010 et 0.015 puis une augmentation pour celles égales à 0.020 et 0.025 ;
- Le niveau de dopage passe par un minimum lorsque le taux y de sodium augmente ; Ce minimum semble avoir lieu pour une valeur de y proche de 0.015 ; Cette analyse est confirmée pour les courbes correspondant à y égal à 0.010 et 0.015 qui montrent un changement de pente, vers le haut, avant la transition caractéristique d'un état sous dopé de l'échantillon ;
- Les résistivités relatives des différents échantillons montrent la diminution à partir de 300 K est plus lente avec l'introduction du sodium ; Les pentes de ces courbes passent par un minimum lorsque le taux y de sodium augmente. Les même courbes mettent en évidence l'ouverture d'un pseudo gap à 160 K pour $y = 0.015$ et 130 K pour $y = 0.010$.

Les courbes de résistivité montrent aussi que la température de début de transition T_{Cinit} passe par un maximum lorsque le taux y de sodium augmente. Ce maximum est obtenu pour y égal à 0.015 . L'échantillon correspondant présente aussi une plus grande pureté de phase

Bi(Pb)2212 avec la plus grande valeur de résistivité à l'état normal et de température d'ouverture de pseudo gap.

Nos résultats mettent en évidence que le sodium permet une amélioration de la pureté de la phase Bi2212 même dans les composés contenant du plomb et en utilisant des concentrations assez faibles.

Références

-
- [1] Lecture notes of superconductivity : condensed matter and QCD, p.2
- [2] M. Tinkham - Introduction to superconductivity - 2^o Ed. (McGraw-Hill, 1996)
Chapitre 1, p.1.
- [3] Fujita S., Godoy S. Quantum statistical theory of superconductivity (Kluwer, 2002)
(359s)chapitre 1,p.2.
- [4] E. C. Morelli, «Supraconductivité HTc et Flux magnétiques», pp.4-9, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, octobre (1999).
- [5] Ph. Mangin, «Supraconductivité : un condensât de physique», chapitre 2, p.1, Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).
- [6] B.B.Goodaman, «Type II Superconductors», Rep.Prog.Phs.39, 445 (1966).
- [7] A. RAMZI, «Thèse de Doctorat», faculté des sciences d'Agadir, (2006).
- [8] W. Meissner and R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften* 21. 787 (1933).
- [9] N.NIBBIO, «Thèse de Doctorat », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, octobre (1999).
- [10] Vincent GARNIER, «Thèse de Doctorat», université de caen, juillet (2001).
- [11] B.B.Goodaman, «Type II Superconductors», Rep.Prog.Phs.39, 445 (1966).
- [12] A. S. Iliescu, «Thèse de Doctorat», Université Paris 6, (2005).
- [13] Dirk Geilenberg, «Doktors der Naturwissenschaften», Universität Dortmund, Allemagne, (2000).
- [14] W.M.Nicolas, L.Julien, S.Edouard, «Les Matériaux Supraconducteurs», pp.5-10, Rapport d'Epistemologie, Juillet (2002).
- [15] T. p.SHEAHEN« Introduction to high temperature superconductivity » chapitre 2, p 23.
- [16] V. Garnier, «Thèse de Doctorat», Université de Caen / Basse Normandie, (2001).
- [17]Ph. Mangin, «Supraconductivité : un condensât de physique», Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2000).
- [18] N. Akaaboune, «Thèse de doctorat», Université paris Orsay (2002).
- [19]A.David, N.Fabien, «La Supraconductivité», Département de Physique, Printemps des Sciences (2002).
- [20] A.A.Abrikosov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz 32, 1442 (1957).
- [21] Thomas Reussl, «Thèse de doctorat», Université Joseph Fourier GrenobleI, Joseph fourier, (2000).
- [22] Stenuit Geoffrey, «Mémoire de DEA en physique», Université catholique de Louvain, Belgique, (1999).

-
- [23] Martin KUGLER, «Thèse de doctorat», Université de GENEVE, (2000).
- [24] Thierry Klein, «Transition de phase dans l'état mixte des supraconducteurs de type II», Laboratoire d'études des propriétés électroniques des Solides (LEPES), UPR11 CNRS, Grenoble, France.
- [25] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn.J. Appl. Phys 27 (1988) L-209.
- [26] M. Babaei pour, D. K. Ross, P. A. Gorier, B. Khoshnevisan, A. Yazdani. Physica C 391, pp 289 297- Iran (2003).
- [27] Alain ZARAGOZA, «Thèse de doctorat», Ecole supérieure d'Ingénieurs d'Annecy, université de Savoie, (2003).
- [28] Bernd Sailer, «Doktors der Naturwissenschaften», der Eberhard-Karls-Universität, Allemagne, (2001).
- [29] Emmanuel Guilmeau, «Thèse de doctorat», Université de Caen /Basse Normandie, (2003).
- [30] Damien Bensimon, «Thèse de doctorat», Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2004).
- [31] Dirk Geilenberg, «Doktors der Naturwissenschaften», Université Dortmund, Allemagne (2000).
- [32] S. Ouazi, «Thèse de Doctorat», Université Paris -Sud, Octobre 2004.
- [33] Chubukov A.V., Pines D. et Schmalian J., à paraître dans «The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors», ed K.H. Bennemann and J.B. Ketterson (Springer-Verlag), condmat/0201140 (2002).
- [34] Alain RÄufenacht , «Thèse de Doctorat», Université Paris -Sud, Octobre (2004).
- [35] Ivan K. Schuller¹, Arun Bansil², Dimitri N. Basov¹, Malcolm R. Beasley"High Temperature Superconductivity" (2002).
- [36] F. Garvais, «Les nouveaux supraconducteurs», pp.24-28, Paris (1991).
- [37] Z. Konstantinovié, «Thèse de Doctorat», Université de Paris- Sud, 2000.
- [38] M. Nishiyama a, I, K. Ogawa a., Chong b,¹, Z. Hiroi b,², M. Takano b_ . Physica C **314**, 299–307, (1999).
- [39] K. Kocabas, Tr. J. of Physics, **22**, pp.437-440, (1998).
- [40] T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichichara, F. Sakai and Y. Iye Jpn. J. Appl. Phys. **28** L12, (1989).
- [41] H. Salamati, Jpn. J. Appl. Phys **40**, 6344, (2001).
- [42] J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, **281**, 69-75 (1997).

-
- [43] R. P. Aloysius, P. Guruswamy and U. Syamaprasad, *Supercond. Sci. Technol.*, **18** L23–L28, (2005).
- [44] Xia Zhao a, Wenbin Wu a, Xiaojuan Fan a, Xiao-Guang Li a, H.C. Ku ba, *Physica C*, **307**, 67–73 (1998).
- [45] C. P. Bean et J. D. Livingston, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 14 (1964).
- [46] Y.K.Kuo, C.W.Schneider, M.J.Skove, M.V.Nevitt et G.X.Tessema, *Phy. Rev. B* **56**, 6201-6205 (1997).
- [47] D.T.Verebelyi, C.W.Schneider, Y.K.Kuo, M.J.Skove, G.X.Tessema, J.E.Payne, *Physica C* **328**, 53-59 (1999).
- [48] J.Assal, «Thèse de Doctorat», SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, (1998).
- [49] N.Khare, «Handbook of high-temperature superconductor electronics», p.9, CRC edition, (2003).
- [50] M. Chandra Sekhara and S. V. Suryanarayana; *Physica C* 341-348 1859 (2000))
- [51] T. Aytug, A. A. Gapud, S. H. Yoo, B. W. Kang, S. D. Gapud and J. Z. Wu; *Physica C* **313** 121 (1999))
- [52] 1 : S. X. Dou, H. K. Liu, W. M. Wu, W. X. Wang and C. C. Sorell ; *Physica C* **172** 295 (1990).
- 2: B. Gopala Krishna, Ravichandra Gundakaram, S. V. Suryanarayana and R. D. K. Misra; *Physica C* **200** 425 (1992)
- 3: B. Gopala Krishna, G. Ravi Chandra and S. V. Suryanarayana; *Mat. Sci. & Engin. B* **25** 153 (1994).
- 4: Shi-Xue Dou, Wei-Min Wu, Hua-Kun Liu and Charles C. Sorrell; *Physica C* 185-189 811 (1991).
- [53] S. Rahier, S. Stassen, R. Cloots, M. Ausloos ; *Mat. Lett.* **60** 298 (2006).
- [50] K. Schulse, P. Majewski, B. Hittich and G. Petzow, *Z. Metallkunde*, **81**, 836 (1990).
- [54] H.Maeda, K. Togano, «Bismuth-based High-Temperature Superconductors», pp.107-120, CRC edition (1996)..
- [55] P. Strobel, T. Fournier, *J. Less-Common Met.* **519** 164 – 165 (1990).
- [56] X. W. Zou, Z. H. Wang, J. L. Chen and H. Zhang; *Physica C* **356** 31 (2001))
- [57] G.Gizeron, «Le frittage sous son aspect physico-chimique», parus dans.Extrait de l'industrie
- [58] Guildford et King's, «Le frittage», Université Grande- Bretagne (1993).
- [59] L.E.Depero, L.Sanga letti, B.Allieri and E.Bontempi, *Solide state communication* 110,

-
- [60] J.P.Baillon et J.M.Dortot, «Des matériaux», p.408, Ed Presse Internationale Polytechnique,
[61] Imada M., Fujimori A. et Tokura Y., Rev. of Mod. Phys. 70, 1039 (1998)

Abstract

In the present work, we have prepared and characterized superconductive compounds $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi(Pb,Na)2212), with $y = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$, in order to study the effect of substitution of Ca by Na on structural and superconductive properties. The samples have been prepared from powders of carbonates and primary oxides having purity over 99% using the solid state method reaction. Balanced compositions according to the ratio Bi/Pb/Sr/Cu/Ca /Na corresponding to 1.6/0.4/2/2/1-y/y have been used. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and measurements of density and resistivity versus temperature.

After the firing step, the XRD spectra show the obtaining of the Bi(Pb,Na)2212 phase together with the parasitic phases Bi2201 and Ca_2PbO_4 . The sintering has been made at a temperature of 840 °C and 850 °C for two groups of samples. The XRD spectra show that the sodium decreases sensibly volume fraction of the parasitic phase Bi2201. Sodium decreases also the cell parameter **c** and, for $y \geq 0.015$, increases slightly cell parameter **a**. The apparent density of the samples increases for a rate y of sodium equal or over 0.0015. SEM microphotographs show the lamellar structure of Bi(Pb)2212 grains and for $y \geq 0.015$ the presence of whiskers indicating a better purity of the phase.

Resistivity versus temperature measurements confirms the superconductivity in the prepared samples. The decrease of the resistivity from 300 K is slower with sodium. The slopes of the curves of relative resistivity go through a minimum when y increases and show the opening of a pseudo gap at 160 K for $y = 0.015$ and 130 K for $y = 0.010$. The temperature of beginning of transition T_{Cinit} goes through a maximum corresponding to y equal at 0.015.

Our results show that the sodium allows an improvement of the purity of Bi2212 phase even in the compound containing lead and with low concentrations.

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير عينات من اجل دراسة خصائص البنية البلورية و النقل الفائق للمركبات فائقة الناقلية (Bi(Pb,Na)2212) مع $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($y = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$) و هذا من اجل دراسة تأثير مفعول إبدال ذرات Ca بذرات Na على الخصائص البنيوية و فوق الناقلية. العينات تم تحضيرها انطلاقا من الأكاسيد و الكربونات الأولية ذات نقاوة عالية تقدر بحوالي 99% عن طريق خاصية التفاعل في الحالة الصلبة. التركيب المتوازن وفق النسب Bi/Pb/Sr/Ca/Cu/Na الموافقة: $1.6 / 0.4 / 2 / 1-y / 2 / y$

منحنيات الانعراج الأشعة السينية بعد الكلسنة كلها تبين وجود الطور Bi(Pb,Na)2212 و الطورين الوسيطين Ca_2PbO_4 و Bi2201 ، عملية التليد تمت في درجتي الحرارة 840°C و 850°C م من أجل نوعي العينات.

منحنيات الانعراج الأشعة السينية تبين أن الزيادة في نسبة الصوديوم تنقص من نسبة ظهور الطور الوسيط Bi2201 كما أن هذه النسبة (نسبة الصوديوم) تؤدي إلى نقصان في بعد الخلية "c" و الزيادة في البعد "a".

كثافة العينات الظاهرة تزداد من أجل القيم نسبة الصوديوم "y" التي تكون أكبر أو تساوي 0.015. مكنة المشاهدة بالمجهر الإلكتروني الماسح من ملاحظات البنية طبقيّة التي تتميز بها حبيبات الطور Bi(Pb)2212 .

تأكد نتائج قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلية الفائقة للعينات المحضرة، عند زيادة نسبة "y" نلاحظ وجود حد أدنى في منحنيات الميل للمقاومة الكهربائية درجة حرارة بداية التحول P_{cinit} تمر بقيمة العظمى عند "y" يساوي 0.015.

هته النتائج تبين أن الصوديوم يسمح بتحسين نقاوة طور Bi2212 حتى عند المركبات التي تحتوي على الرصاص بتركيز قليلة.

Résumé

Dans le présent travail, nous avons élaboré et caractérisé des composés supraconducteurs $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})2212$) avec $y = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$, dans le but d'étudier l'effet de la substitution de Ca par Na sur les propriétés structurales et supraconductrices. Les échantillons ont été préparés à partir de poudres de carbonates et d'oxydes primaires de pureté supérieure à 99% avec la méthode de réaction à l'état solide. Des compositions équilibrées selon les proportions Bi/Pb/Sr/Cu/Ca/Na correspondant à 1.6/0.4/2/2/1-y/y ont été utilisées. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de densité et mesure de résistivité en fonction de la température

Après calcination, les spectres de DRX montrent l'obtention de la phase $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Na})2212$ accompagnée des phases parasites $\text{Bi}2201$ et Ca_2PbO_4 . Le frittage a été effectué à une température de 840 °C et 850 °C pour deux lots d'échantillons. Les spectres de DRX montrent que le sodium diminue sensiblement la fraction volumique de la phase parasite $\text{Bi}2201$. Le sodium entraîne aussi une diminution du paramètre de maille c et, pour les valeurs de y supérieures ou égales à 0.015, une légère augmentation du paramètre de maille a . La densité apparente des échantillons augmente pour un taux y du sodium supérieur ou égal à 0.015. Les microphotographies au MEB montrent la structure lamellaire caractéristique des grains de $\text{Bi}(\text{Pb})2212$ et pour $y \geq 0.015$, la présence de whiskers caractéristiques d'une amélioration de la pureté de la phase.

Les mesures de résistivité en fonction de la température confirment le caractère supraconducteur des échantillons préparés. La diminution de la résistivité à partir de 300 K est plus lente avec l'introduction du sodium. Les pentes des courbes de résistivités relatives passent par un minimum lorsque y augmente et mettent en évidence l'ouverture d'un pseudo gap à 160 K pour $y = 0.015$ et 130 K pour $y = 0.010$. La température de début de transition T_{Cinit} passe par un maximum correspondant à y égal à 0.015.

Nos résultats mettent en évidence que le sodium permet une amélioration de la pureté de la phase $\text{Bi}2212$ même dans les composés contenant du plomb et en utilisant des concentrations assez faibles.