

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

*Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique*

**Université Mentouri - Constantine**

*Faculté des Sciences  
Département de Physique*

N° d'ordre : .....

Série : .....

**Mémoire**

**Présenté Pour Obtenir Le Diplôme de**

**Magister**

**en Sciences des Matériaux**

**Option : Semi Conducteurs**

**THÈME**

**Effet du dopage par le lanthane sur les propriétés structurales et de  
transport des composés  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ .**

Par : M<sup>elle</sup> **FERIAL BENMAAMAR**

*devant le Jury :*

<b>Président :</b>	<b>M.S.AIDA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M.F. MOSBAH</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>C.KENZAI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine</b>
	<b>Z .OUILI</b>	<b>M.C.</b>	<b>Univ. Constantine</b>

Soutenu le : ... /... /2006

# Dédicace

Avec tout mon amour, je dédie ce mémoire à mon  
papa **Fayçal** et ma maman **Nadia** qui n'ont pas cessé  
de me soutenir durant toute ma scolarité, ils m'ont  
éclairé, guidé et aidé à gravir les échelons, pour cela je  
leur dédie ce travail on leur disant

**"Que dieu vous bénisse, je n'oublierais jamais ce  
que vous avez fait pour moi"**

A mes chères sœurs **Maya, Imene et Yasmine** ;

A l'être le plus cher, mon fiancé **Mohamed** ;

A mes nièces **Serine et Gihane** ;

Et à toute ma famille.

**FERIAL**

# Remerciements

Ce travail de recherche a été mené au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri Constantine sous la direction de Monsieur **M. F. Mosbah**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir acceptée en thèse au sein de son laboratoire et dirigé cette recherche en y apportant sa large culture scientifique.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **M. S. AIDA**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Madame **C. Kenzaï**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri et Monsieur **Z. Ouili**, Maître de Conférences au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir honorés en acceptant de participer au jury.

Je tiens à remercier tous ceux qui n'ont cessé de m'encourager pendant toute la période de l'élaboration de ce travail en particulier :

Mes collègues de laboratoire des couches minces et interfaces :

**B. Faiza, C. Souheila, B. Nora, K. Amira**

Mes amies :

**A. Aicha, B. Manel, B. Hanene, B. Lilia**

Sans oublier ma promotion:

**H. Radia, O. Assia, M. Fatima, B. Nedjma,  
B. Lidya, B. Yacine, L. Nour el houda, W. Nora, B. Souade.**

*Je remercie tous les amis et enseignants  
du Département de Physique  
de l'Université Mentouri Constantine,  
et tous ceux qui,  
de près ou de loin,  
ont permis la réalisation de ce travail.*

# SOMMAIRE

Introduction .....	1
--------------------	---

## Chapitre I : Généralités

I-1- Introduction .....	4
I-2- Petit historique.....	5
I-2-1- La découverte .....	5
I-2-2- La Redécouverte.....	5
I-3- Propriétés fondamentales des supraconducteurs.....	6
I-3-1- Résistance électrique nulle.....	6
I-3-2- Diamagnétisme parfait (ou effet Meissner) .....	6
I-3-3- Longueurs caractéristiques.....	8
I-3-3-1- Profondeur de pénétration .....	8
I-3-3-2- Longueur de cohérence.....	8
I-4- Paramètres critiques.....	8
I-4-1- Courant critique.....	9
I-4-2- Température critique $T_c$ .....	9
I-4-3- Champ magnétique critique.....	10
I-5- Les théories phénoménologiques.....	10
I-5-1- Théorie de F. et H. London.....	10
I-5-2- Théorie de Ginzburg-Landau.....	12
I-5-3- Théorie BCS .....	14
I-6- Les supraconducteurs de type I et II.....	16
I-7- Les vortex.....	18
I-8- Dynamique des vortex.....	19
I-9- Densité de courant critique sous champ magnétique.....	20

## **Chapitre II : Dopage et substitution dans les SHTC**

II-1- Les supraconducteurs à haute température critique.....	22
II-2-Structure cristalline des cuprates.....	22
II-3-Structure des composés à base de bismuth .....	24
II-4- Propriétés des plans $\text{CuO}_2$ .....	27
II-4-1- Dopage et diagramme de phase .....	27
II-4-2- Région antiferromagnétique .....	29
II-4-3- Région supraconductrice.....	31
II-5- Effet des différentes substitutions dans la phase $\text{Bi2212}$ .....	33
II-5-1- Site Ca .....	33
II-5-2- Site Sr.....	33
II-5-3- Site Cu.....	34
II-5-4- Site Bi.....	34

## **Chapitre III : Elaboration et Techniques de caractérisation**

III-1-Introduction.....	36
III-2-Diagramme de phase du système $\text{BSCCO}$ .....	36
III-3-Synthèse de la phase $\text{Bi2212}$ .....	37
III-4- Procédure d'élaboration de nos échantillons .....	38
III-4-1- Préparation des mélanges .....	38
III-4-2- Mélange et broyage.....	39
III-4-3- Calcination.....	39
III-4-4- La mise en forme.....	41
III-4-5- Frittage.....	41
III-5- Techniques de caractérisation.....	44
III-5-1- Diffraction des rayons X.....	44
III-5-2- Méthode dichotomique de Louër (DICVOL04).....	45
III-5-3- Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	46
III-5-3-1- Généralités.....	46
III-5-3-2- Principe de fonctionnement et conditions d'utilisation.....	47

III-5-4- Mesures de la densité.....	48
III-5-5- Mesures de la résistivité.....	49

## **Chapitre IV : Résultats et Discussions**

IV-1-Introduction.....	52
IV-2-DRX.....	52
IV-2-1- Calcination.....	52
IV-2-2-Frittage.....	55
IV-3-Indexation des spectres de DRX .....	63
IV-4-densité.....	66
IV-5- Observation au M.E.B.....	67
IV-6- Résistivité électrique.....	70
Conclusion.....	74
Références.....	76

# Introduction

La théorie a presque toujours été en avance sur la pratique. Aujourd'hui encore, nombreuses sont les théories ne pouvant être vérifiées expérimentalement à défaut de techniques adéquates.

Ainsi, au début du siècle, l'hypothèse selon laquelle la résistance varie avec la température du matériau était présente dans l'esprit des chercheurs. Mais comment vérifier ce phénomène pour de très basses températures quand les procédés de refroidissement n'étaient pas performants ?

Avant 1900, les températures les plus basses jamais atteintes étaient encore trop hautes pour répondre à cette question. C'est alors que l'on mit au point une technique sophistiquée qui permettait de liquéfier l'hélium. Grâce à l'hélium liquide, il était maintenant possible d'amener n'importe quel matériau à une température tout proche du zéro absolu! L'hélium liquide allait pouvoir donner une réponse aux questions relatives aux variations de la résistance à de très basses températures.

Tout commença en 1911 lorsque le physicien hollandais Heike Kamerlingh Onnes fut le premier à liquéfier l'hélium [1]. Il mesura la résistance du mercure à des températures de plus en plus basses. Il observa qu'à mesure que la température baissait, la résistance déclinait. Jusque là, tout se passait comme prévu. Tout à coup, à une certaine température dite critique, la résistance tomba brusquement à zéro, le matériau n'offrant plus aucune résistance au passage du courant électrique. Ce phénomène inattendu fut baptisé supraconductivité.

En 1933, un autre comportement du matériau supraconducteur est découvert par Walther Meissner et Robert Ochsenfeld [2]. Lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidi au-dessous de sa température critique en présence d'un champ magnétique extérieur, celui-ci est expulsé du matériau. Depuis lors, ce comportement est appelé effet Meissner.

En 1935 des équations, constituant la première approche phénoménologique du comportement électromagnétique des supraconducteurs, furent publiées par deux frères, Fritz et Heinz London [3]. Fritz, l'aîné, était théoricien alors que Heinz, le cadet, était expérimentateur. Fritz avait été intrigué par la publication de Meissner. Les frères London avaient cependant bien



compris que l'effet clé de la supraconductivité n'était pas la chute à zéro de la résistivité électrique mais l'expulsion du champ magnétique de l'échantillon.

Une grande partie des études théoriques des propriétés magnétiques des supraconducteurs est basée sur une théorie plus simple, la théorie phénoménologique de Ginzburg Landau, datant de 1950. En 1957 J. Bardeen, L. Cooper et J. R. Schieffer présentèrent la première théorie, dite théorie BCS, donnant une description phénoménologique et microscopique du mécanisme de la supraconductivité [4].

En 1986, une nouvelle découverte est faite dans le domaine de la supraconductivité. Alex Muller et Georg Bednorz, créent un composé de céramique fragile à base d'oxyde de cuivre et qui devient supraconducteur à la température la plus haute connue 30 K. Ce qui a rendu remarquable cette découverte était que les céramiques, et encore plus les oxydes, sont normalement des isolants. Ainsi, les chercheurs ne les avaient pas considérés comme de possibles éléments supraconducteurs.

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 que ceux découverts jusqu'à présent puissent être utilisés convenablement à la température de l'azote liquide. 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 lanthane sur le site Ca de la phase  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  ((Bi, Pb)2212) et de son effet sur les propriétés structurales et supraconductrices.

Le mémoire comporte quatre chapitres :

Nous avons débuté ce travail par un survol bibliographique des propriétés fondamentales des supraconducteurs, des théories phénoménologiques et microscopiques, ainsi que les différents types de supraconducteurs.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure cristalline des composés à base de bismuth et à l'effet des substitutions sur les différents sites des atomes de la phase Bi2212.

Le troisième chapitre donne un aperçu sur quelques méthodes d'élaboration ainsi que la procédure que nous avons utilisée pour élaborer la phase (Bi, Pb)2212 substituée avec le lanthane.

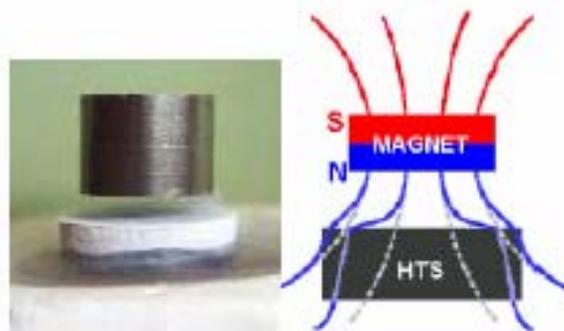
Dans le quatrième et dernier chapitre, les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations et d'analyse sont présentés. Les échantillons ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB), et électriquement par mesure de la résistivité en fonction de la température.

### I-1- Introduction

Les matériaux supraconducteurs ont la propriété, en dessous d'une certaine température, d'une part, de s'opposer à la pénétration d'une induction magnétique extérieure et, d'autre part, de pouvoir être le siège de courants électriques circulants sans dissipation d'énergie.

La supraconductivité est un phénomène observé dans plusieurs métaux et matériaux parfois sous forme de céramiques. Ces matériaux ne présentent aucune résistance électrique quand ils sont maintenus à une température comprise entre le zéro absolu (0 K,  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et la température de l'azote liquide (77 K,  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Une température critique  $T_c$  détermine l'apparition de ce nouvel état de la matière. Les électrons, qui d'habitude se repoussent, vont s'attirer deux par deux et former des paires. Ces paires ont des propriétés fascinantes : elles peuvent toutes coexister dans un même état; elles conduisent le courant sans aucune résistance ; elles ne tolèrent pas la présence de champ magnétique.

Si l'on place un aimant au-dessus d'un supraconducteur, on observe qu'il est en lévitation. L'intense diamagnétisme du supraconducteur repousse l'aimant, lui permettant ainsi de rester en suspension dans l'air [5] comme l'illustre la figure I.1.



**Fig.I.1** Expérience de l'aimant flottant [6]

## I-2-Petit historique

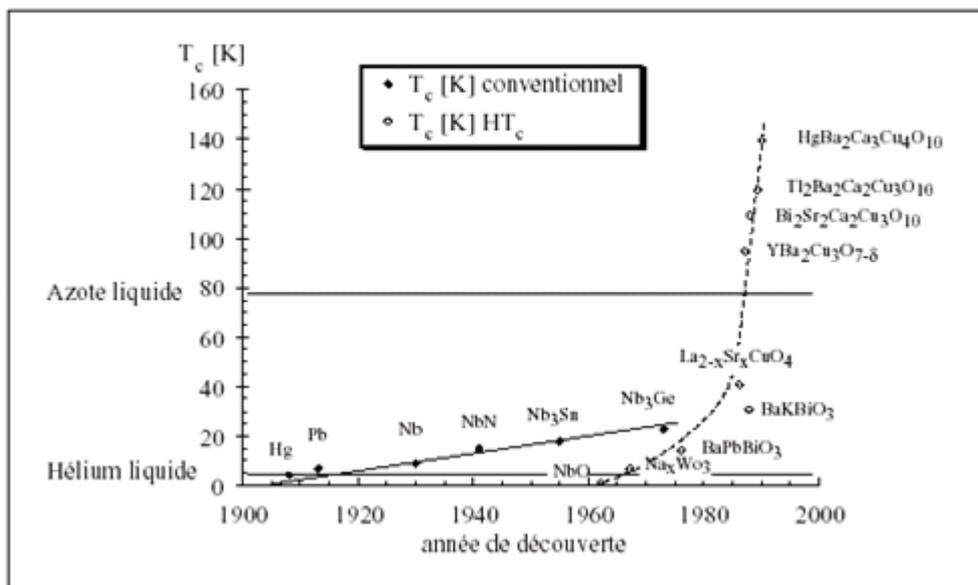
### I-2-1- La découverte

La supraconductivité est découverte dans le mercure en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes [7] qui fut récompensé par le prix Nobel en 1913. Onnes introduit pour la première fois le mot « supraconductivité » : à 4 K, le mercure entre dans un nouvel état qui, à cause de ses propriétés électroniques particulières, doit être appelé état de supraconductivité. La résistance du mercure s'annule en effet brutalement sous 4 K à une température dite « température critique ». Par la suite, l'histoire de la supraconductivité sera jalonnée de surprises, d'échecs, et de succès tant expérimentaux que théoriques. Chaque grande étape est en général couronnée par un prix Nobel. Les noms de ceux qui ont contribué à comprendre cette incroyable chute de la résistivité sont innombrables, parmi eux : Meissner, les frères London, Ginzburg, Landau, Bardeen, Cooper, Schrieffer, Bednorz, Müller... Tant de noms prestigieux pour une simple chute de la résistivité. Malheureusement, les premiers matériaux testés présentaient des températures critiques très basses, ce qui rendait les applications difficiles à concevoir pendant plusieurs décennies. La supraconductivité se fit peu à peu oublier du grand public alors que son utilisation restait confinée aux laboratoires et aux technologies de pointe. Cette supraconductivité, qualifiée maintenant de conventionnelle ou classique, avait atteint une température maximale de 23,2K avec Nb<sub>3</sub>Ge.

### I-2-2- La redécouverte

La découverte, par Bednorz et Muller en 1986, de la supraconductivité à 30 K dans un oxyde à base de baryum, lanthane et cuivre LaBaCuO relança l'intérêt de la communauté scientifique pour le phénomène [8]. Cette découverte fut suivie, en 1987, par celle de l'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> appelé aussi YBCO, qui pouvait rester supraconducteur jusqu'à 90 K et donc être utilisé à la température de l'azote liquide (77,7 K), dix fois moins cher et beaucoup plus facile d'utilisation que l'hélium liquide. Cette découverte a excité la communauté scientifique par les perspectives technologiques qu'offrait une supraconductivité accessible avec de l'azote liquide et a bouleversé le monde scientifique et industriel qui croyait la supraconductivité condamnée à rester un obscur sujet de laboratoire. A peine quelques années plus tard, le record de la température critique fut porté à 133 K. Cette température reste invaincue à ce jour.

La figure I.2 montre l'évolution de la T<sub>c</sub> depuis la découverte de la supraconductivité.



**Fig.I.2** L'évolution de la température critique depuis la découverte de la supraconductivité au début du siècle dernier [9].

### I-3- Propriétés fondamentales des supraconducteurs

#### I-3-1- Résistance électrique nulle

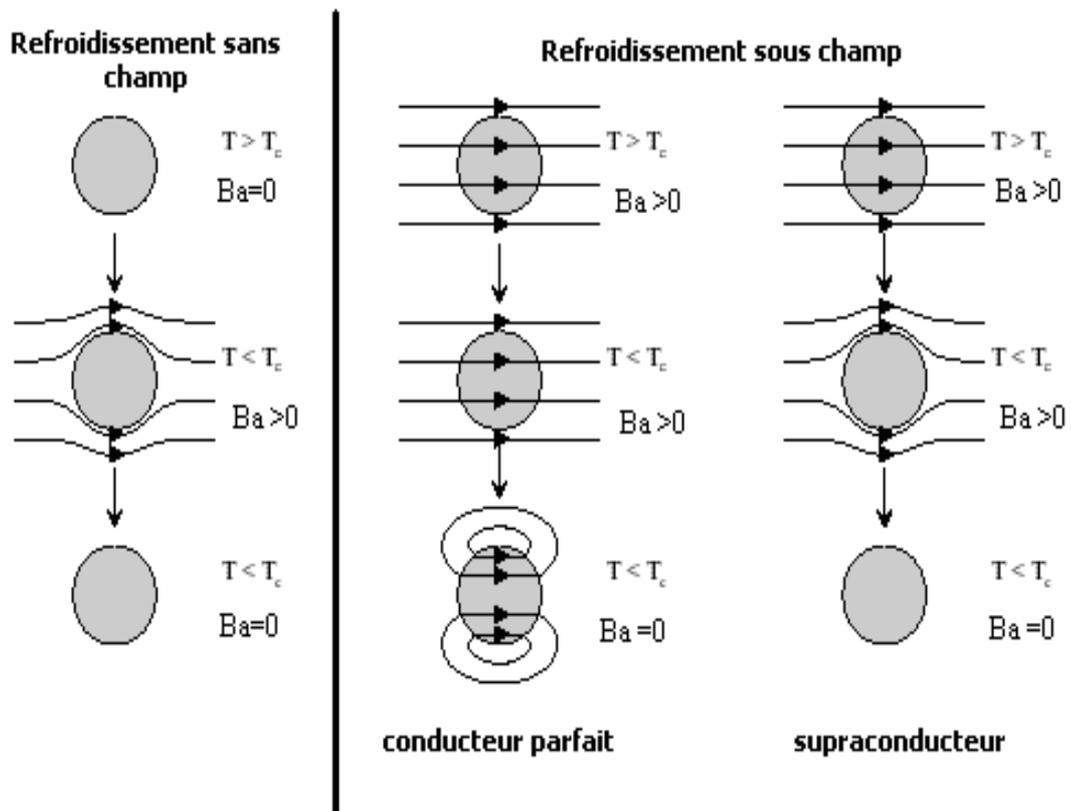
La supraconductivité est caractérisée par l'absence totale de résistivité. Ainsi, dans l'état supraconducteur, le matériau, lorsqu'il est parcouru par un courant électrique, ne présente aucune dissipation d'énergie même lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Une boucle supraconductrice fermée sur elle-même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

Cette propriété fait deviner un ordre bien particulier dans le matériau.

#### I-3-2- Diamagnétisme parfait (ou effet Meissner)

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

Ce comportement montre le caractère inhabituel des supraconducteurs par rapport aux conducteurs parfaits. Lorsqu'un supraconducteur est amené en dessous de sa température critique, en présence d'un champ magnétique extérieur, celui-ci est expulsé du matériau. La même chose se produit si l'on refroidit le supraconducteur puis on applique un champ magnétique. Dans les deux cas, des courants se développent et annulent le champ à l'intérieur de l'échantillon. On dit qu'ils font écran à la pénétration du champ dans l'échantillon et on les appelle courants d'écrantage. Par contre, le comportement d'un conducteur parfait est différent. Lorsqu'il est refroidi, en l'absence de tout champ, et qu'on lui applique un champ magnétique, le matériau repoussera les lignes de champ de telle sorte qu'elles le contourneront sans le pénétrer, et si le même matériau est refroidi en présence d'un champ magnétique, celui-ci traversera l'échantillon, comme le montre la figure I.3.



**Fig.1.3** Comportement d'un supraconducteur et d'un conducteur parfait sous champ magnétique en fonction de la température

### 1-3-3- Longueurs caractéristiques

Deux longueurs caractéristiques déterminent la plupart des propriétés des supraconducteurs, la profondeur de pénétration et la longueur de cohérence  $\zeta$ .

#### 1-3-3-1-Profondeur de pénétration

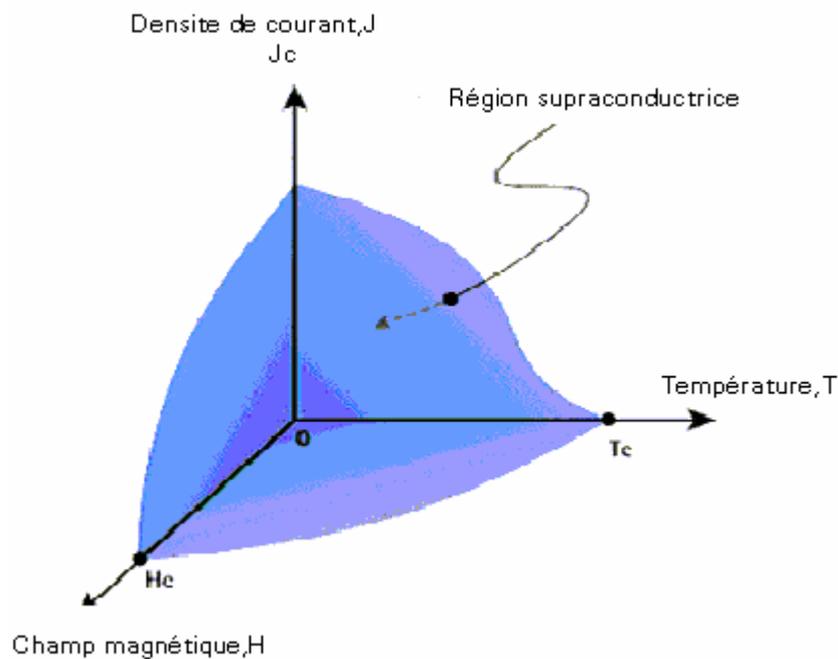
La profondeur de pénétration du flux magnétique, dite aussi longueur de pénétration de London  $\lambda_L$ , [11] définit la longueur sur laquelle l'induction magnétique peut, dans un matériau supraconducteur, pénétrer avant de s'annuler. Sa valeur est comprise entre quelques dizaines d'angströms et quelques centaines de nanomètres.

#### 1-3-3-2- Longueur de cohérence

La longueur de cohérence  $\zeta$ , qui représente la dimension spatiale d'une paire supraconductrice, c'est-à-dire la longueur minimale sur laquelle la supraconductivité et donc  $\Psi(\mathbf{r}; t)$ , peuvent varier jusqu'à disparaître.

### I-4-Paramètres critiques

L'état supraconducteur non dissipatif est limité par trois grandeurs physiques, appelés paramètres critiques, au-delà desquelles le matériau passe dans un état fortement dissipatif : la densité de courant critique  $J_c$ , la température critique  $T_c$  et le champ magnétique critique  $H_c$ . Ces trois grandeurs sont fonction les unes des autres et forment ainsi une surface critique délimitant un volume dans l'espace  $(J, T, H)$  au-delà duquel le matériau cesse d'être non dissipatif. A l'intérieur de la surface le matériau est supraconducteur, et tout point situé dans le volume est un point de fonctionnement où la supraconduction est possible. Tout point situé à l'extérieur de cette surface représente un comportement normal, ou non supraconducteur, du matériau [12]. La figure I.4 donne une représentation schématique de cette surface.



**Fig.1.4** Représentation schématique des délimitations du domaine supraconducteur par la température, le champ magnétique et la densité de courant critique.

#### 1-4-1- Courant critique

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

#### 1-4-2- Température critique $T_c$

Les supraconducteurs perdent toute résistance à l'écoulement de courant électrique continu une fois refroidis au-dessous d'une température critique, qui est différente pour chaque matériau supraconducteur.

En dessous de  $T_c$  le matériau est supraconducteur, au-dessus il se comporte de façon normale. Ci-dessous une liste de quelques matériaux supraconducteurs et la température de transition critique en dessous de laquelle le matériau est supraconducteur.



Matériel	Ti	Al	Hg	Sn	Pb	Nb	NbTi	Nb <sub>3</sub> Sn
T <sub>c</sub> [K]	0.4	1.14	4.15	3.72	7.9	9.2	9.2	18

**Tableau.1.1.** Matériaux, alliages et composés métalliques et leur température critique.

### 1-4-3-Champ magnétique critique

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

### 1-5- Les théories phénoménologiques

Plusieurs théories basées sur des arguments phénoménologiques ont été proposées pour expliquer la supraconductivité. L'une des premières était celle élaborée par les frères F. et H. London suivie par celles de Ginzburg-Landau et de Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS).

#### I-5-1- Théorie de F. et H. London

C'est une théorie phénoménologique de la supraconductivité qui a été formulée en 1935 par les frères F. et H. London [13]. Ils présentent une explication de l'effet Meissner où ils proposent une décroissance exponentielle du champ magnétique B à l'intérieur du supraconducteur de façon qu'à partir de la surface il s'annule à une distance caractéristique  $\lambda_L$  dite longueur de pénétration de London [14].

Les frères London utilisent un modèle à deux fluides : un fluide constitué par les électrons normaux et un fluide constitué par les électrons supraconducteurs. Le premier fluide disparaît à 0 K tandis que le second disparaît au dessus de T<sub>c</sub>. Les électrons supraconducteurs se déplacent sans frottements. En considérant des petites variations pour les champs et les courants et en appliquant la relation fondamentale de la dynamique on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \left( \frac{n_s e^2}{m} \right) \mathbf{E}$$

Où : J : densité de courant ;

$n_s$  : nombre de porteurs supraconducteurs ;

$m$  : masse de l'électron ;

$E$  : champ électrique.

En appliquant l'équation de Maxwell suivante :

$$\mathbf{rotE} = -\frac{d\mathbf{B}}{dt} = -\mu_0 \frac{d\mathbf{h}}{dt}$$

Où :  $B$  : induction magnétique macroscopique ;

$h$  : excitation magnétique locale ;

La première équation de London est ainsi obtenue :

$$\mathbf{rotJ} + \left( \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \right) \mathbf{h} = 0$$

En utilisant l'équation de Maxwell suivante :

$$\mathbf{roth} = \mathbf{J}$$

la deuxième équation de London est obtenue :

$$\mathbf{rot roth} + \left( \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \right) \mathbf{h} = 0$$

Cette équation peut aussi se mettre sous la forme suivante :

$$-\Delta \mathbf{h} + \left( \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \right) \mathbf{h} = 0$$

Cette dernière équation permet de montrer que dans le cas unidimensionnel le champ magnétique dans le matériau a une expression de la forme :

$$B(x) = B(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$$

$$\text{Où : } \lambda_L = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$$

$x$  : position à partir de la surface du matériau.

Une équation similaire peut être obtenue pour la densité de courant :

$$J(x) = J(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$$

Ces équations indiquent que le champ magnétique continu pénètre le supraconducteur en s'atténuant de façon exponentielle. Il en est de même pour le courant qui reste confiné en surface sur une épaisseur  $\lambda_L$ . Ces équations montrent que l'effet Meissner est la conjugaison de deux phénomènes : la pénétration sur une certaine profondeur du champ magnétique et la production de courants de surfaces pour annuler ce même champ magnétique. Comme ce sont pratiquement

ces courants qui, par l'aimantation opposée qu'ils produisent, empêchent le champ magnétique de pénétrer et lui font donc écran, ils sont appelés aussi courants d'écrantage.

### I-5-2- Théorie de Ginzburg-Landau

Datant de 1950, cette théorie phénoménologique donne une explication plus simple des propriétés magnétiques des supraconducteurs. On y définit une "fonction d'onde macroscopique"  $\psi(\mathbf{r})$  dont l'interprétation physique est la suivante : son module au carré représente la densité de porteurs de charges dans l'état supraconducteur (paires de Cooper). Cette fonction  $\psi$ , qui joue en fait le rôle de paramètre d'ordre pour l'étude de la transition de phase [15], est déterminée en chaque point de l'espace par la minimisation de la fonction exprimant l'énergie libre du système. Les conditions pour que l'énergie soit minimum s'expriment sous forme de deux relations entre le paramètre d'ordre et le champ magnétique, qui constituent ce qu'on appelle depuis 1951 les équations de Ginzburg et Landau :

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2\mathbf{m}}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e\mathbf{A}}{c}\right)^2\psi = 0$$

$$\mathbf{j} = \frac{e\hbar}{im}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{4e^2}{mc}\psi^*\psi\mathbf{A}$$

$$\text{où : } \psi(\mathbf{r}) = \frac{(2mC)^{\frac{1}{2}}}{\hbar}\Delta(\mathbf{r})$$

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2mC}\mathbf{A}$$

$$\beta = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^2 \frac{\mathbf{B}}{C^2}$$

A, B et C sont des constantes intervenant dans l'expression de l'énergie libre.

Ces équations donnent une description globale du voisinage de la transition entre l'état supraconducteur et l'état normal. La première équation de Ginzburg-Landau permet d'obtenir le paramètre d'ordre alors que la seconde donne les courants induits par la réponse diamagnétique du supraconducteur. Ainsi les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont liés à l'énergie de condensation par la

relation suivante :  $\frac{\alpha^2}{2\beta} = \frac{\mathbf{H}_C^2}{8\pi}$ .

En considérant le cas à une dimension et une fonction  $\psi$  réelle sans champ magnétique appliqué ni courants, la première équation de Ginzburg-Landau devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha\psi + \beta\psi^3 = 0$$

Cette dernière équation permet de définir la longueur de cohérence  $\xi$  :

$$\xi^2(\mathbf{T}) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}$$

En introduisant les effets électromagnétiques, la profondeur de pénétration est obtenue :

$$\lambda(\mathbf{T})^{-2} = \frac{16\pi e^2\psi_0^2}{mc^2}$$

où  $\psi_0$  représente la valeur du paramètre d'ordre dans l'état supraconducteur :

$$\psi_0 = -\frac{\alpha}{\beta} > 0$$

La dépendance en température T de ces longueurs caractéristiques est donnée par les expressions suivantes [16] où deux limites sont considérées :

- Cas d'un supraconducteur dans la limite propre:

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_L(0) \sqrt{\frac{1}{1-T/T_C}}$$

$$\zeta(T) = 0.74 \zeta_0 \sqrt{\frac{1}{1-T/T_C}}$$

- Cas d'un supraconducteur dans la limite sale:

$$\lambda(T) = 0.615 \lambda_L(0) \sqrt{\frac{\xi}{l}} \sqrt{\frac{1}{1-T/T_C}}$$

$$\zeta(T) = 0.85 \sqrt{\xi_0 l} \sqrt{\frac{1}{1-T/T_C}}$$

Où :  $\lambda_L(0)$  : est la longueur de pénétration de London à température nulle.

$\xi_0$  : Longueur de cohérence du supraconducteur pur.

$l$  : Libre parcours moyen des électrons dans l'état normal

$\lambda_L(0)$  est donnée par :  $\lambda_L(0) = \frac{m}{2e^2\mu_0 n_S(0)}$  (m, e sont la masse et la charge de l'électron).

$\mu_0$  : La perméabilité du vide.

$n_s(0)$  : Densité de paires de Cooper à température nulle.

$$\xi_0 \text{ est donné par : } \xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$$

$\hbar$  : Constante de Planck divisée par  $2\pi$ .

$v_F$  : Vitesse de Fermi.

$\Delta$  : Gap d'énergie du supraconducteur.

Un supraconducteur est considéré comme sale si  $l \ll \xi_0$ . D'après ces expressions, les deux longueurs caractéristiques ( $\lambda$ ,  $\xi$ ) divergent quand la température s'approche de  $T_c$ . Cette divergence relate l'affaiblissement de l'interaction d'appariement face à l'agitation thermique, et conduit à la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal (transition S/N). D'autre part, elles permettent d'exprimer les grandeurs critiques qui délimitent le domaine d'existence de l'état supraconducteur sous l'effet d'un champ magnétique extérieur.

L'existence, pour les supraconducteurs, de deux types de comportement dépend de la valeur du rapport  $\kappa = \frac{\lambda(\mathbf{T})}{\xi(\mathbf{T})}$  [17] appelé paramètre de Ginzburg-Landau.

Abrikosov et Gor'kov ont montré que ce changement de comportement a lieu pour une valeur de  $1/\sqrt{2}$  du paramètre  $\kappa$  [18] et détermine deux types de supraconducteurs : le type I et le type II.

Type I  $\Leftrightarrow$  Energie de surface positive  $\Leftrightarrow \kappa < 1/\sqrt{2}$

Type II  $\Leftrightarrow$  Energie de surface négative  $\Leftrightarrow \kappa > 1/\sqrt{2}$

### 1-5-3- Théorie BCS

En 1957, John Bardeen, Léon Cooper et John Schrieffer proposent une théorie pour expliquer le phénomène de la supraconductivité [19]. L'idée clé de cette théorie est de montrer que l'interaction électron-phonon peut engendrer une interaction attractive entre les électrons.

Ce mécanisme peut se comprendre de la façon suivante : quand un électron bouge à travers le réseau cristallin, celui-ci attire les ions positifs sur son passage (figure I.5). A cause de la masse importante des ions, leur dynamique est beaucoup plus lente que celle des électrons en mouvement. La région reste distordue même après que l'électron initial l'ait quittée. Cette région polarisée positivement attire à son tour un deuxième électron. Ce mécanisme permet donc une

interaction attractive entre deux électrons via les interactions avec le réseau. La déformation du réseau se traduit par une onde de déformation ou onde acoustique c'est-à-dire un phonon. Les deux électrons forment alors une paire, dite paire de Cooper (figure I.6) [20]. Ces paires de Cooper peuvent être brisées si on leur apporte suffisamment d'énergie: c'est le cas lorsqu'on élève trop la température ou lorsqu'on applique un champ magnétique intense [19].

La pulsation du phonon, intervenant dans l'interaction qui crée la paire de Cooper, est limitée par la pulsation de Debye  $\omega_D$  :

$$\hbar\omega_D = k_B\theta_D$$

avec :  $\theta_D$  température de Debye.

La pulsation de Debye est liée, dans le cas de la limite de couplage faible, au gap supraconducteur par la relation :

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-1/N(0)V}$$

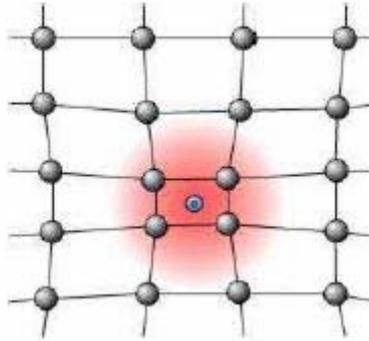
où :  $N(0)$  : densité d'états à température nulle

$V$  : potentiel d'attraction de la paire de Cooper.

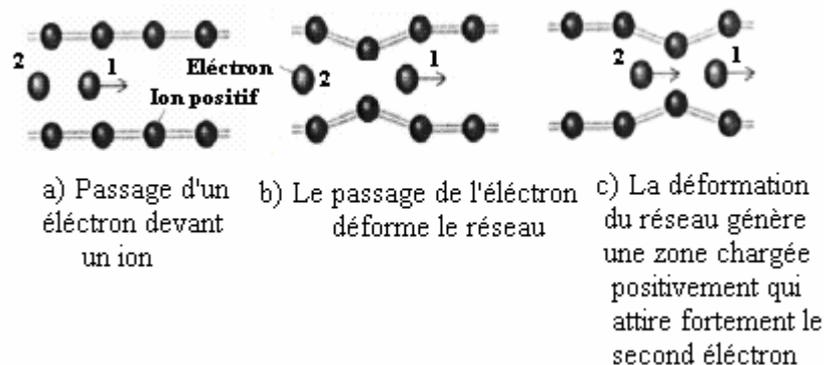
Cette relation permet de trouver les conditions pour qu'un métal soit supraconducteur et de calculer sa température de transition  $T_C$ , égale alors à la température de Debye  $\theta_D$ . C'est ainsi que la théorie BCS a prédit une limite d'environ 30 K pour la  $T_C$ . Cette limite a été remise en question par les supraconducteurs à haute température critique et aussi par le composé intermétallique  $MgB_2$  qui a une  $T_C$  de 39 K.

Après de nombreux succès dans la comparaison entre ses prédictions et les mesures expérimentales faites dans les supraconducteurs, la théorie BCS s'est imposée comme un cadre général pour l'étude des supraconducteurs. On sait aujourd'hui que de nombreux autres arguments théoriques viennent conforter la généralité de la théorie BCS même si l'on a depuis découvert d'autres classes de supraconducteurs (comme les supraconducteurs à hautes températures critiques) pour lesquels son application n'est pas évidente . C'est ainsi qu'une nouvelle classification des supraconducteurs s'est imposée :

- Les supraconducteurs conventionnels obéissant à la théorie BCS ;
- Les supraconducteurs non conventionnels n'obéissant pas à la théorie BCS.



**Fig.I.5** Représentation schématique de la déformation du réseau lors du passage d'un électron.



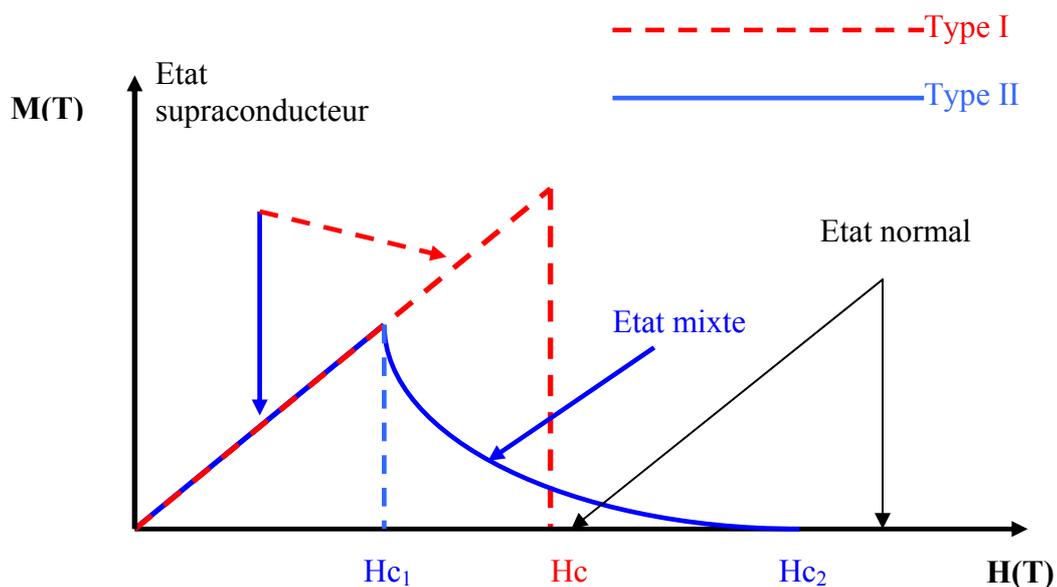
**Fig.I.6** Mécanisme de formation de la paire de Cooper [19].

### 1-6- Les supraconducteurs de type I et II

Les supraconducteurs de type I sont essentiellement des corps purs tandis que les supraconducteurs de type II sont principalement des alliages ou des composés intermétalliques. Tous les deux, cependant, ont une caractéristique commune : au-dessous d'une température critique  $T_c$ , leur résistance disparaît. Les supraconducteurs de type I montrent un véritable état de Meissner dans lequel le flux magnétique est complètement expulsé du supraconducteur jusqu'à une certaine valeur de champ critique  $H_c$  marquant une transition brutale entre l'état

supraconducteur ( $H < H_c$ ) et l'état normal ( $H > H_c$ ). Les supraconducteurs de type II possèdent deux champs critiques :  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . En dessous de  $H_{c1}$  le flux magnétique est complètement expulsé et le supraconducteur se conduit comme un diamagnétique parfait, par contre au-dessus de  $H_{c1}$  le flux pénètre progressivement dans le matériau jusqu'à ce que le champ critique  $H_{c2}$  soit atteint. Au-dessus de  $H_{c2}$  le supraconducteur revient à l'état normal [21].

Entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  le matériau est incapable d'imposer un diamagnétisme parfait au cœur du conducteur et doit prendre de l'énergie en laissant une partie de son volume devenir normale. Il en résulte un état qualifié de mixte. Cet état est caractérisé par la coexistence de zones normales plongées dans un milieu supraconducteur. En première approche, ces zones prennent la forme de tubes de rayon  $\xi$  (longueur de cohérence). Ces tubes, orientés suivant le champ magnétique, canalisent tous le même quanta de flux et sont appelés vortex [22] à cause des courants supraconducteurs tourbillonnant autour. La figure I.7 montre, pour les deux types de supraconducteurs, la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué.



**Fig. I.7** Aimantation des supraconducteurs de type I et II en fonction du champ magnétique [23].



Les valeurs de champ critique  $H_c$  (pour les supraconducteurs de type I),  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  (pour les supraconducteurs de type II) dépendent de la température et s'annulent à  $T_c$ . La diminution est lente pour les très basses températures, puis beaucoup plus rapide lorsque la température se rapproche de la température critique. Ces variations déterminent ainsi, dans le plan  $(T, H)$ , un diagramme de phase comme le montre, pour les deux types des supraconducteurs, la figure I.8.

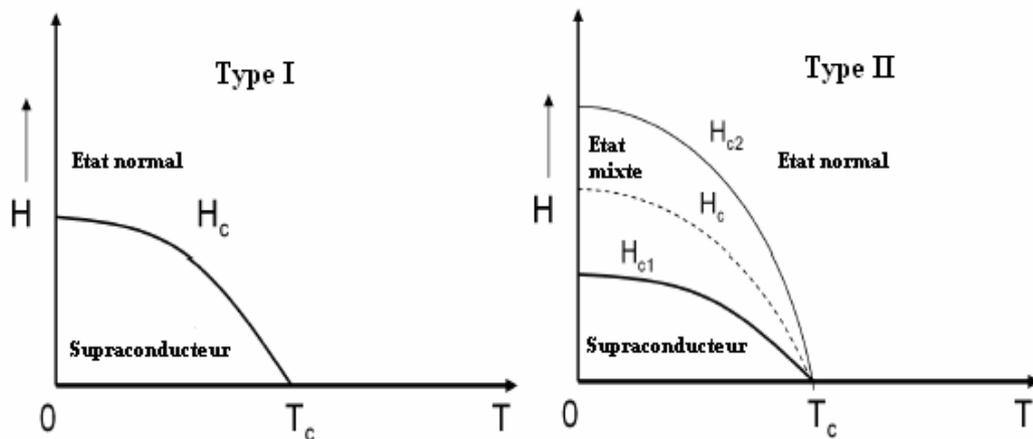


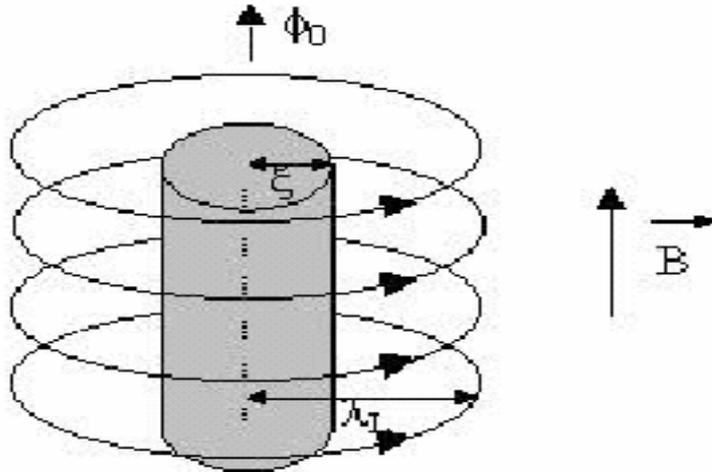
Fig.I.8 Diagramme de phase d'un supraconducteur de Type I et II [24]

### I-7- Les vortex

L'état mixte repose sur l'existence des vortex qui sont des centres de dissipation d'énergie. Un vortex possède, en général, un cœur de rayon  $\xi(T)$  (longueur de cohérence) constitué d'une région non supraconductrice ou normale. Pour permettre au matériau qui entoure le vortex de rester supraconducteur, l'expulsion du champ, ou plus exactement son annulation, est assurée par des supra courants qui tournent (d'où le nom de tourbillon ou vortex donné au tube) autour de la zone normale. Les supra courants sont présents à une distance comprise entre  $\xi$  et  $\lambda_L$  du centre du vortex comme le montre la figure I.9.

Chaque vortex porte un quanta de flux  $\phi_0 = \frac{h}{e}$  ( $h$  est la constante de Planck,  $e$  est la charge de l'électron) [13]. Dans le cas d'un matériau isotrope sans défauts étendus, les vortex

s'ordonnent de manière à former un réseau triangulaire. En présence d'un courant, ils sont soumis à une force, la force de Lorentz, qui peut les mettre en mouvement. Le mouvement des vortex induit une dissipation. Il existe cependant des mécanismes susceptibles de bloquer ce mouvement de vortex et équivalents donc à un ancrage [25].



**Fig.I.9** Représentation schématique d'un vortex.

### I.8. Dynamique des vortex

Les propriétés dynamiques des vortex ont fait l'objet de nombreuses études car le mouvement des lignes de flux crée une dissipation d'énergie dans l'échantillon qui induit une valeur non nulle de la résistance électrique. Considérons un supraconducteur plongé dans un champ magnétique ( $H > H_{c1}$ ) et dans lequel circule un courant électrique  $J_{ext}$ . Les vortex présents dans un volume unitaire du supraconducteur subissent alors la force de Lorentz :

$$\mathbf{F} = \mu_0 \mathbf{J}_{ext} \times \mathbf{H}.$$

Dans le cas où cette force est beaucoup plus petite que les forces de piégeage, les vortex sont immobiles dans l'échantillon. En effet, les inhomogénéités dans le supraconducteur ayant une échelle du même ordre ou plus grande que  $\xi$  génèrent des barrières de potentiel qui empêchent le déplacement des vortex et contribuent collectivement à l'ancrage du réseau de vortex.

Par conséquent, lorsque la densité de courant imposé dépasse la densité de courant critique  $J_c$  les forces de piégeage ne sont plus suffisantes. Les vortex commencent alors à se déplacer et le matériau est dans un régime de flux de vortex ou "flux flow". Ce déplacement des vortex induit un champ électrique  $E$ . Le déplacement des électrons normaux présents dans les coeurs de vortex est alors à l'origine d'une résistivité  $\rho = \frac{|E|}{|J_{EXT}|}$  et le supraconducteur n'est donc plus en mesure de conduire un courant électrique sans perte : sa principale propriété est perdue.

### I-9-Densité de courant critique sous champ magnétique

Les composés supraconducteurs à haute  $T_c$ , et particulièrement ceux du système BSCCO, sont très sensibles au champ magnétique et à son orientation par rapport aux axes cristallographiques.

Le courant critique circulant dans les plans (ab) décroît rapidement à 77K lorsque le champ magnétique augmente. Cette décroissance est d'autant plus rapide lorsque le champ est parallèle ( $B_{//}$ ) à l'axe c des grains. En effet le faible nombre de défauts dans les plans ( $\text{CuO}_2$ ) facilite le déplacement des vortex (figure.I.10.a) sous l'effet d'une force de Lorentz. On parle dans ce cas de piégeage intrinsèque faible.

Lorsque le champ magnétique est normal à l'axe c ( $B_{\perp}$ ), les vortex sont ancrés entre les plans  $\text{CuO}_2$  : c'est le piégeage intrinsèque fort (figure.I.10.b). Le courant critique décroît alors plus lentement avec le champ magnétique. Cette décroissance est d'autant plus lente que les grains de la céramique sont bien orientés. Selon cette dispersion angulaire des grains autour du plan moyen de la texture chaque plaquette subit à la fois une composante du champ parallèle et une autre de celle perpendiculaire à leur axe c. Ce piégeage intrinsèque est aussi couplé avec d'autres effets de piégeages extrinsèques [26].

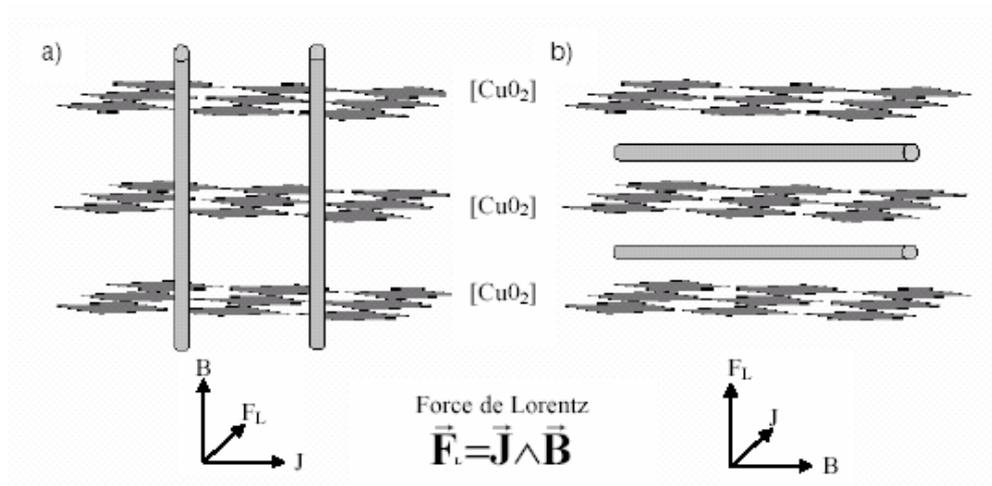


Fig. I.10 Piégeage intrinsèque des vortex a) faible et b) fort.

### II-1-Les supraconducteurs à haute température critique

Les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) sont presque tous des cuprates, c'est-à-dire des composés à base d'oxyde de cuivre CuO. Ils comportent généralement un ou plusieurs plans CuO<sub>2</sub> dans leur structure. Ces plans sont qualifiés de supraconducteurs. Les différents modèles théoriques leur attribuent des propriétés essentielles pour la supraconductivité sans qu'un consensus ait été atteint dans les différentes explications.

### II-2-Structure cristalline des cuprates

Les cuprates ont tous dans leur structure des plans cuivre oxygène qui fournissent les porteurs de charge supraconducteurs. Ces plans sont entourés de cations dont la nature varie d'un composé à l'autre tels que (Y, Ba), (La, Sr), (Bi, Sr) [20].

Les cuprates ont une structure cristalline de type perovskite, où un atome de cuivre est au centre d'un octaèdre CuO<sub>6</sub> aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Le nombre d'atomes d'oxygène entourant le cuivre peut varier de 4 à 6 suivant le nombre de plans CuO<sub>2</sub> et la position du plan CuO<sub>2</sub> dans la structure. La figure II.1 représente l'environnement pyramidal d'un atome de cuivre lorsqu'il est entouré de 5 oxygènes. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et donnant lieu à une symétrie tétragonale. Beaucoup de cuprates, tels que YBCO ou Y123 et Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou Bi2212, possèdent une légère distorsion orthorhombique [27-28].

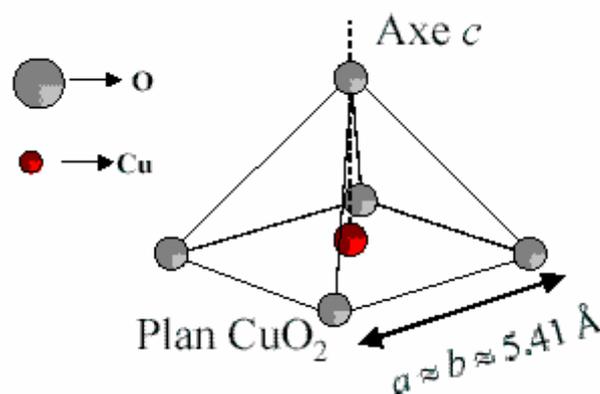


Fig.II.1 L'atome de cuivre dans son environnement pyramidal.

L'essentiel de la physique se passe dans les plans  $\text{CuO}_2$ , mais des paramètres comme la nature des cations des plans réservoirs [29] ainsi que le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille ont une influence sur la température critique. Les composés sont ainsi classés en famille suivant le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  :

- Un plan :  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ;  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  ;  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , où les plans  $\text{CuO}_2$  sont tous équidistants.
- Deux plans :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ;  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  .
- Trois plans :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

Beaucoup de cuprates deviennent supraconducteurs à basse température. Ils peuvent être classés dans quelques groupes suivant l'élément principal intervenant dans la formule (Y, Bi, La, Tl, Hg, etc). La complexité des formules chimiques rend utile l'emploi d'abréviations comme l'illustre le tableau II.1 ci-dessous.

Cuprates	Plans $\text{CuO}_2$	Tc (K)	Abréviation
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	1	38	LSCO
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	1	24	NCCO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	2	93	YBCO
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	1	12	Bi2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	95	Bi2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	110	Bi2223
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	1	95	TI2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	105	TI2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	125	TI2223
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	3	128	TI1224
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	1	98	Hg1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	128	Hg1212
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	135	Hg1223

**Tableau.II.1.** Exemple d'abréviations utilisées pour quelques cuprates [30].

### II-3-Structure des composés à base de bismuth

Les matériaux supraconducteurs à base de bismuth ont pour formule générale  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  avec  $1 \leq n \leq 3$ . La température critique varie de 20K à 110K selon la valeur de n [31].

Cette famille fait partie des supraconducteurs à haute température critique à base de plans  $\text{CuO}_2$ . Schématiquement, leur structure lamellaire est composée de différents plans empilés successivement selon l'axe cristallographique c perpendiculaire aux plans (a, b) :

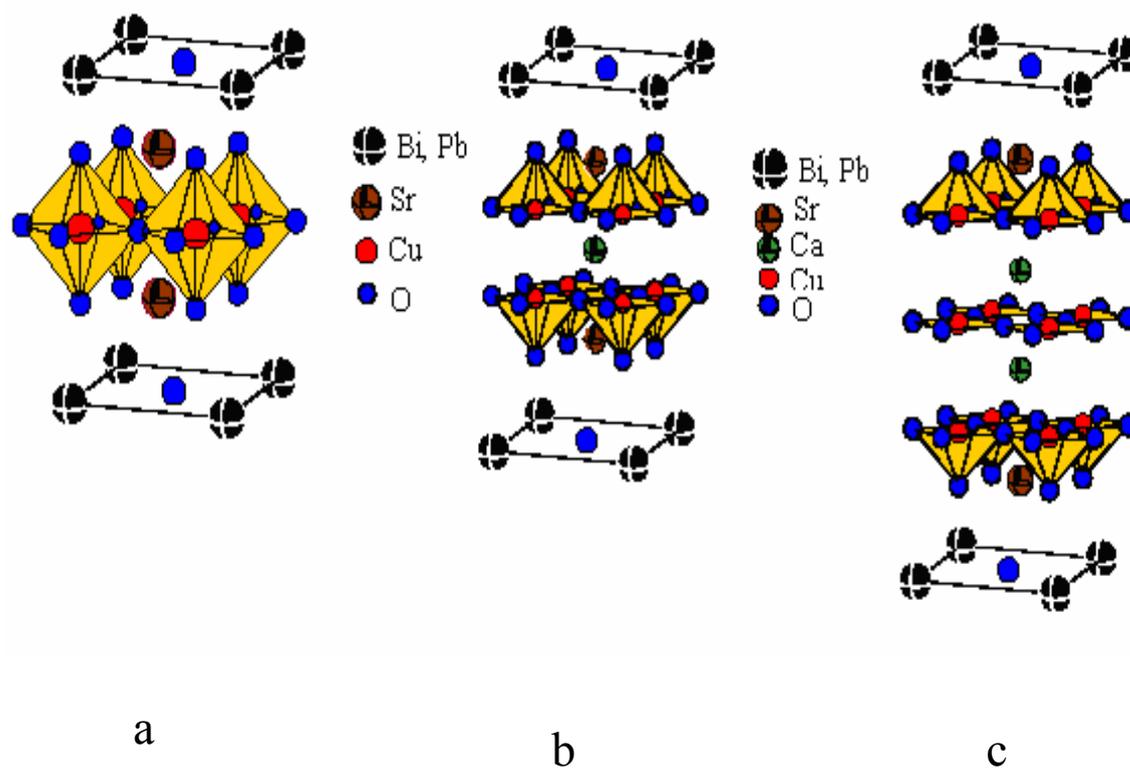
- Les plans  $\text{CuO}_2$ , responsables des propriétés supraconductrices ;
- Les doubles plans  $\text{BiO}$ , jouant le rôle de réservoir de charges ;
- Les plans supplémentaires  $\text{SrO}$  assurant la stabilité de la structure.

Le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  varie selon la valeur de n. A partir de  $n=2$ , les plans des atomes de Ca s'intercalent entre les plans voisins de  $\text{CuO}_2$ . La structure lamellaire implique une forte anisotropie des propriétés électroniques [32].

La famille des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ou BSCCO se compose essentiellement de trois phases supraconductrices :

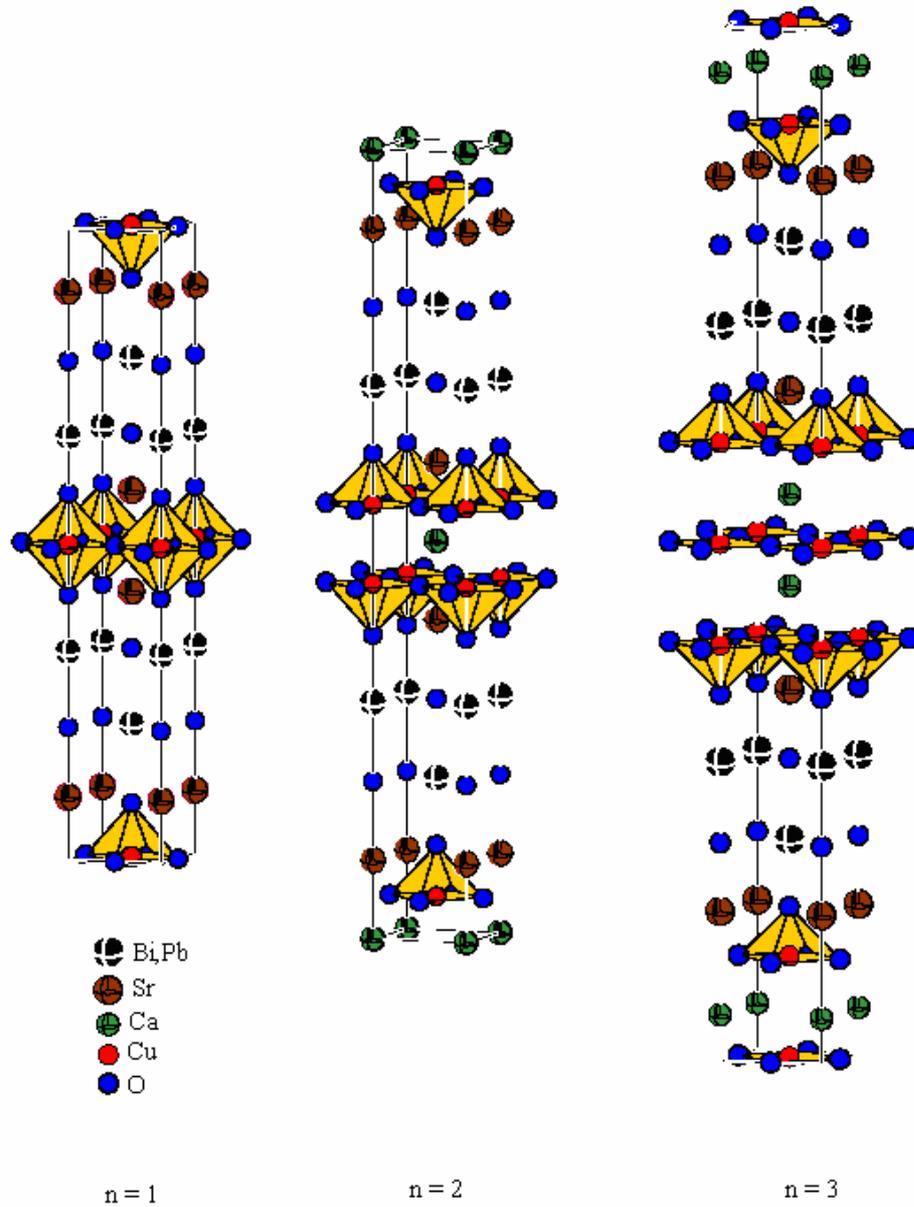
- $n=1$  : la phase correspondante est  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , nommée Bi2201 [33], avec  $T_c = 10\text{K}$ ,  $a=5.36 \text{ \AA}$ ,  $b=5.37 \text{ \AA}$ ,  $c=24.62 \text{ \AA}$  ; elle est formé par un ordre d'empilement de  $\text{BiSrO}_2\text{-CuO}_2\text{-BiSrO}_2$  ;
- $n=2$  : la phase correspondante est  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ , nommée Bi2212 [34], avec  $T_c = 85\text{K}$ ,  $a=5.40 \text{ \AA}$ ,  $b=5.42 \text{ \AA}$ ,  $c=30.93 \text{ \AA}$  ; elle est formé par un ordre d'empilement de  $\text{BiSrO}_2\text{-Ca}(\text{CuO}_2)_2\text{-BiSrO}_2$  ;
- $n=3$  ; la phase correspondante est  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , nommée Bi2223 [35], avec  $T_c = 110\text{K}$ ,  $a=5.39 \text{ \AA}$ ,  $b=5.40 \text{ \AA}$ ,  $c=37.0 \text{ \AA}$  elle est formé par un ordre d'empilement de  $\text{BiSrO}_2\text{-Ca}_2(\text{CuO}_2)_3\text{-BiSrO}_2$ .

Les figures II.2 et II.3 donnent une représentation schématique des structures cristallographiques des trois phases. La figure II.3 permet de voir les positions relatives de deux mailles voisines suivant l'axe c.



**Fig.II.2** Représentation schématique des structures cristallographiques des phases a)- $(\text{Bi, Pb})_{2201}$ , b)-  $(\text{Bi, Pb})_{2212}$ , c)- $(\text{Bi, Pb})_{2223}$ .





**Fig.II.3** Structure Cristalline de  $(\text{Bi, Pb})_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4}$  pour  $n=1, 2, 3$  [36]

La structure des composés est orthorhombique avec des paramètres cristallins a et b très proches, alors que le paramètre c varie selon la phase. Les paramètres cristallins, principalement c, varient en fonction de la teneur en oxygène ainsi qu'en fonction de la composition cationique. Leurs valeurs moyennes au voisinage de l'état optimal sont données dans le tableau II.2.

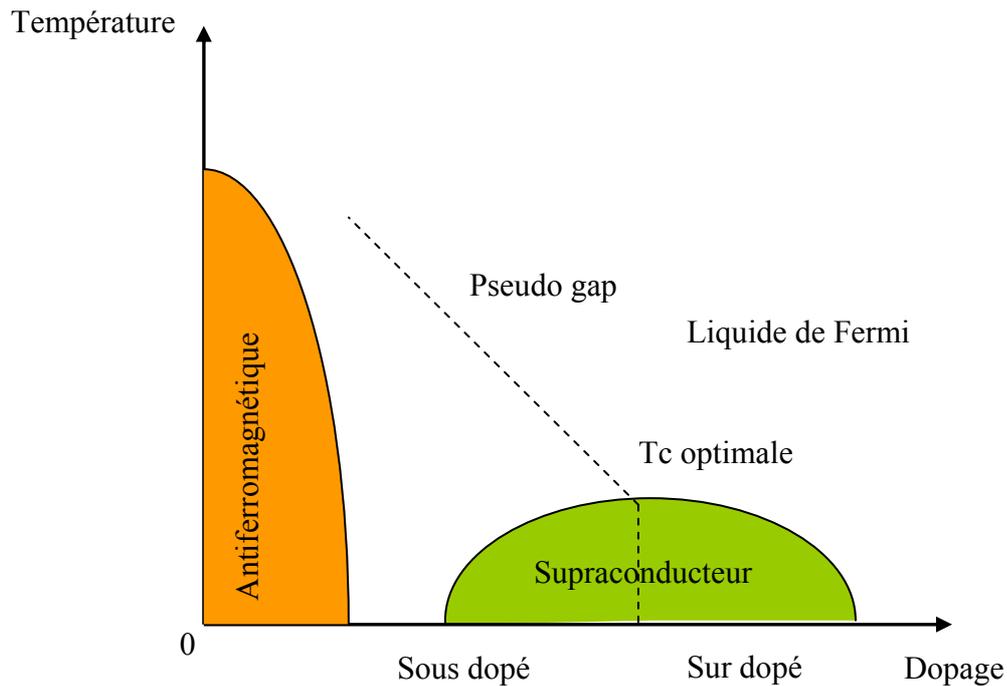
Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Tc max (K)
Bi2201	5.362	5.374	24.6	10-20
Bi2212	5.414	5.418	30.7	80-90
Bi2223	5.414	5.418	37.1	110

**Tableau.II.2** Valeurs des paramètres cristallins pour l'état optimal des différentes phases [37].

## II-4-Propriétés des plans CuO<sub>2</sub>

### II-4-1-Dopage et diagramme de phase

Dans les supraconducteurs à haute température critique, le nombre de plans CuO<sub>2</sub> et le type de plans, appelés réservoirs de charge, les séparant ne sont pas les seuls paramètres déterminant les propriétés supraconductrices. La variation du nombre de porteurs de charge dans les plans CuO<sub>2</sub>, c'est-à-dire leur dopage, mène à des propriétés physiques originales et donne un élément d'explication de la supraconductivité dans ces composés. Ces propriétés sont résumées dans un diagramme de phase générique des cuprates présenté dans la figure II.4.



**Fig.II.4** Diagramme de phase du dopage des cuprates [38]

En l'absence de dopage, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont respectivement dans les configurations électroniques  $[\text{Ar}] 3\text{S}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^9$  et  $[\text{He}] 2\text{S}^2 2\text{p}^6$  et chaque atome Cu porte un spin  $S=1/2$  non apparié [39]. On s'attend aussi, avec un porteur par Cu, à ce que les plans  $\text{CuO}_2$  soient métalliques [40]. Or ils sont isolants et un ordre antiferromagnétique s'établit à basse température. Ce caractère isolant dit de Mott, imprévisible dans une théorie de bandes d'électrons sans interaction, est dû à de fortes corrélations électroniques. Lorsque le dopage augmente, l'antiferromagnétisme est progressivement détruit et les cuprates deviennent supraconducteurs. La destruction de l'ordre antiferromagnétique par l'ajout de quelques trous a fait l'objet de nombreux travaux théoriques mais n'est pas très comprise actuellement. On distingue deux régions dans la zone supraconductrice : tout d'abord, le régime dit sous dopé où la température critique  $T_c$  augmente quand le dopage augmente, puis le régime sur dopé où  $T_c$  diminue quand le dopage augmente. Le dopage pour lequel la température critique est maximale, appelé dopage optimum, vaut environ 0.15. Jusqu'à présent, le mécanisme à l'origine de cette

supraconductivité n'est pas établi. La dépendance de Tc avec le dopage du régime sous dopé à celui sur dopé reste également à comprendre.

Suivant la famille des oxydes supraconducteurs, il est possible de doper le composé de deux façons différentes :

1. En substituant un cation par un autre de valence différente : Par exemple, pour  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  on peut substituer une fraction  $x$  des cations  $\text{Pr}^{3+}$  par des cations  $\text{Ce}^{4+}$ . Pour  $\text{LaSrCaCuO}$ , on substitue une fraction  $x$  des cations  $\text{La}^{3+}$  par des cations  $\text{Sr}^{2+}$ .
2. En ajoutant des oxygènes dans le composé : L'oxygène supplémentaire se place à différents endroits dans la structure suivant la famille de cuprates :
  - Pour BSCCO, l'oxygène est inséré dans les plans BiO.
  - Pour Y-123 l'oxygène est ajouté au niveau des chaînes CuO.

En première approximation, la charge supplémentaire que l'on induit par une substitution cationique ou par ajout d'oxygène se place dans le plan cuivre oxygène  $\text{CuO}_2$ . Si l'on change des cations  $\text{Re}^b$  en  $\text{Re}^{b-1}$  ou si l'on ajoute un oxygène  $\text{O}^{2-}$  dans la structure, les porteurs injectés dans la structure sont des trous. On parle alors de cuprates dopé aux trous (cuprates de type-p). Si l'on change des cations  $\text{Re}^b$  en  $\text{Re}^{b+1}$ , les porteurs supplémentaires dans la structure sont des électrons. On parle alors de cuprates dopé aux électrons (cuprates de type-n) [20]. L'ajout de quelques pourcents de trous dans les plans  $\text{CuO}_2$  les rend supraconducteurs avec des températures critiques jusqu'à présent inégalées.

#### II-4-2-Région antiferromagnétique

La transition antiferromagnétique dans les cuprates sans dopage a tout d'abord été observée par des mesures de susceptibilité macroscopique avec une température de Néel  $T_N$  de 240K dans le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Pour LSCO, environ 2% de trous injectés dans les plans  $\text{CuO}_2$  suffisent à réduire la température de Néel à zéro.

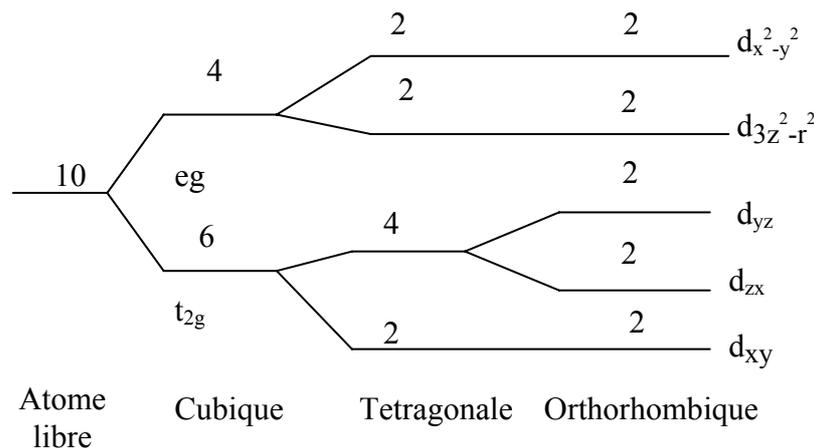
A haute température, les cuprates sont des isolants avec à 300K une résistivité d'environ 5 m $\Omega$ .cm suivant la direction des plans  $\text{CuO}_2$ . En dessous de  $T_N$ , les spins électroniques portés par les Cu, orientés parallèlement aux plans, ont un ordre antiferromagnétique [41]. Théoriquement, un ordre antiferromagnétique ne peut s'établir dans une structure à deux dimensions qu'à une température nulle. C'est le couplage  $J$  (couplage d'échange entre spins premiers voisins) entre les plans  $\text{CuO}_2$ , environ deux ordres de grandeur plus faible que le

couplage intra plan, qui est principalement responsable de l'ordre magnétique à grande distance observé.

Les propriétés magnétiques des cuprates proviennent des électrons d des atomes de cuivre des plans CuO<sub>2</sub>. Comme dit plus haut, dans les plans CuO<sub>2</sub> l'ion cuivre de valence 2<sup>+</sup> possède un spin 1/2 dans l'orbital d. En absence de dopage, si les interactions coulombiennes étaient négligées, les plans CuO<sub>2</sub> devraient constituer un métal avec une bande mi-remplie. En réalité, le matériau est isolant avec un ordre antiferromagnétique. C'est un cas typique d'isolant de Mott, où les trous ont intérêt à se localiser sur les cuivres pour diminuer les interactions coulombiennes entre trous sur un même site. Les corrélations sont donc très fortes [42]. Pour décrire les propriétés électroniques des plans CuO<sub>2</sub>, des considérations énergétiques montrent qu'il suffit de prendre en compte les orbitales de plus haute énergie pour le Cu et l'O.

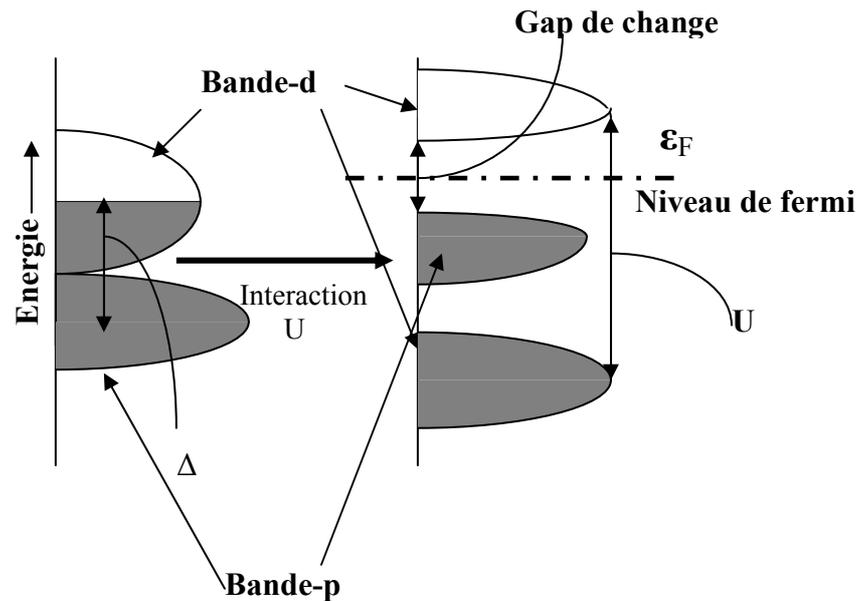
Dans le cas de Cu, cette orbitale est la 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> car le champ cristallin et la distorsion orthorhombique de la maille ont levé la dégénérescence entre les différentes orbitales 3d (figure II.5).

Pour l'oxygène, l'orbitale de plus haute énergie est l'orbitales 2p<sub>x</sub> (ou 2p<sub>y</sub>) notée 2p<sub>σ</sub> et son énergie est proche de celle de l'orbitale 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> du cuivre. Ceci, ajouté au recouvrement géométrique important entre les deux orbitales, mène à une hybridation de ces deux bandes.



**Fig. II.5** Représentation schématique de la levée, due au champ cristallin, de la dégénérescence des orbitales 3d de Cu avec indication de la répartition des électrons de la couche dans les différentes structures et des types de symétrie.

Les trous se déplaçant dans les plans  $\text{CuO}_2$  peuvent être décrits par un hamiltonien de Hubbard à deux dimensions et à trois bandes. La figure II.6 résume schématiquement les structures de bandes des plans  $\text{CuO}_2$  en absence et en présence d'interactions électroniques. Cette figure permet de comprendre l'apparition du pseudo gap.



**Fig.II.6** A gauche : structure de bande des plans  $\text{CuO}_2$  en l'absence d'interactions électroniques, la bande  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  est à demi remplie.

A droite : si l'on considère la répulsion coulombienne  $U$  entre deux électrons sur un site Cu, la bande Cu se divise en deux bandes séparées par l'énergie  $U$ [43].

### II-4-3-Région supraconductrice

Tout comme dans les supraconducteurs classiques, dans les cuprates supraconducteurs en dessous de  $T_c$ , les électrons sont appariés et forment des paires de Cooper. L'existence, dans ces composés, des paires de Cooper a été montrée dès les premiers temps par plusieurs expériences. La transition supraconductrice s'accompagne donc de la formation d'états liés constitués de deux électrons. Dans la théorie BCS initiale, la symétrie de la fonction d'onde est celle d'une orbitale  $s$  (isotrope) et son spin total est nul. Par contre, dans les cuprates, la symétrie de la fonction d'onde

des paires de Cooper est anisotrope : c'est celle d'une orbitale  $d$ . Cette symétrie inhabituelle, observée pour la première fois dans les cuprates, a été mise en évidence par la dépendance linéaire en température de la longueur de pénétration  $\lambda$  dans des composés très purs, ainsi que par des mesures RMN du Cu montrant un spin total de l'état lié également nul [44]. L'anisotropie structurale des cuprates se traduit par des fortes différences, entre les plans  $ab$  et l'axe  $c$ , des masses effectives des porteurs de charge, des longueurs de pénétration du champ magnétique et des longueurs de cohérence. A ceci s'ajoute le fait que les cuprates, contrairement aux supraconducteurs conventionnels, ont des longueurs de cohérence extrêmement courtes : beaucoup plus courtes que la longueur de pénétration magnétique [45]. Du fait de cette faible longueur de cohérence supraconductrice, les cuprates sont des supraconducteurs dits de type II. L'état de ces supraconducteurs en fonction du champ magnétique appliqué a été décrit plus haut.

Le réseau de vortex est un état stable à basse température, mais lorsque la température augmente, les fluctuations thermiques des positions des vortex deviennent de plus en plus importantes. Le réseau de vortex subit alors une transition du 1er ordre vers un état liquide. La température de cette transition dépend du champ appliqué. En dessous de cette température, il a été montré qu'il y avait une zone intermédiaire de coexistence à la fois de réseaux de vortex solides et liquides.

Une autre propriété de la supraconductivité des cuprates apparaît dans le caractère bidimensionnalité des plans  $\text{CuO}_2$ . Les échelles de longueur caractéristiques  $\lambda$  et  $\xi$  sont par conséquent très anisotropes entre les directions parallèle ou perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ . Cette anisotropie dépend des familles de cuprates. Elle implique entre autres une géométrie du réseau de vortex qui dépend fortement de la direction du champ appliqué. Dans le cas extrême de  $\text{Bi2212}$ , le cuprate le plus anisotrope, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux plans, les vortex ressemblent à des crêpes situées dans les plans. Pour un champ appliqué à  $45^\circ$  de cette direction, il y a un mélange des vortex en forme de crêpes et ceux en forme de cylindres.

Enfin, 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, qui existe 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 41 meV dans les YBCO et varie légèrement suivant la famille de cuprates (43 meV dans  $\text{Bi2201}$  et 47 meV dans  $\text{Tl2201}$ ). Ce mode de résonance a été observé dans tous les cuprates étudiés en diffraction des neutrons, aussi bien dans les monocouches (un plan  $\text{CuO}_2$  par maille) que dans les

bicouches. L'énergie de ce pic diminue alors que sa largeur augmente quand le dopage diminue dans le régime sous dopé.

### II-5-Effet des différentes substitutions dans la phase Bi2212

La substitution et le dopage dans les cuprates à base de bismuth par des éléments de terres rares influent sur les propriétés microstructurales et physiques de ces composés ainsi que sur leur température critique. La substitution peut se réaliser sur les différents sites des atomes de la phase Bi2212. La substitution pour le Sr, Ca et le Cu par d'autres éléments a été largement examinée. Ces expériences ont rapporté un bon nombre d'informations valables sur la structure des supraconducteurs à haute température critique aussi bien que sur leurs propriétés physiques [46].

#### II-5-1-Site Ca

Plusieurs travaux ont été faits sur l'effet de la substitution des sites Ca par des éléments de terres rares dans Bi2212 [47].

La substitution progressive du calcium divalent par des lanthanides trivalents ( $\text{La}^{3+}$ ) ou tétravalents ( $\text{Ce}^{4+}$ ) entraîne une modification de la concentration de trous dans les plans  $\text{CuO}_2$  et par conséquent une variation notable de la température critique (pour de faible taux de substitution) ainsi qu'une transition vers un état isolant quand cette substitution dépasse la limite de 50% de lanthanide.

$\text{La}^{3+}$  possède le plus grand rayon ionique dans la famille des terres rares et par conséquent sa substitution dans les sites Ca devrait provoquer une forte déformation de la maille. Des travaux sur des échantillons de Bi2212 dopé avec des terres rares ont indiqué que le changement des paramètres de maille est le plus grand pour un dopage de La et la dépression de la température de transition supraconductrice est la plus sérieuse [48-49]. La substitution du calcium dans les cuprates à base de bismuth permet aussi d'étudier l'existence simultanée de la supraconductivité et du magnétisme [50].

#### II-5-2-Site Sr

L'effet de la substitution de terres rares sur les sites de Sr est considéré comme produisant un effet exactement identique à celui sur les sites de Ca [51-52].



La substitution de Pr a un effet sur la supraconductivité et le couplage des plans  $\text{CuO}_2$  dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ . Elle conduit à une légère augmentation de la température de transition  $T_c$  jusqu'à atteindre un maximum pour un dopage de  $x=0.1$  puis diminue lentement avec  $T_c$  qui s'annule soudainement quand le contenu de Pr est proche de  $x=0.6$ . La suppression de  $T_c$  peut être expliquée par un remplissage de trous. Le volume supraconducteur effectif diminue également avec le taux de Pr. Les analyses de fluctuation de la conductivité montrent que la constante  $J$  de couplage des plans  $\text{CuO}_2$  diminue aussi avec l'augmentation du taux de Pr [53].

La substitution des ions Y dans les sites de Sr [54], du composé Bi2212, permet de modifier la concentration des porteurs dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

### II-5-3-Site Cu

La substitution sur les sites de cuivre par des éléments 3d comme Fe, Co, Ni affecte directement les plans  $\text{CuO}_2$ . Cette substitution influe sur les caractéristiques supraconductrices et conduit à la diminution de la température critique.

La substitution du cuivre par des éléments paramagnétiques dans des composés de SHTC a montré un abaissement profond de la  $T_c$ . Les impuretés magnétiques et non magnétiques exercent un effet semblable sur la supraconductivité dans les cuprates. Il est maintenant bien établi que la substitution par exemple du Cu par Zn (non magnétique) dans les plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates produit des effets, qu'on peut qualifier de dramatiques, comme la diminution de la  $T_c$  plus que tout autre élément substituant Cu [55].

### II-5-4-Site Bi

#### Substitution du plomb

Depuis que Maeda *et al* [56], ont découvert la supraconductivité dans le système BSCCO, des recherches ont été basées sur la synthèse avec l'utilisation de divers dopants pour augmenter la  $T_c$  de ces céramiques et en plus augmenter la fraction volumique des phases à température critique élevée dans ces céramiques multi phases. La substitution partielle du Bi par Pb, améliore la formation des phases BSCCO à température critique élevée.

Les nombreux travaux sur ces céramiques indiquent que le dopage par Pb augmente aussi la fraction volumique de la phase à température critique élevée. Ce résultat est obtenu aussi avec un dopage par Pb et Sb où une légère augmentation de la  $T_c$  est observée [57].

Parmi tous les éléments utilisés pour le dopage, le plomb est celui qui influe le plus sur la microstructure, la composition en phases et les propriétés supraconductrices relatives du système BSCCO. La présence de Pb dans le mélange initial, habituellement sous forme de PbO, augmente sensiblement le taux de formation de la phase supraconductrice. Cet effet est particulièrement plus important pour la phase Bi2223 et est obtenu par la formation de la phase liquide intermédiaire  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

La valeur de la température critique dépend légèrement de la quantité de dopant utilisé. Le  $\text{Pb}^{2+}$  possède un large rayon ionique, de l'ordre de  $1.2 \text{ \AA}$ , comparé à celui de  $\text{Bi}^{3+}$  [58]. En considérant non seulement la taille de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  mais également sa charge, la substitution de  $\text{Bi}^{3+}$  abaisse la teneur en oxygène dans les plans BiO et augmente donc le nombre de trous [59]. Ceci se traduit aussi par une légère contraction de l'axe c. L'incorporation d'une grande quantité de Pb dans les composés Bi2201, Bi2212 et Bi2223 mène à une augmentation du rapport c/b [60].

### III-1-Introduction

Les échantillons que nous avons élaborés appartiennent au système BSCCO et ont pour formule  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ . Leurs synthèse et techniques de caractérisation sont l'objet de ce chapitre où nous résumerons les multiples voies d'élaboration.

La méthode adoptée dans notre travail, est la réaction à l'état solide et ses différentes étapes. Bien qu'elle possède beaucoup d'inconvénients, la réaction à l'état solide reste, à cause de sa simplicité, une méthode très utilisée pour l'élaboration d'oxydes supraconducteurs.

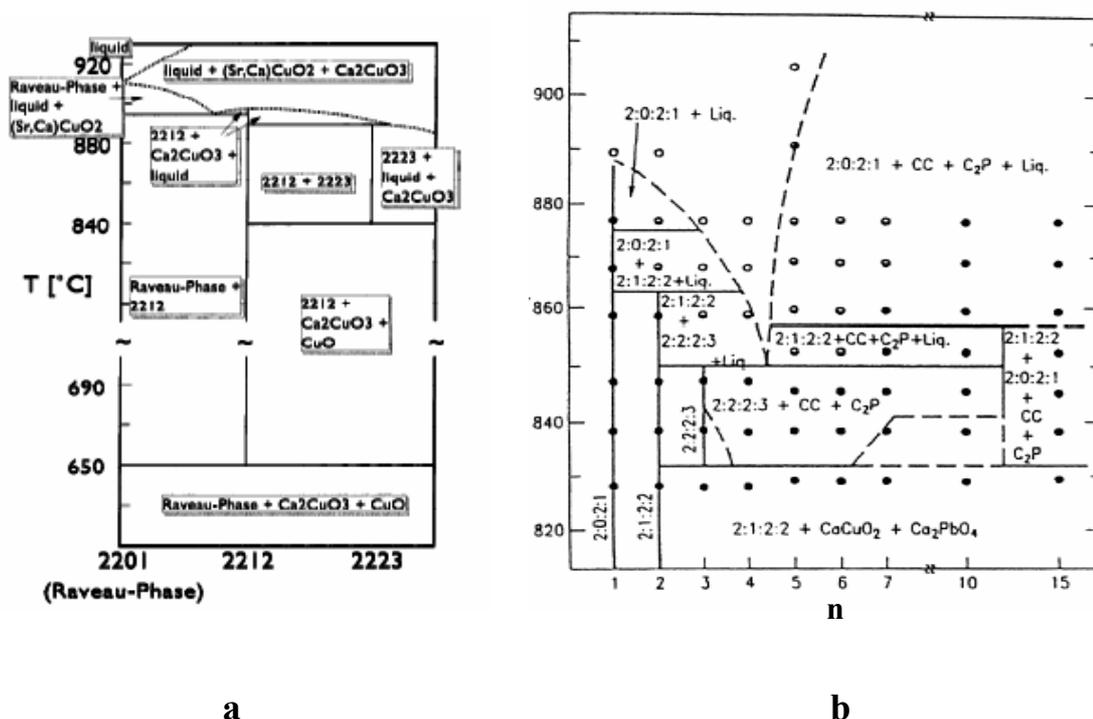
Pour obtenir de bons résultats avec cette méthode, de nombreux et divers paramètres doivent être bien contrôlés comme la stoechiométrie de départ, le paramètre temps température de calcination et le paramètre temps température de frittage.

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 phases du système BSCCO

La synthèse des différentes phases supraconductrices du système BSCCO nécessite une bonne connaissance du diagramme de phase de ce dernier. Le système quaternaire ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SrO}$ ) contient une multiplicité de phases distinctes et stables, supraconductrices ou non supraconductrices, existant parfois dans un intervalle étroit de composition. Cette variation rapide de la nature des phases présentées en fonction de la composition dépend probablement de la température [61]. La figure III.1 représente une coupe polytherme, suivant l'axe Bi2201-Bi2223, du diagramme de phase obtenu avec une pression partielle d'oxygène de 0.21 atmosphère. Cette figure donne une idée des phases présentes aux différentes températures.

Les phases du système BSCCO peuvent apparaître dans l'intervalle de température compris entre 800 °C et 890 °C, cette figure montre, en particulier que la phase Bi22212 est toujours présente avec une autre phase (Bi2201, Bi2223), les phases Bi2201 et Bi2212 apparaissent plus stables à 800 °C et 850 °C respectivement tandis que 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.



**Fig.III.1** Représentation schématique des diagrammes de phase des familles  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  (a) [62], pour une variation continue de la phase  $\text{Bi}2201$  à la phase  $\text{Bi}2223$ , et  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  (b) [63] où :

- $2:0:2:1 = (\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$  ;
- $2:1:2:2 = (\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ;
- $2:2:2:3 = (\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  ;
- $\text{CC} = \text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_3$  ;
- $\text{C}_2\text{P} = \text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

### III-3-Synthèse de la phase $\text{Bi}2212$

La méthode d'élaboration par réaction à l'état solide implique les opérations suivantes :

- une pesée des oxydes et carbonates de départ en quantités appropriées (stoechiométriques) ;
- le mélange des poudres pesées ;
- le broyage plus ou moins long du mélange obtenu ;
- une calcination pour évacuer le carbone obtenir la phase désirée plus ou moins pure ;
- un broyage suivi d'une mise sous forme de pastille à une pression plus ou moins importante ;
- un ou plusieurs frittages pour augmenter la fraction volumique de la phase désirée ; lorsqu'il y a plusieurs frittages, des broyages et mises sous forme de pastille sont faits entre un frittage et le suivant.

La phase, si elle est thermo dynamiquement stable, se forme alors naturellement à partir d'une certaine température, par diffusion des espèces à l'état solide ou semi liquide entre les grains précurseurs (calcination). Ces précurseurs finissent par disparaître au profit de la phase homogène recherchée.

La préparation des supraconducteurs à base de Bi, Ti et Hg est difficile comparée à celle de l'YBCO. Cette difficulté est causée par l'existence de trois phases, ou plus, ayant une structure similaire, ainsi que par l'existence de défauts, tels que des défauts d'empilement, se produisant pendant la synthèse. Dans ces conditions, il devient difficile d'isoler une phase supraconductrice. Pour le BSCCO la préparation 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. Bien que la substitution du Pb dans le composé de BSCCO s'avère efficace pour favoriser la croissance de la phase à température critique élevée, un long temps de frittage est encore nécessaire [64].

### III-4- Procédure d'élaboration de nos échantillons

#### III-4-1-Préparation des mélanges

La première étape du cycle d'élaboration consiste à peser et mélanger les produits de départ :

( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) sont pesés avec une précision de 0.0001g.

- **Bi (Pb) 2212**

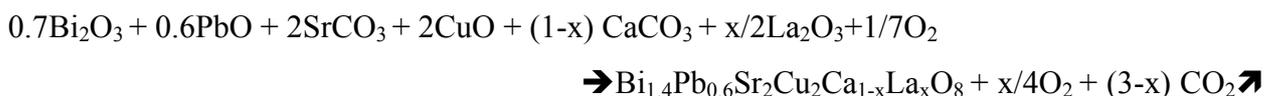
Les masses sont dans les proportions Bi / Pb / Sr / Ca / Cu correspondant à : 1.4 / 0.6 / 2 / 1 / 2. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



- **Bi (Pb) 2212 dopé La**

Les mesures sont dans les proportions suivantes :

Bi / Pb / Sr / Cu / Ca / La correspondant à : 1.4 / 0.6 / 2 / 2 / 1-x / x. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



### III-4-2-Mélange et broyage

Cette opération a pour effet de broyer les matières premières et surtout de mélanger les divers constituants : ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Ce mélange stoechiométrique est broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à ce qu'il devienne homogène (avec une granulométrie la plus fine possible).

### III-4-3 Calcination

La calcination est une technique de préparation d'échantillons. Elle consiste à chauffer l'échantillon en présence de l'air ou d'une certaine atmosphère à haute température (typiquement 500 à 1 000 °C) pour provoquer des réactions physiques et chimiques [65]. Après une première opération de mélange et de broyage un cycle thermique est effectué sur une quantité de poudre non compactée afin de faciliter un dégagement des résidus organiques et du  $\text{CO}_2$ . Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon :

- A 100 °C l'eau libre se vaporise ;
- au dessus, l'eau liée se libère et la matière organique brûle donnant du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  ;
- le carbone s'oxyde lentement pour former du gaz carbonique ;
- les carbonates se décomposent selon la réaction suivante :

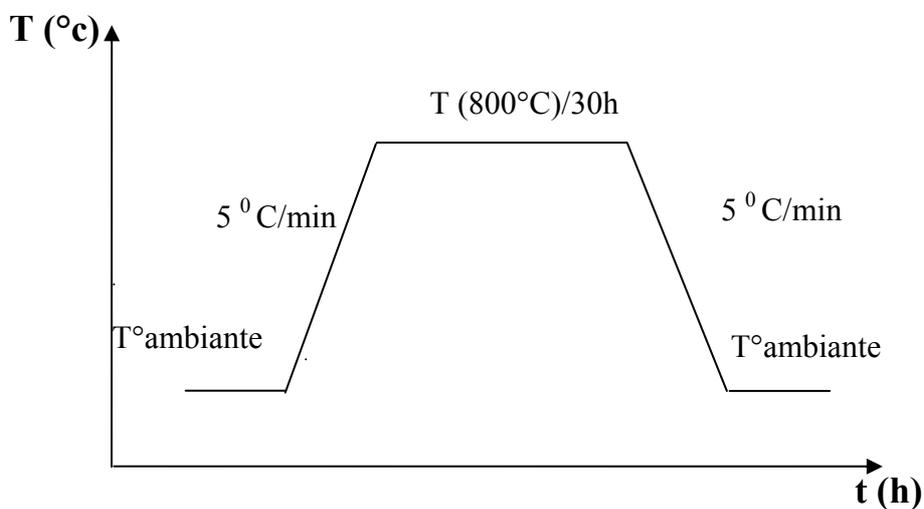


Nos échantillons, en forme de poudre, ont été calcinés dans des creusets en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à une température d'environ 800 °C avec un temps de maintien égal à 30h.

Les conditions température temps de calcination sont récapitulées dans le tableau III.1. Le cycle thermique utilisé pour la calcination de nos échantillons est représenté en figure III.2.

Echantillon	Taux y de Pb	Taux x de La	Température (°C)	Temps Heures
P0	0.06	0	800	30 h
P1	0.06	0.005	800	30 h
P2	0.06	0.010	800	30 h
P3	0.06	0.015	800	30 h
P4	0.06	0.025	800	30 h

**Tableau III.1** La composition des différents échantillons et leurs conditions, température temps, de calcination.



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

**III-4-4- La mise en forme**

A l'issue de la calcination, la poudre est encore broyée, puis compactée sous forme de pastille. Ce compactage permet de rapprocher les grains des différentes phases et de diminuer le chemin de diffusion des espèces. La mise en forme permet d'obtenir une masse métallique ayant la géométrie désirée et possédant une certaine cohésion. Le compactage est fait à l'aide d'une presse hydrostatique pour obtenir des pastilles cylindriques de 13 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur. La pression utilisée est de 225MPa.

**III-4-5-Frittage**

Le frittage est un traitement thermique, dans des fours en atmosphère plus ou moins contrôlée, de la poudre compactée. Ce procédé permet d'obtenir une cristallisation solide. Lors de ce processus les pièces acquièrent leurs propriétés physiques définitives et leurs dimensions subissent de légères altérations.

Plusieurs définitions ont été données pour le frittage :

- Selon G. Cizeron [66], le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, un système constitué de particules individuelles en un aggloméré poreux ;
- Parallèlement cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale ; Enfin le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré ;

Une autre définition considère que le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus au moins compact avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

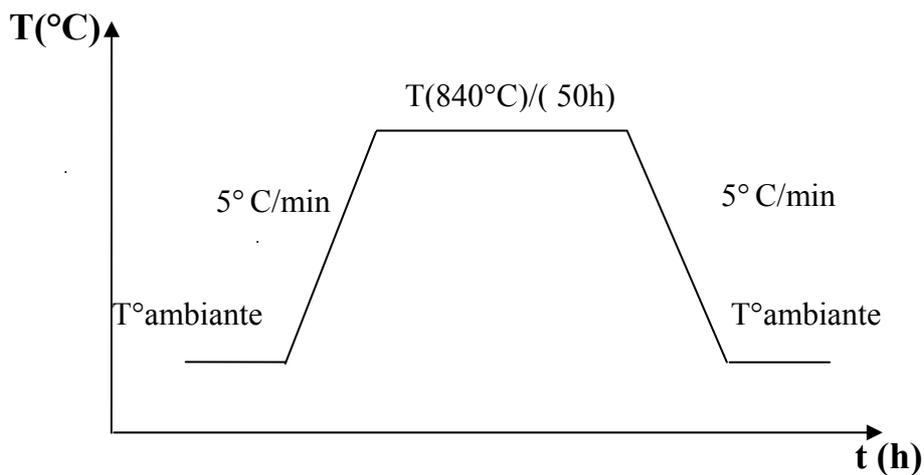
Tout ceci consiste à dire que le frittage est la consolidation obtenue par l'apport d'énergie à un matériau sans fusion d'au moins l'un de ses constituant dans le but de minimiser l'énergie libre du système. L'apport d'énergie peut être par exemple thermique, mécanique...

Avec ces différentes définitions on remarque que deux types de frittages existent :

- Le frittage en phase solide : Si tous ses constituants restent en phase solide ;
- Le frittage en phase liquide : Si au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'un au moins des constituants reste en phase solide.

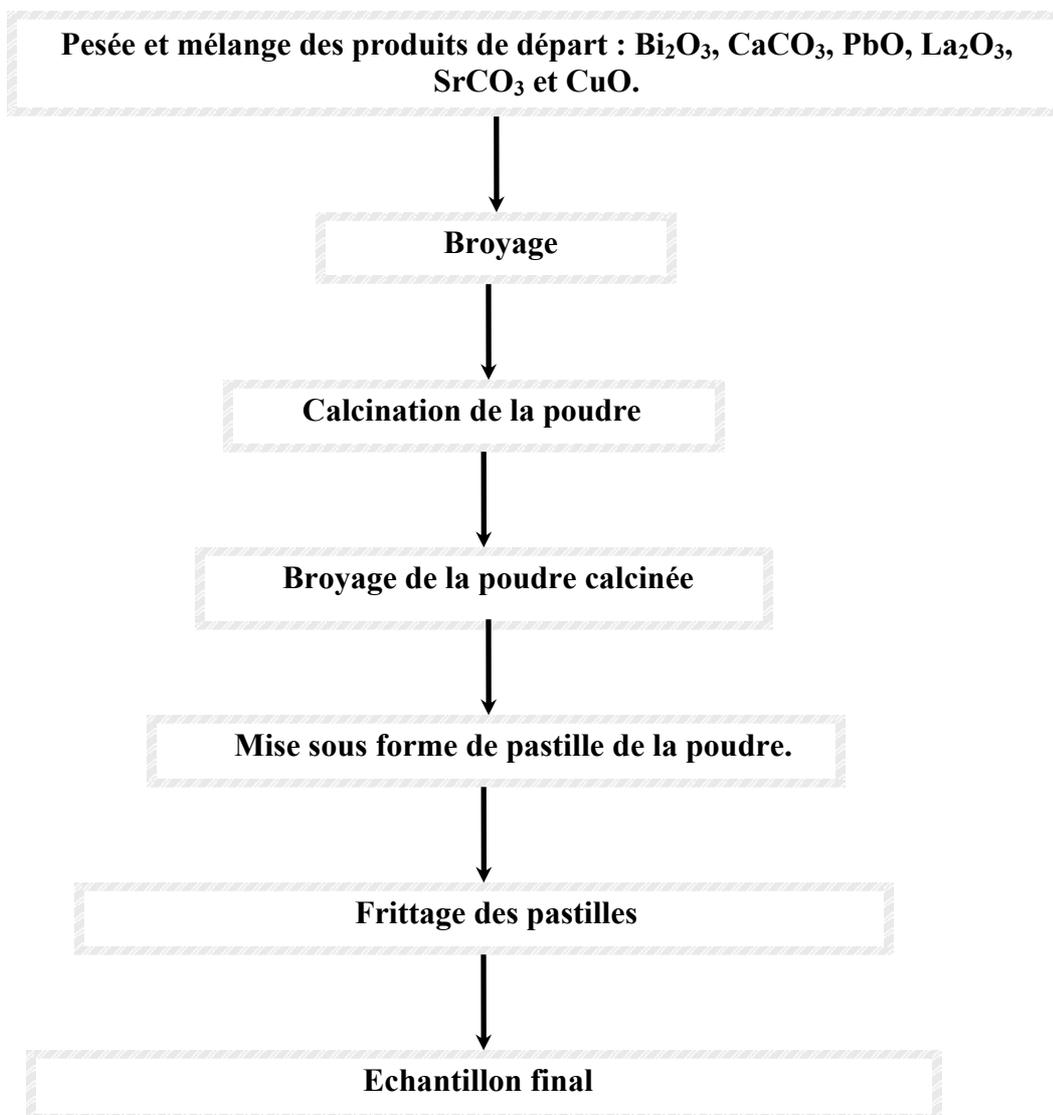


Le frittage de tous les échantillons a été effectué dans un creuset en alumine à une même température de 840 °C et en utilisant le même temps de maintien de 50 h. La figure III.3 montre le cycle thermique utilisé pour le frittage de nos échantillons.



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

Les différentes étapes suivies pour la synthèse avec la réaction à l'état solide sont schématisées dans l'organigramme de la figure III.4.



**Fig.III.4** Organigramme de la procédure d'élaboration des échantillons  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{8+d}$ .

### III-5-Techniques de caractérisation

Pour déterminer la structure, les différentes phases formées et la variation morphologique des microstructures au cours des traitements thermiques, nous avons employé les techniques de caractérisations 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-5-1-Diffraction des rayons X

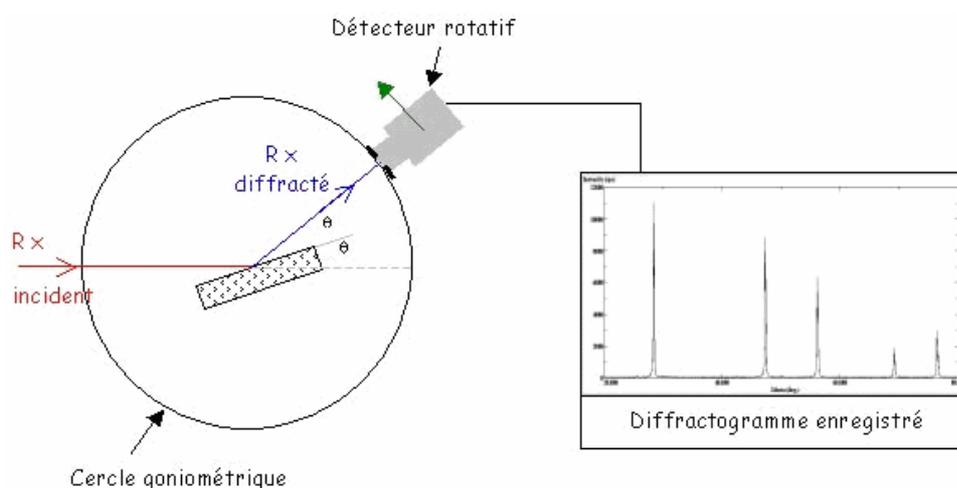
La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En 1895 W. C. Röntgen découvrit que le bombardement d'une surface de verre ou de métal par des électrons accélérés par un haut voltage dans un tube à vide provoquaient à une certaine distance la luminescence de minéraux fluorescents [67].

Il attribua ce phénomène à un nouveau type de radiation qu'il nomma rayon X d'après le symbole algébrique X qui sert à désigner une quantité inconnue. Il trouva bientôt que les rayons X pénétraient dans certains milieux matériels plus facilement que dans d'autres et après quelques semaines de recherche il présenta la première photographie aux rayons X.

Aujourd'hui on produit les rayons X dans des tubes semblables à celui de Röntgen avec un voltage d'accélération de 30 à 150 KV. Différents montages sont utilisés en recueillant le rayonnement diffracté sur des films photographiques très sensibles. La technique moderne de diffraction de rayon X utilise un diffractomètre de rayons X où le rayonnement diffracté est mesuré par un compteur et où l'échantillon est sur un support solidaire d'un goniomètre à quatre cercles, dans le cas des cristaux, ou simple, dans le cas des poudres et poly cristaux [68] (figure III.5). Dans le cas des couches et films minces, des géométries dites rasantes peuvent être utilisées. La technique de diffraction des rayons X dans les poudres a atteint aujourd'hui un stade très perfectionné. Les informations, de loin les plus complètes, viennent des développements des techniques et modèles initiés par Bragg qui considère un monocristal comme réseau de diffraction et un faisceau de rayon X monochromatique pour déduire sa fameuse formule.

Dans le cas du diffractomètre à quatre cercles, on produit le spectre de diffraction en faisant tourner le monocristal, parfois seulement d'une fraction de milliradian, par rapport au faisceau et on enregistre électroniquement le signal pour chaque orientation. Le spectre de diffraction est ensuite analysé par un ordinateur qui fait partie intégrante du diffractomètre et les résultats sont présentés sous la forme d'une carte structurale détaillée de la maille élémentaire du cristal montrant les emplacements relatifs de tous ses atomes.

Dans le cas d'un diffractomètre à poudre, comme celui que nous utilisons, la



**Fig.III.5** Schéma de fonctionnement de diffraction de rayons X  
détermination de la structure n'est généralement pas automatisée parce que l'échantillon présente rarement une seule phase et même quand c'est le cas, la phase n'est pas homogène.

### III-5-2-Méthode dichotomique de Louër (DICVOL04)

Le logiciel DICVOL04 est basé sur cette méthode. Le logiciel permet à partir des positions angulaires des pics de diffraction et d'une estimation de la maille élémentaire de calculer la structure équivalente la plus probable en donnant :

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

La stratégie de cette méthode est fondée sur la variation des paramètres du réseau direct par dichotomies successives. Elle s'applique à toutes les symétries. L'approche pragmatique,

pour un jeu particulier de données, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque les programmes génèrent plus d'une solution, la meilleure peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou de mérite. Deux critères sont utilisés [69] :

- $M_n$  : Facteur de mérite proposé par De Wolff et défini par la relation suivante :

$$M_n = \frac{Q_{Calc}^{\max}}{2N_{Calc} \langle \delta \rangle}$$

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

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

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

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

- $F_N$  : Facteur de mérite introduit par Smith et Snyders et défini par la relation suivante :

$$F_N = \frac{N}{\langle |\Delta 2\theta| \rangle N_{Possible}}$$

$N_{Possible}$  : Nombre de diffractions observées jusqu'au pic numéro N.

Le logiciel DICVOL04, par rapport à la version DICVOL91, apporte les améliorations suivantes:

- tolérance de la présence de raies de diffraction d'impuretés ( ou mal mesurées);
- réglage de la position zéro;
- revue de toutes les raies mesurées à partir de la solution trouvée, généralement à partir des vingt premières raies;
- analyse de la maille cristallographique, basée sur le concept de la maille réduite, pour identifier les solutions monocliniques et tricliniques équivalentes ;
- analyse optionnelle des données de la poudre pour détecter la présence d'un décalage significatif du zéro [70].

### III-5-3-Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

#### III-5-3-1-Généralités

La connaissance détaillée de la nature physique de la surface du solide est d'une importance capitale dans de nombreux domaines de la chimie, des sciences des matériaux, de la

géologie et de la biologie. La microscopie optique est la méthode classique fournissant ce type d'information. Elle conserve une grande utilité dans l'étude des surfaces.

La résolution de la microscopie optique est limitée par les effets de diffraction liés à la longueur d'onde de la lumière [71]. La microscopie électronique à balayage (SEM Scanning Electron Microscopy), la microscopie à balayage à effet tunnel (STM Scanning Tunneling Microscopy) et la microscopie à force atomique (AFM Atomic Force Microscopy) sont des techniques à haute résolution. Les deux dernières sont parfois regroupées sous le vocable microscopie à balayage par sonde (SPM Scanning Probe Microscopy).

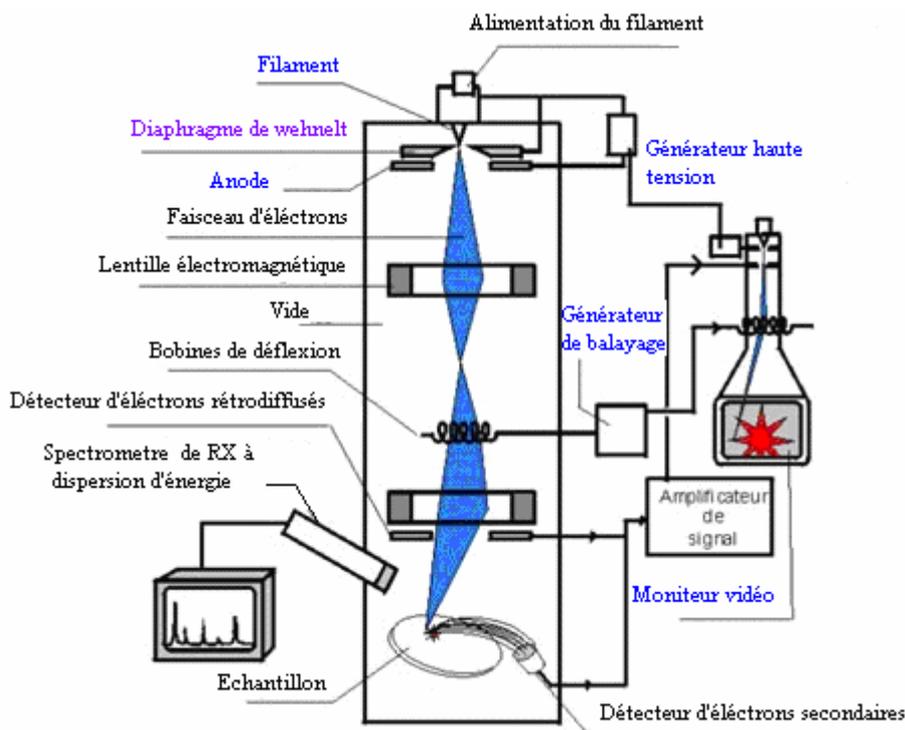
L'obtention de l'image de la surface d'un échantillon solide par ces trois techniques est basée sur un balayage de trame de la surface à l'aide d'un faisceau d'électrons finement focalisé ou de toute autre sonde adéquate. Le faisceau d'électrons balaye la surface le long d'une droite (suivant la direction  $x$ ), 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.

En microscopie électronique à balayage, on explore la surface du solide par balayage de trame à l'aide d'un faisceau d'électrons énergétiques. Dans cette opération on recueille plusieurs types de signaux : les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les photons de fluorescence X, ainsi que d'autres photons d'énergie variée. Tous ces signaux sont utilisés dans les études de surface, cependant les plus exploités dans la microscopie électronique à balayage sont les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires.

### III-5-3-2-Principe de fonctionnement et conditions d'utilisation

Un microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier [72]. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. 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. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à

l'aide de différentes bobines électromagnétiques. Des bobines défectrices suivant x et y permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon. La figure III.6 montre le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.



**Fig.III.6** Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de marque Philips XL 30 avec :

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

Pour une meilleure résolution nous avons utilisé un tilt de 0°.

#### III-5-4-Mesures de la densité

Les densités de nos pastilles sont déterminées en mesurant le diamètre et l'épaisseur de nos pastilles au moyen d'un palmer de précision 0.01 mm, d'une part, et leur masse avec une balance électronique de sensibilité 0.0001 g, d'autre part. Les volumes des pastilles sont calculés en supposant avoir des cylindres parfaits. Le rapport de la masse sur le volume nous donne la

densité de notre échantillon. Cette 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  $\text{Bi (Pb)}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  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-5-5-Mesures de la résistivité

Bien que la vraie nature de l'état supraconducteur se révèle plus clairement par ses propriétés magnétiques, la conductivité infinie est la caractéristique la plus évidente de la supraconductivité et la mesure de  $\rho(T)$  est nécessaire.

Quand une mesure de résistance électrique d'un échantillon en test est réalisée en y attachant deux fils, on mesure également la résistance du point de contact des fils avec l'échantillon. Typiquement la résistance du point de contact est beaucoup plus faible que celle de l'échantillon. Cependant, quand on mesure une très petite résistance, notamment sous des conditions de températures variables, la résistance de contact peut dominer et complètement cacher des changements de résistance de l'échantillon lui-même. C'est ce qui se passe pour les supraconducteurs. Les effets de résistance au point de contact peuvent être éliminés en utilisant la méthode des quatre points (illustrée par la figure III.7).

La réalisation de contacts de qualité, conditionne tout autant une caractérisation aisée du matériau que son utilisation ultérieure. Le choix du matériau diffusant est très important, du fait de la formation d'une couche d'oxyde à l'interface entre le métal et l'échantillon supraconducteur. L'argent, qui présente une très faible énergie libre de formation d'oxyde, est le plus performant après l'or. Son coût modéré en fait un bon candidat dans la plupart des utilisations.

La préparation des contacts est comme suit :

- Découpe des échantillons sous forme de parallélépipède ;
- Préparation de 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 ;
- Traitement thermique des échantillons par chauffage à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une demi heure afin de permettre à la laque d'argent de se diffuser ;

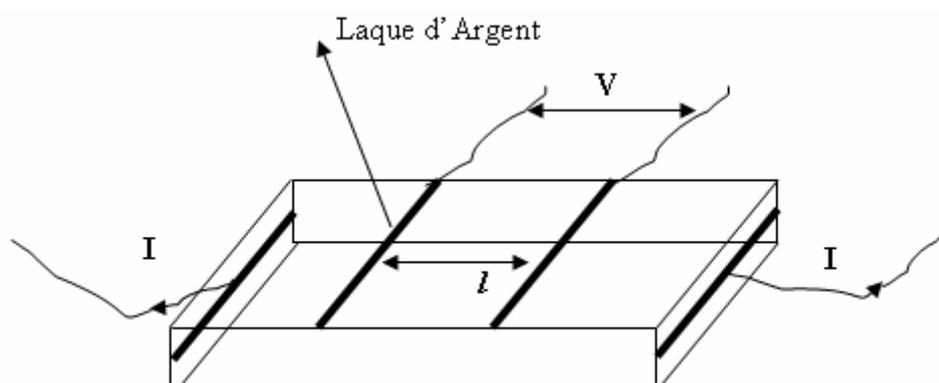


- Collage avec de la laque d'argent des fils de courants et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

Si  $I$  est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section  $S$ , et si  $V$  est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de  $l$ , la résistivité électrique est calculé par la relation suivante [73]:

$$\rho = \frac{V S}{I l}$$

Puisque le phénomène de la supraconductivité ne se produit qu'à des températures très basses ( $\sim 77\text{K}$ ) l'azote liquide est utilisé comme réfrigérant.



**Fig.III.7** Représentation schématique d'une mesure de résistivité par la méthode des quatre points.

Nos mesures de résistivité ont été effectuées dans un cryostat de marque Janis modèle ST100. Il s'agit d'un cryostat à circulation où l'échantillon est placé dans le vide d'isolation. Le liquide cryogénique (azote ou hélium liquide) qui sert de source froide pour la régulation de température est placé dans le réservoir principal du cryostat. Le cryostat est équipé d'une résistance de chauffage et d'une diode au silicium pour la mesure de température. La mesure et la régulation de température sont faites par un contrôleur de marque LakeShore modèle 331.

La mesure de résistivité est faite en utilisant un courant alternatif à une fréquence de 18Hz et une amplitude maintenue constante à 1 mA efficace 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.

## 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. L'étude microstructurale a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Ces analyses ont été complétées par des mesures de densité et de résistivité en fonction de la température.

## IV-2- DRX

### IV-2-1- Calcination

La figure IV.1 montre le spectre de DRX de la poudre de (Bi, Pb)2212, avec  $x=0$  (sans La), calcinée à 800 °C pendant 30 h. Le spectre montre l'obtention de la phase (Bi,Pb)2212 détectée par les pics à  $2\theta = 28.95, 33.34, 35.76, 44.90$  et  $47.35^\circ$ . La phase Bi2201 est aussi identifiée grâce aux pics à  $2\theta = 26.04, 27.22$  et  $29.76^\circ$ . On constate aussi la présence de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  identifiée par son pic principal à  $2\theta = 17.62^\circ$ .

La figure IV.2 montre le spectre de DRX de la poudre de (Bi, Pb)2212 avec un taux de Lanthane  $x = 0.005$  calcinée à 800 °C pendant 30 h. Ce spectre révèle aussi l'obtention de la phase (Bi, Pb)2212 identifiée à partir des positions angulaires  $2\theta = 23.9, 24.92, 27.92^\circ$ , accompagné de la phase Bi2201 caractérisée par son pic principal à  $2\theta = 31^\circ$ . Comme on constate aussi la présence de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  identifiée par son pic à  $2\theta = 17.64^\circ$ .

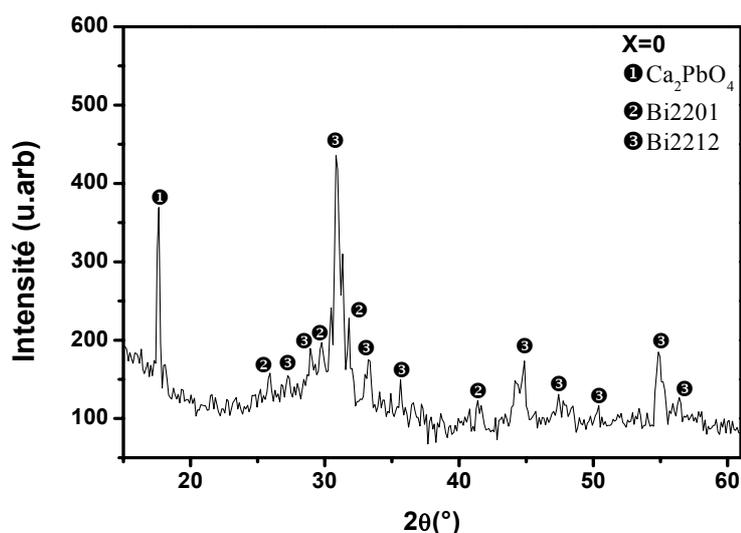
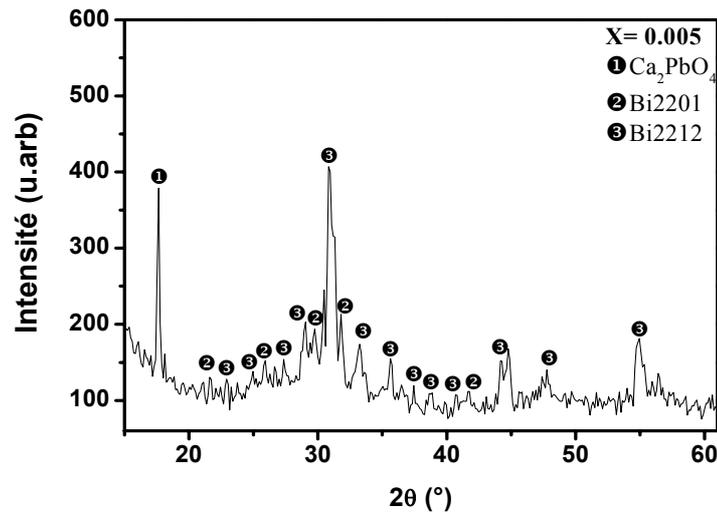


Fig.IV.1 Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 non dopé et calciné à 800 °C pendant 30 h.



**Fig.IV.2** Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé par La(x=0.005) et calciné à 800 °C pendant 30 h.

Le spectre de DRX de l'échantillon dopé avec un taux de Lanthane  $x = 0.010$  (figure IV.3) montre l'obtention de la phase (Bi, Pb)2212 avec des pics légèrement plus intenses par rapport à l'échantillon précédent accompagné de la phase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  avec un pic d'intensité légèrement diminuée. La phase parasite Bi2201 est toujours présente avec une intensité légèrement supérieure.

Le spectre de DRX de l'échantillon dopé avec un taux de Lanthane  $x=0.015$  (figure IV.4) calciné à 800°C pendant 30h, montre toujours l'obtention des phases (Bi, Pb)2212, Bi2201 ainsi que la phase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

On remarque que la phase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , caractérisée par le pic à  $2\theta = 17.64^\circ$  est présente dans tous les spectres de calcination. 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  $\text{Ca}^{2+}$ ) afin d'obtenir la phase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , de réactivité élevée, qui peut réagir avec d'autres éléments du système BSCCO pour produire le composé Bi2212 ou Bi2223 désiré [68]. On remarque aussi que dans tous les échantillons, la phase supraconductrice Bi2212 est largement majoritaire avec la présence aussi de la phase Bi2201. Cette phase pourrait se former dans la phase matrice (Bi, Pb)2212, elle est difficile à séparer au cours de l'élaboration.

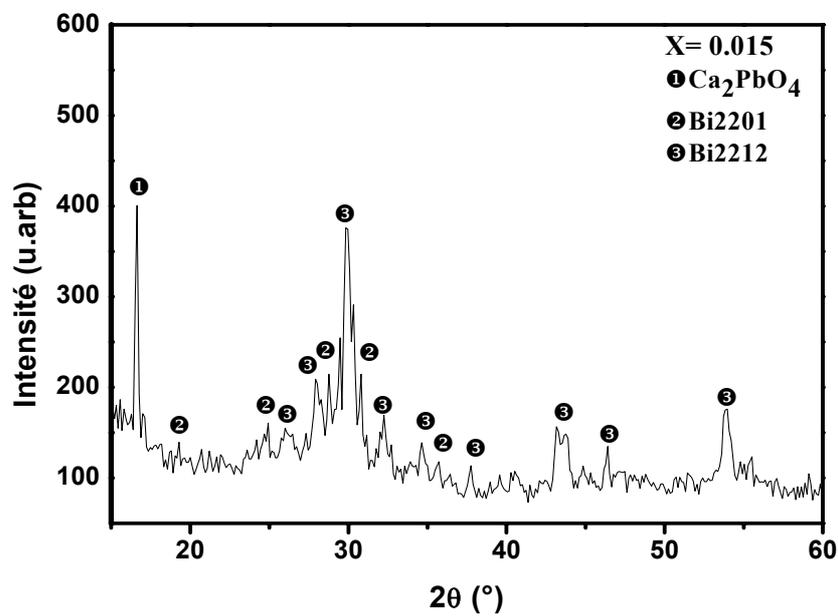
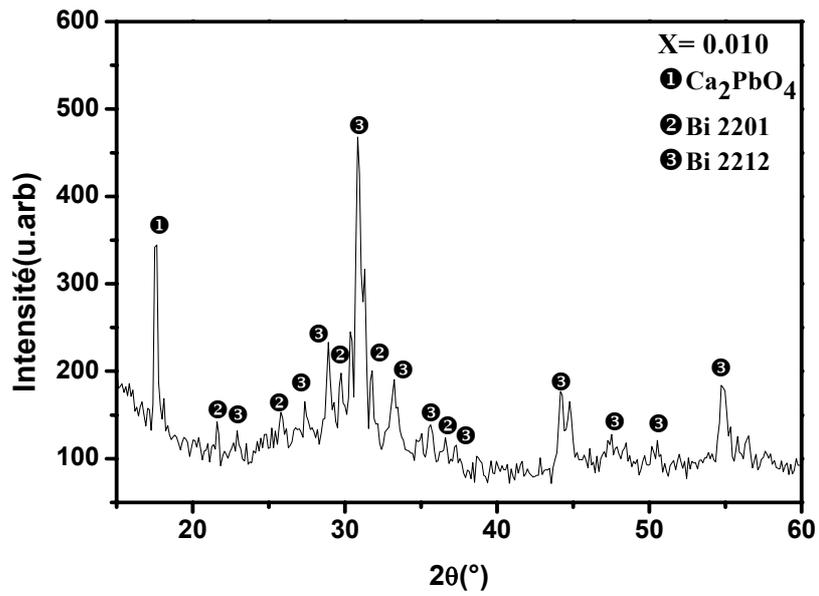
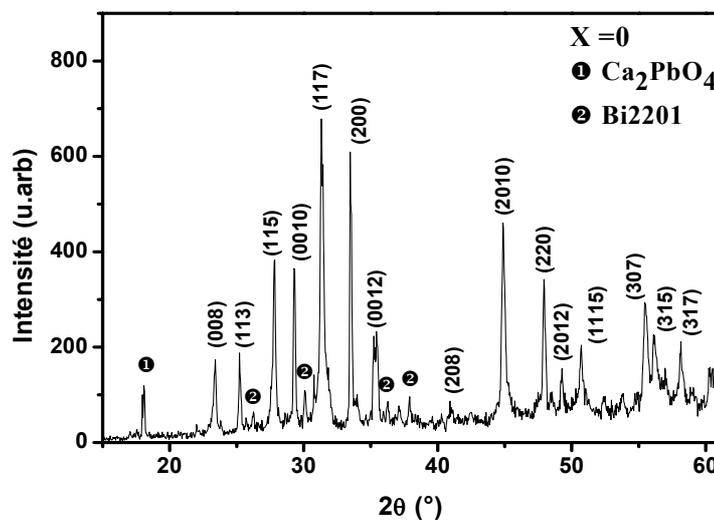


Fig.IV.4 Spectre de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé par La( $x=0.015$ ) et calciné à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 30 h.

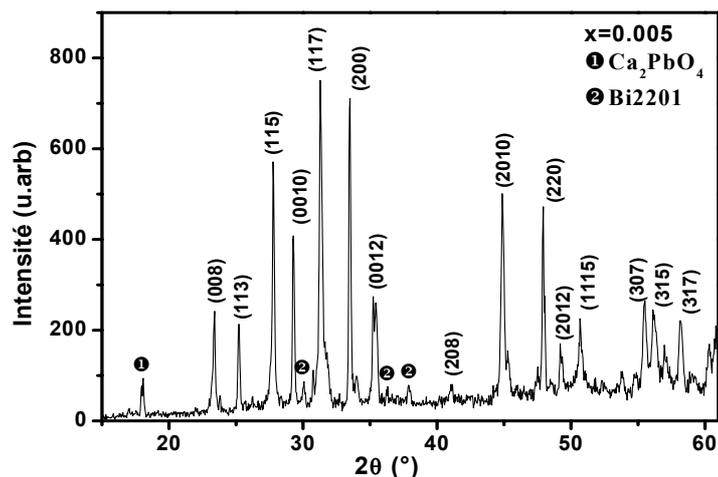
## IV-2-2-Frittage

La figure IV.5 représente le spectre de DRX de l'échantillon de (Bi, Pb)2212 sans Lanthane fritté à 840 °C pendant 50 h. Ce spectre montre que la phase (Bi, Pb)2212, dont les pics correspondants ont été indexés en utilisant la base de donnée ICDD, est largement majoritaire. Cette phase est accompagnée des phases Bi2201 et Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> dont les pics de diffraction ont une intensité beaucoup plus réduite par rapport à celle du pic principal de la phase (Bi, Pb)2212.



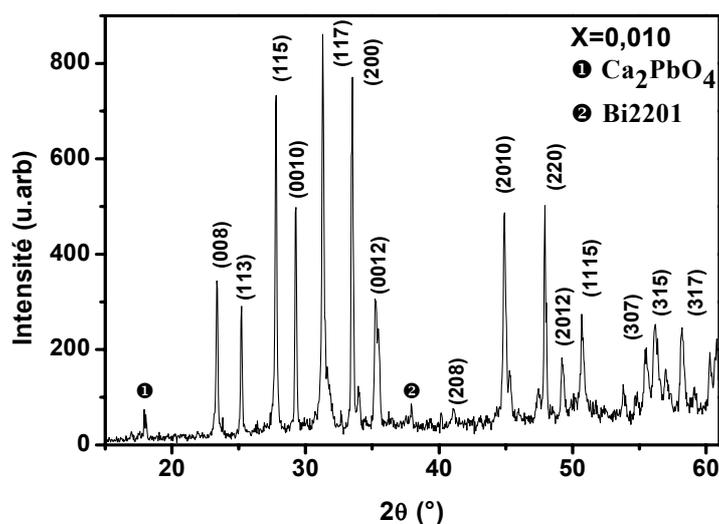
**Fig. IV.5** Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 sans lanthane ( $x = 0$ ) fritté à 840 °C pendant 50 h.

La figure IV.6 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux de La égal à 0.005. La phase Bi (Pb, La)2212 est largement majoritaire et l'intensité des pics a augmenté par rapport à l'échantillon sans Lanthane. La phase Bi2201 est toujours présente. Cette phase est identifiée par les pics à  $2\theta = 30.11^\circ$  et ceux proches de la raie (0012) de la phase Bi(Pb, La)2212. La phase Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> est identifiée par un pic dont l'intensité a légèrement diminué.



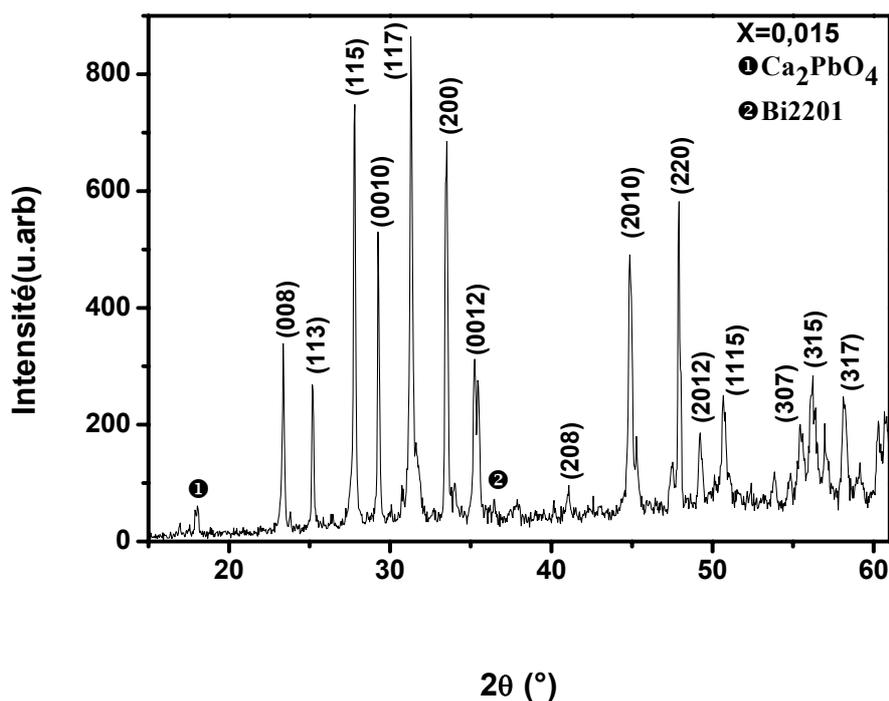
**Fig. IV.6** Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au Lanthane ( $x=0.005$ ) fritté à 840 °C pendant 50 h.

La figure IV.7 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux de La égal à 0.010. Ce spectre montre que la phase Bi(Pb, La)2212 est largement majoritaire avec une intensité de ses raies de diffraction significativement plus importante. La phase Bi2201 a pratiquement disparue et n'est identifiée que par une raie de faible intensité à  $2\theta=38.07^\circ$ . L'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  identifiée toujours par le pic  $2\theta=18.08^\circ$  a encore diminué par rapport au spectre précédent.



**Fig. IV.7** Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au Lanthane ( $x=0.010$ ) fritté à 840°C pendant 50h.

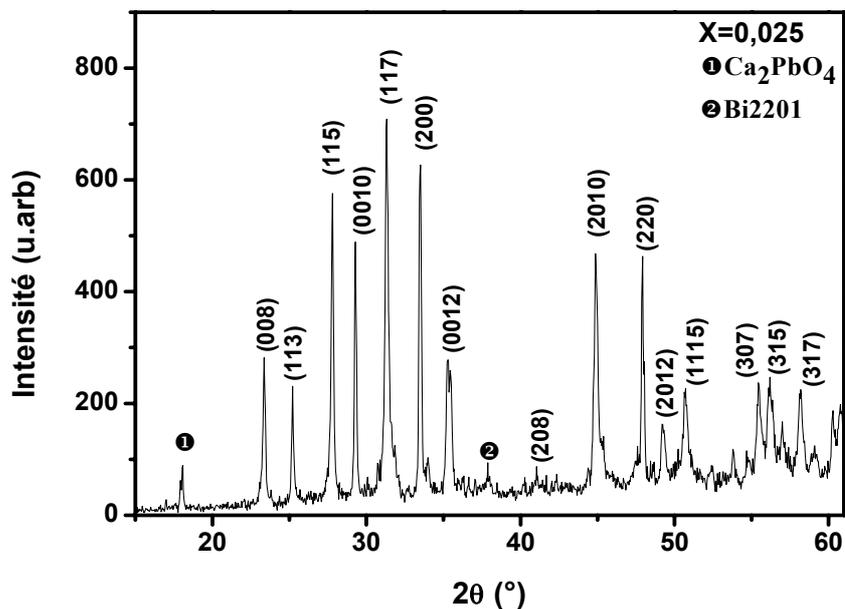
La figure IV.8 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux de Lanthane égal à 0.015. La phase Bi(Pb, La)2212 est toujours largement majoritaire. La phase parasite Bi2201 est identifiée par sa position angulaire  $2\theta = 36.57^\circ$  avec une légère diminution de l'intensité. La phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , identifiée à  $2\theta = 18.08^\circ$ , a légèrement diminué.



**Fig. IV.8** Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au Lanthane ( $x=0.015$ ) fritté à  $840^\circ\text{C}$  pendant 50 h.

La figure IV.9 représente, après frittage, le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux de Lanthane égal à 0.025. La phase Bi(Pb, La)2212 est toujours largement majoritaire. Avec la présence de la phase Bi2201, identifiée par son pic à  $2\theta=36.42^\circ$ , et de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .





**Fig. IV.9** Spectre de DRX de l'échantillon (Bi, Pb)2212 dopé au Lanthane ( $x=0.025$ ) fritté à 840 °C pendant 50 h.

La superposition des spectres de DRX des différents échantillons de (Bi, Pb)2212, dopés et non dopés par le Lanthane, est représentée dans la figure IV.10. Cette superposition illustre l'effet du taux  $x$  de Lanthane sur l'obtention de la phase Bi(Pb, La)2212. Avec l'introduction du Lanthane on observe ce qui suit :

- L'intensité des raies principales (115), (117) et (200) augmente avec  $x$  jusqu'à  $x=0.025$  où une légère diminution est observée ; l'intensité de ces raies reste supérieure à celle des mêmes raies de la phase sans Lanthane ;
- L'intensité des raies (008), (0010) et (0012), augmente avec  $x$  comme les raies précédemment citées et on observe aussi une légère diminution pour  $x=0.025$  ;
- L'intensité des pics de la phase parasite Bi2201 diminue avec  $x$  jusqu'à  $x=0.010$  où il ne reste qu'un seul pic ;

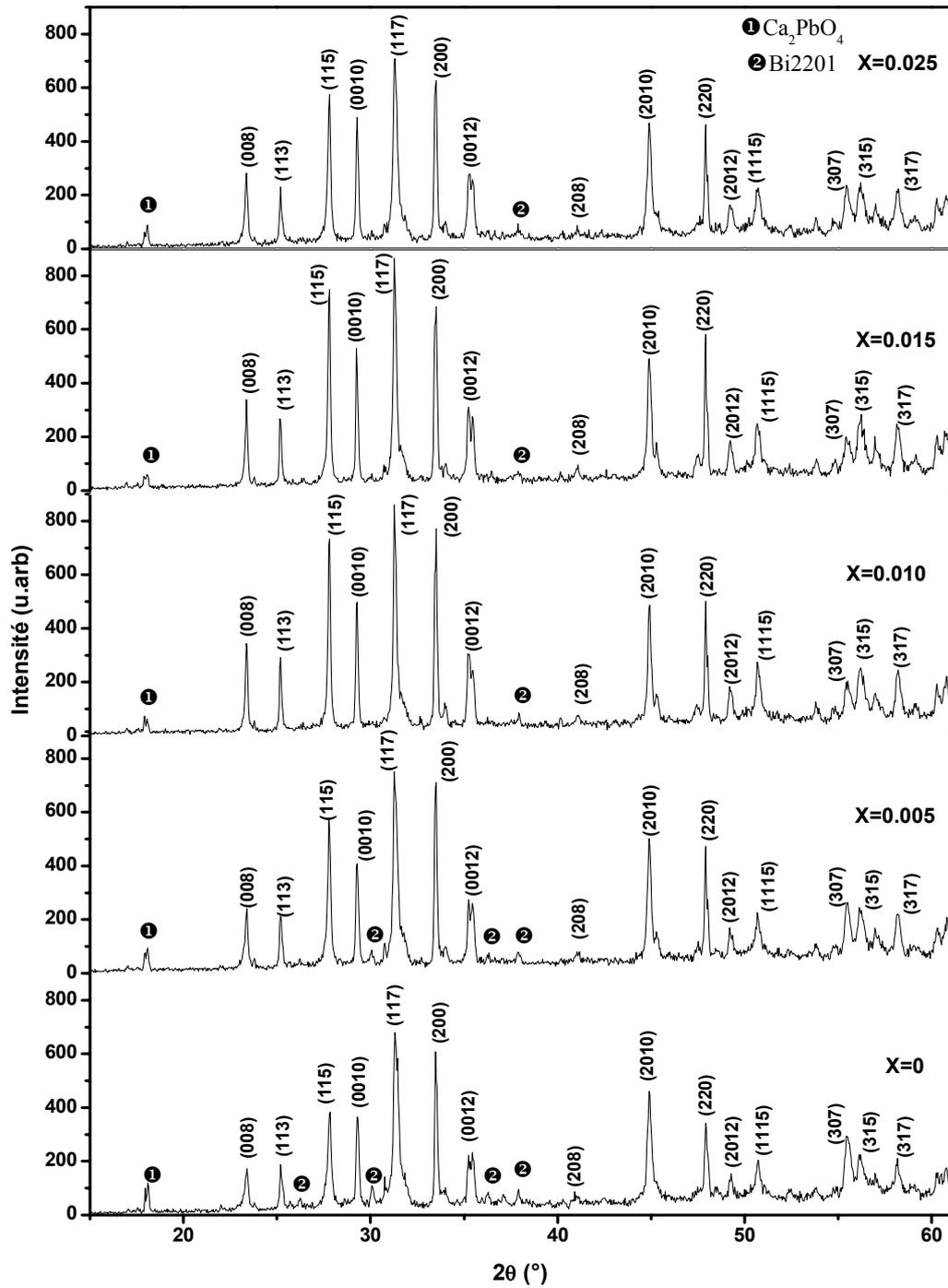


Fig. IV.10 Superposition des spectres des DRX des échantillons frittés à 840 °C pendant 50 h.

- Avec l'introduction du Lanthane, l'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  diminue avec  $x$ .

Les déplacements, en fonction de la concentration  $x$  du Lanthane, des raies (117), (115) sont représentés dans la figure IV.11 et ceux des raies (113), (008) sont représentés dans la figure IV.12 et la raie (0010) est représentée dans la figure IV.13.

On observe ce qui suit :

- Raie (117) (raie principale)

Les raies sont légèrement déplacées à gauche par rapport à celle de la phase sans Lanthane sauf celle correspondant à  $x = 0.025$  qui a pratiquement la même position angulaire ;

Les intensités augmentent avec  $x$  jusqu'à  $x = 0.015$  puis diminuent ;

- Raie (115)

Les raies sont légèrement déplacées à gauche par rapport à celle de la phase sans Lanthane ;

Les intensités augmentent avec  $x$  jusqu'à  $x = 0.015$  puis diminuent ;

- Raie (113)

Pas de déplacement pour toutes les raies, exceptée celle correspondant à  $x = 0.015$  qui est légèrement déplacée à gauche ;

Les intensités augmentent avec  $x$  jusqu'à  $x = 0.010$  puis diminuent ;

- Raie (008)

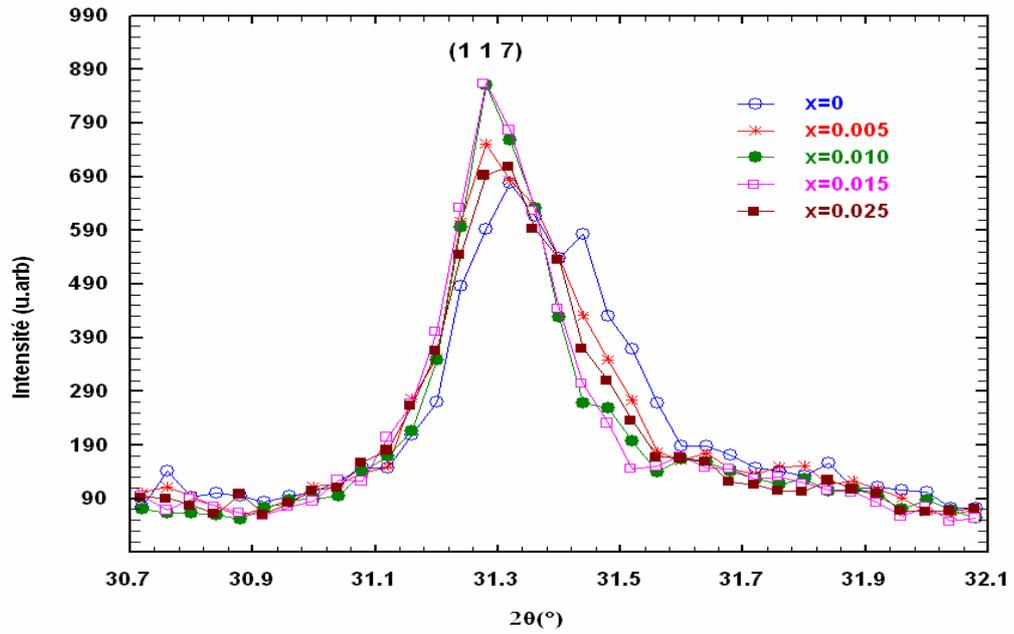
Les raies sont légèrement déplacées à gauche par rapport à celle de la phase sans Lanthane sauf celle correspondant à  $x = 0.005$  qui a la même position angulaire ;

Les intensités augmentent avec  $x$  jusqu'à  $x = 0.010$  puis diminuent ;

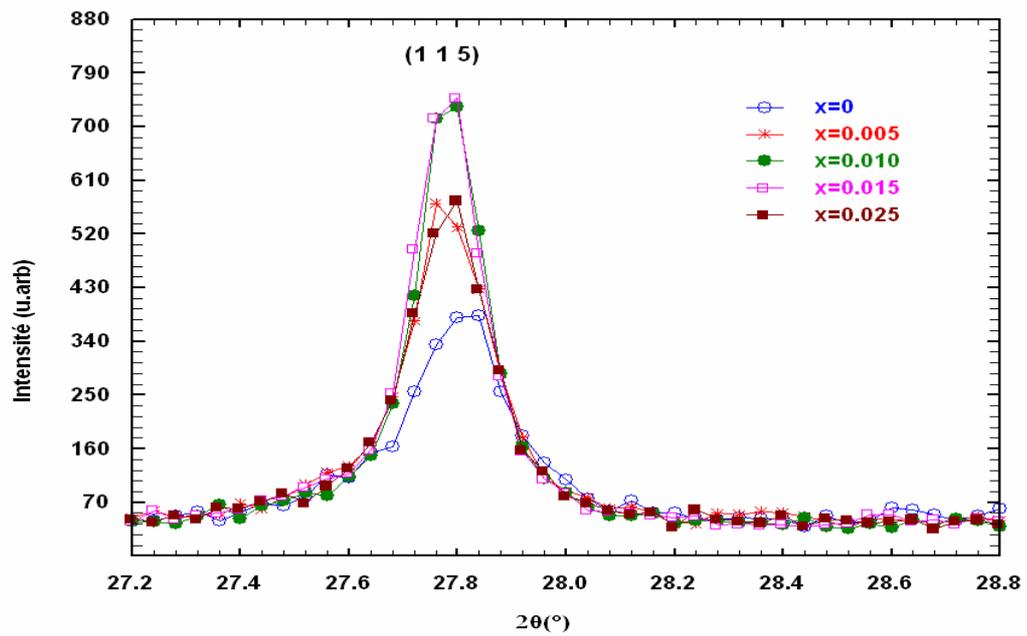
- Raie (0010)

Pas de déplacement pour toutes les raies, excepté celle correspondant à  $x = 0.015$  qui est légèrement déplacée à gauche ;

Les intensités augmentent avec  $x$  jusqu'à  $x = 0.015$  puis diminuent ;

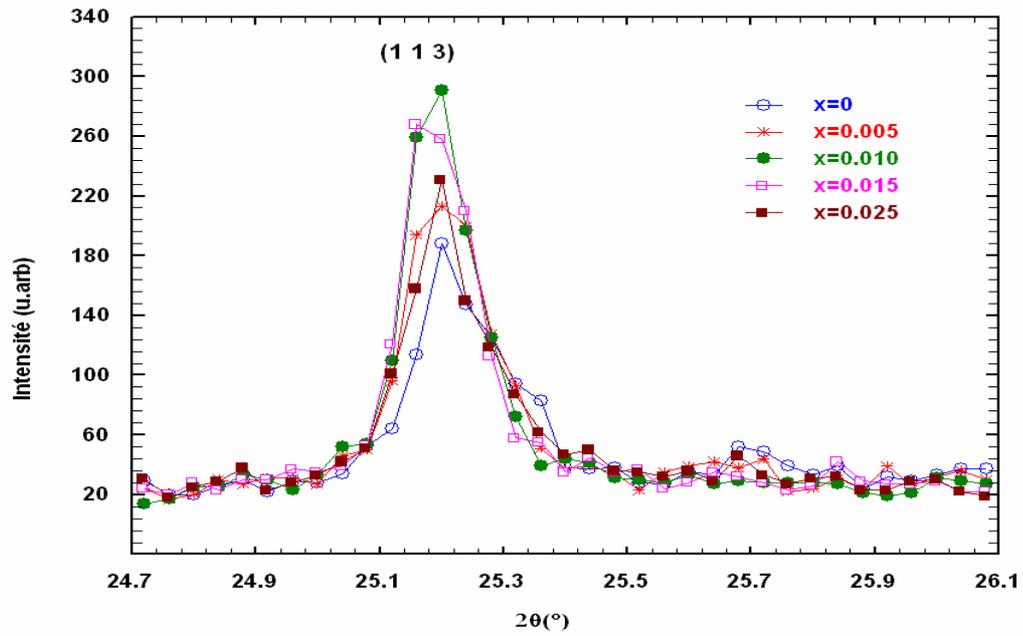


**a**

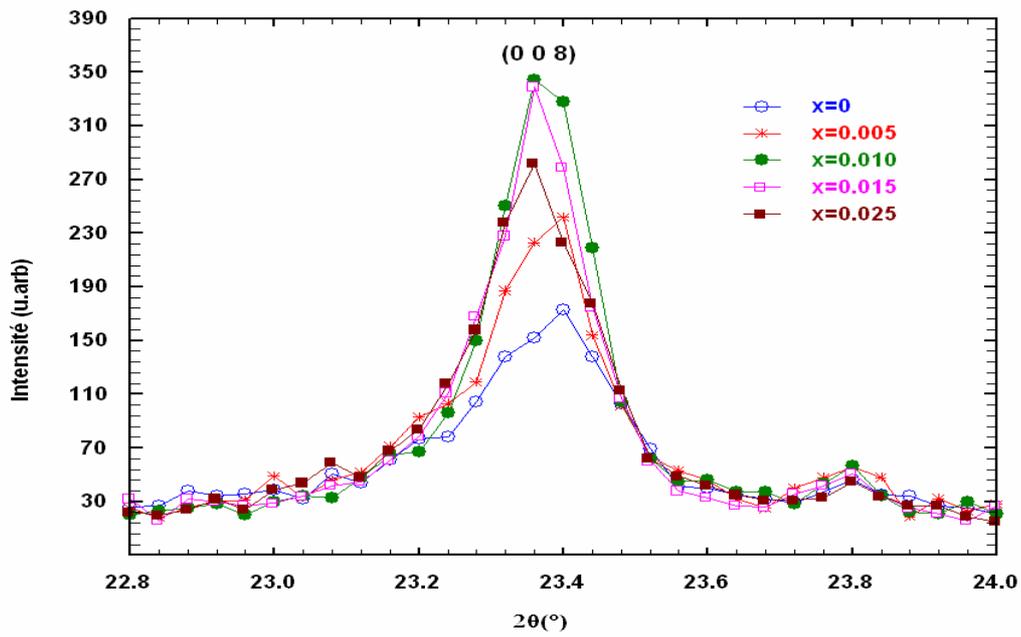


**b**

**Fig.IV.11** Déplacement en fonction du taux x du Lanthane des raies (a) (117) et (b) (115).



a



b

Fig.IV.12 Déplacement en fonction du taux  $x$  du Lanthane des raies (a) (113) et (b) (008).

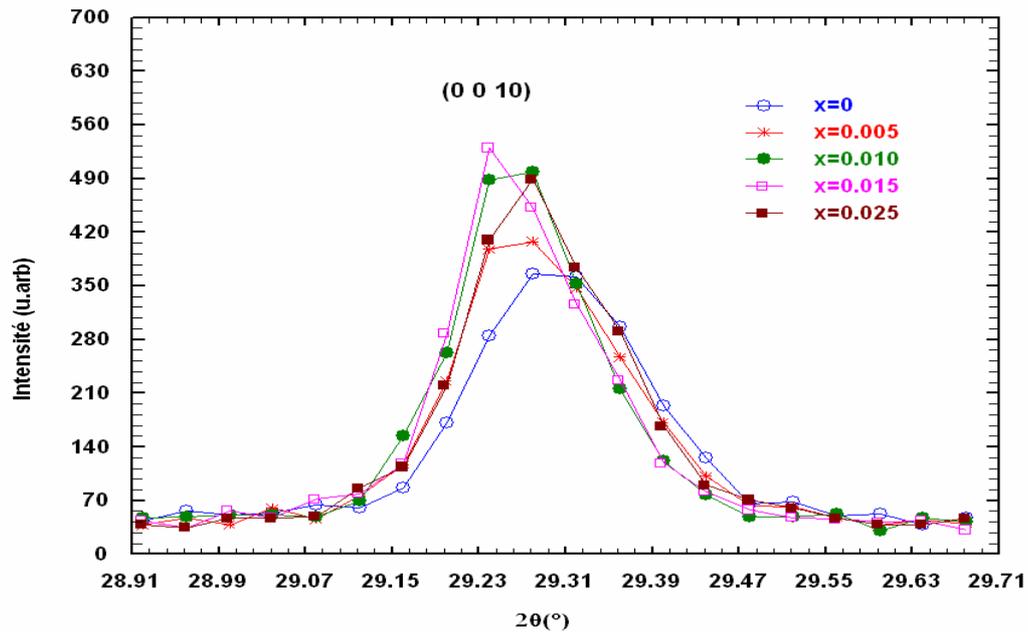


Fig.IV.13 Déplacement en fonction du taux  $x$  du Lanthane de la raie (0010).

### IV-3- Indexation des spectres de DRX

L'indexation des raies, des spectres de DRX des différents échantillons après frittage, a été faite grâce au logiciel DICVOL04. Pour obtenir une convergence rapide du calcul effectué par ce logiciel le volume, le système de la structure étudiée et les paramètres de la maille de départ sont introduits au début du calcul.

Le Tableaux IV.1 donne une idée des résultats obtenus par le logiciel DICVOL04, pour l'échantillon sans Lanthane ( $x = 0$ ).

```

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)
*****
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED:
=====
LOWER BOUND =      800.00 A**3      HIGHER BOUND =      900.00 A**3
      T E T R A G O N A L   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS:   A= 5.33221 C= 30.44371      VOLUME=      865.59
STANDARD DEVIATIONS:      0.00062      0.00595
REFINED ZERO-POINT SHIFT:-0.0756 deg. 2-theta

H   K   L     DOBS     DCAL     DOBS-DCAL   2TH.OBS   2TH.CAL   DIF.2TH.
0   0   8     3.79696   3.79335     0.00360    23.410    23.433   -0.023
1   1   3     3.52154   3.52396    -0.00242    25.270    25.252    0.018
1   1   5     3.19864   3.19707     0.00157    27.870    27.884   -0.014
0   0  10     3.03759   3.03671     0.00088    29.380    29.389   -0.009
1   1   7     2.84046   2.84221    -0.00175    31.470    31.450    0.020
2   0   0     2.66049   2.66029     0.00020    33.660    33.663   -0.003
0   0  12     2.53153   2.53173    -0.00021    35.430    35.427    0.003
2   0   8     2.17872   2.17973    -0.00101    41.410    41.390    0.020
2   0  10     2.00277   2.00253     0.00024    45.240    45.246   -0.006
2   2   0     1.88242   1.88245    -0.00003    48.310    48.309    0.001
1   1  15     1.78437   1.78465    -0.00028    51.150    51.141    0.009
3   0   7     1.64321   1.64326    -0.00005    55.910    55.908    0.002
3   1   5     1.62349   1.62304     0.00044    56.650    56.667   -0.017
3   1   7     1.57036   1.57032     0.00004    58.750    58.752   -0.002

* NUMBER OF LINES
. - LINES INPUT      =14
. - LINES INDEXED    =14
. - LINES CALCULATED =116
* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0000
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
      <Q> =0.8678E-04
      <DELTA (2-THETA)> =0.1029E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01
* FIGURES OF MERIT
      1.- M( 14) =      20.1
      2.- F( 14) =      11.7(0.0103, 116)

```

**Tableau IV.1** Résultats obtenus par DICVOL04 pour le spectre de DRX de l'échantillon  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Le tableau IV.2 représente les paramètres de mailles des différents échantillons de Bi(Pb,La)2212. L'introduction du Lanthane se traduit par une diminution des paramètres de mailles comparés à ceux de la phase sans Lanthane.

La figure IV-14 illustre le comportement des paramètres de maille avec le taux x de Lanthane. Les variations des paramètres de maille sont de l'ordre de quelques centièmes d'angströms. Le paramètre c diminue de manière continue alors que la diminution du paramètre a semble s'arrêter à partir de x = 0.015. Les variations des paramètres de maille relativement à ceux de la phase sans lanthane sont du même ordre de grandeur.

Taux de Lanthane (x)	a (Å)	c (Å)
0	5,332	30,444
0.005	5,337	30,425
0.010	5,323	30,381
0.015	5,314	30,364
0.025	5,314	30,344

Tableau IV.2 Paramètres de maille a et c des échantillons  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$

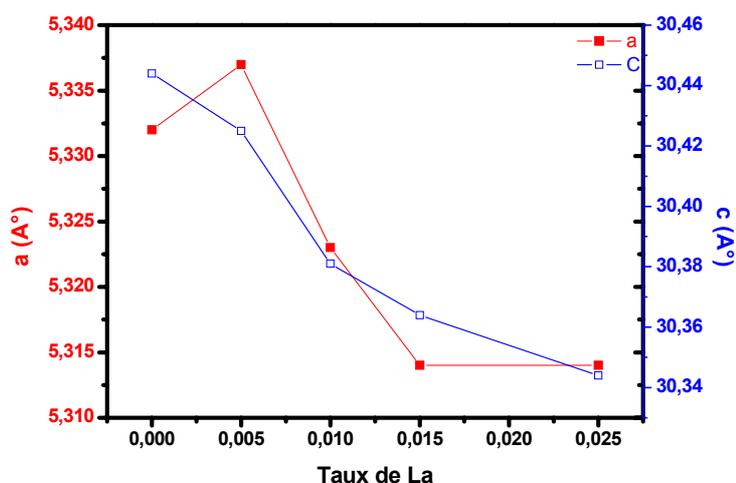


Fig. IV.14 Variation des paramètres de maille a et c en fonction du taux de lanthane



#### IV-4- Densité

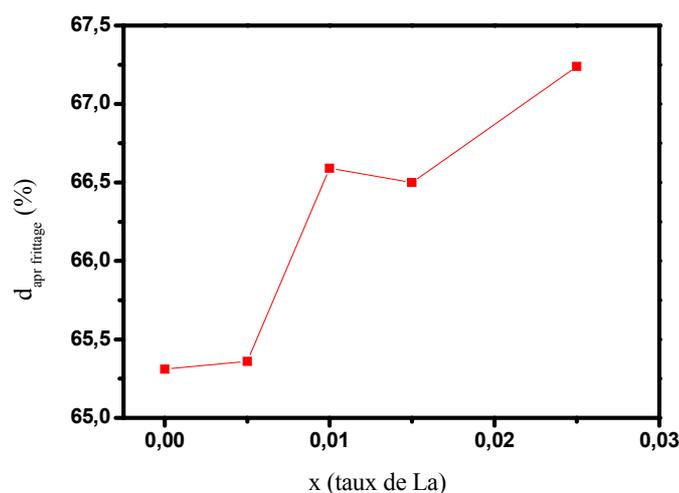
Les variations des dimensions et des formes des pores sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines. La porosité est déduite directement des valeurs de la densité mesurée expérimentalement.

Le tableau IV.3 représente, pour les différents échantillons de Bi(Pb, La)<sub>2212</sub> après frittage, les valeurs expérimentales de la densité exprimées en pourcentage de la densité théorique. Ces valeurs indiquent l'introduction du Lanthane se traduit par une densité toujours plus grande.

Taux de Lanthane (x)	d <sub>après frittage</sub> (%)
0	65.31
0.005	65.36
0.010	66.59
0.015	66.50
0.025	67.24

**Tableau. IV.3** Densité des échantillons de Bi<sub>1.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>

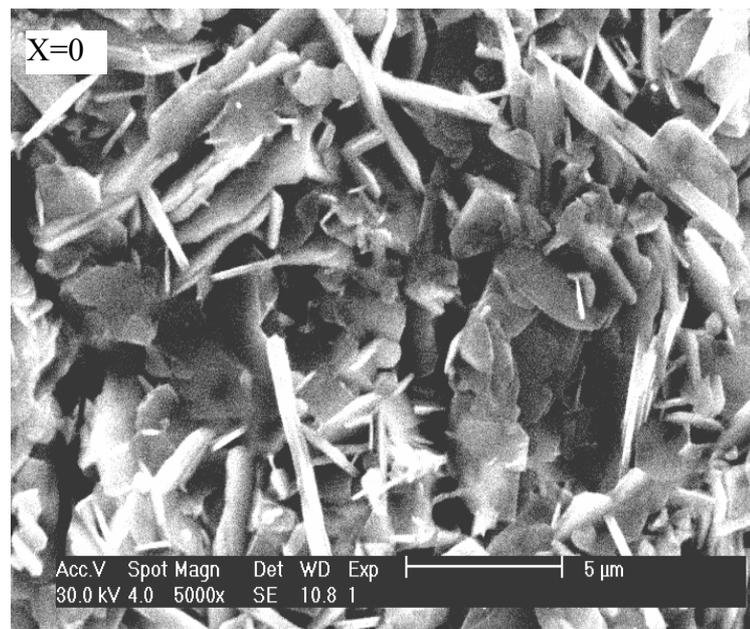
La figure IV.15 illustre, l'effet du taux x de Lanthane sur la densité après frittage. Cette dernière augmente avec x et il semble y avoir un effet de saturation pour les valeurs supérieures.



**Fig. IV.15** Variations, en fonction du taux x de Lanthane, de la densité après frittage des échantillons frittés à 840 °C pendant 50 h.

**IV-5- Observation au M.E.B**

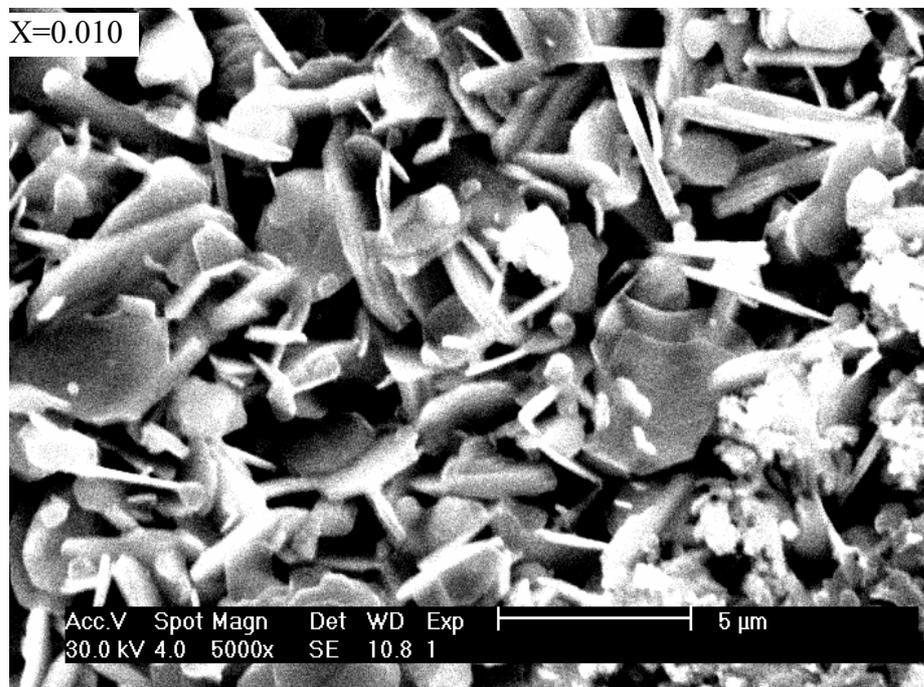
La figure IV.16 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, sans Lanthane ( $x=0$ ) où la structure lamellaire, caractéristique des supraconducteurs à haute température critique, peut être remarquée. Cette figure nous dévoile une matrice relativement poreuse avec quelques grains en forme aplatis de taille aux environs de  $5\mu\text{m}$ , et d'autres de forme allongé de taille supérieure à  $5\mu\text{m}$ . Quelques whiskers (grains en forme d'aiguille) de petite taille sont visibles. Quelques amas, de structure mal définie, indiquant la probable mauvaise décomposition de composés intermédiaires, sont présents avec quelques nodules blancs de petite taille. Les grains observés présentent une orientation aléatoire indiquant une faible texturation. La porosité apparente semble limitée.



**Fig.IV.16** Microphotographie au M.E.B de l'échantillon non dopé par le Lanthane ( $x = 0$ ).

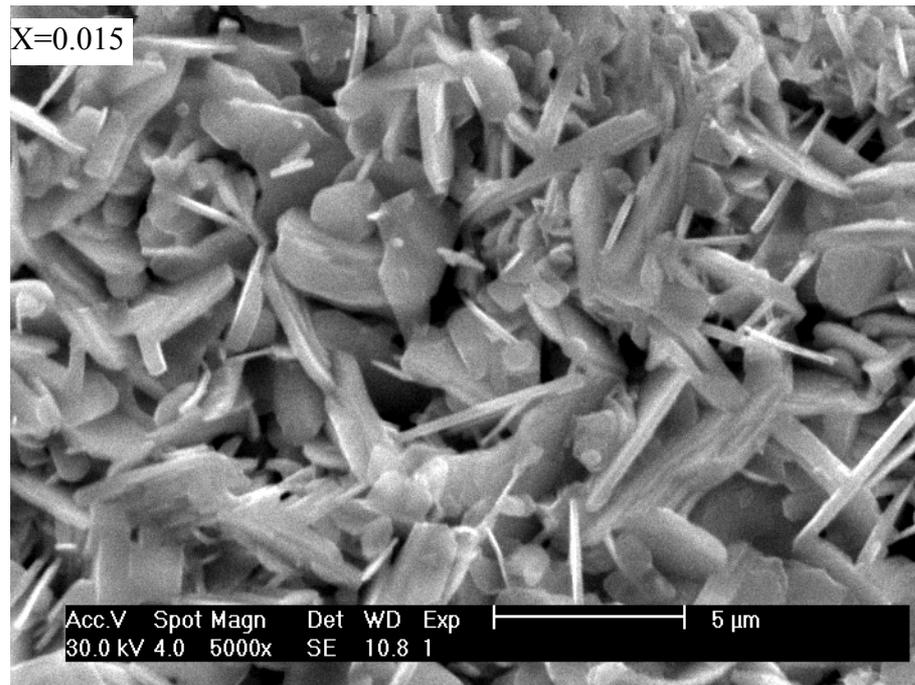
La figure IV.17 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux  $x$  de Lanthane de 0.010. La majorité des grains est de forme aplatie. La taille des grains a une distribution aléatoire avec quelques grains de taille supérieure ou égale à  $5\mu\text{m}$ . La porosité apparente est assez importante. Une grande porosité peut induire une mauvaise connexion des

grains. L'alignement des grains est aléatoire. Quelques whiskers sont présents avec des amas de structure mal définie et assez étendus.



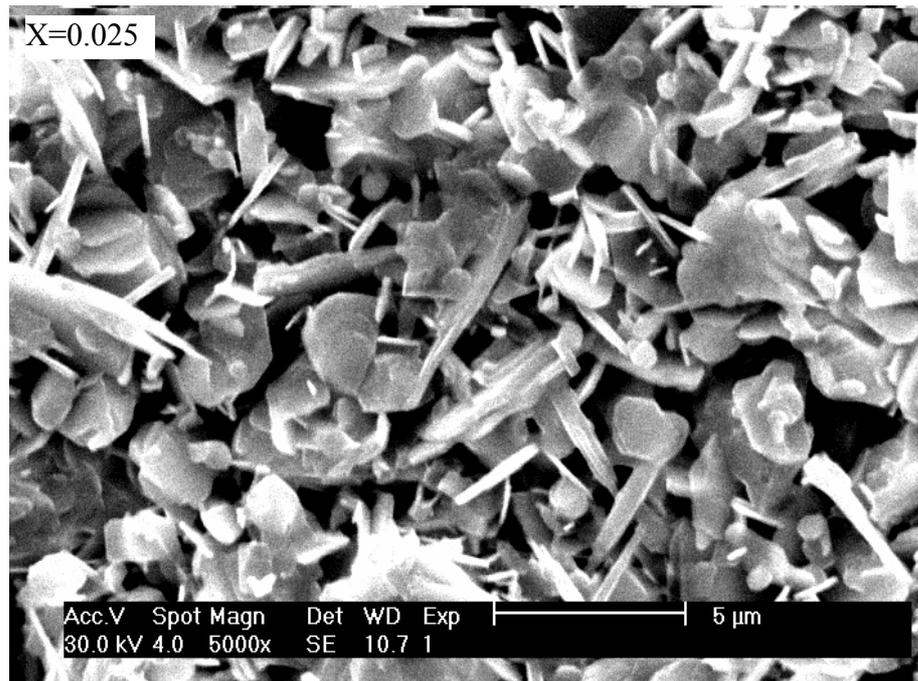
**Fig.IV.17** Microphotographie au M.E.B de l'échantillon dopé avec un taux x de Lanthane de 0.010.

La figure IV.18 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon, dopé avec un taux x de Lanthane de 0.015. La structure lamellaire, caractéristique des supraconducteurs à haute température critique, est visible. Les grains ont différentes formes plus ou moins allongées. Certains sont inclinés de façon à être confondus avec des whiskers qui sont présents mais avec des tailles beaucoup plus petite. La porosité apparente semble avoir diminué. L'orientation des grains est aléatoire et aucune direction préférentielle ne peut être déterminée. On remarque la disparition totale des amas à structure indéterminée et la diminution des petits nodules.



**Fig.IV.18** Microphotographie au M.E.B de l'échantillon dopé avec un taux x de Lanthane de 0.015.

La figure IV.19 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon dopé avec un taux x de Lanthane de 0.025. Les grains sont de forme aplatie, avec différentes géométries et une distribution aléatoire de leur taille. La taille moyenne des grains a légèrement diminué. La porosité semble être plus importante que celle de l'échantillon précédant. Quelques amas de structure mal définie peuvent être remarqués avec des whiskers de petite taille et en nombre plus réduit. Le nombre des petits nodules a beaucoup diminué.



**Fig.IV.19** Microphotographie au M.E.B de l' échantillon dopé par le Lanthane ( $x = 0.025$ ) fritté à 840 °C pendant 50 h.

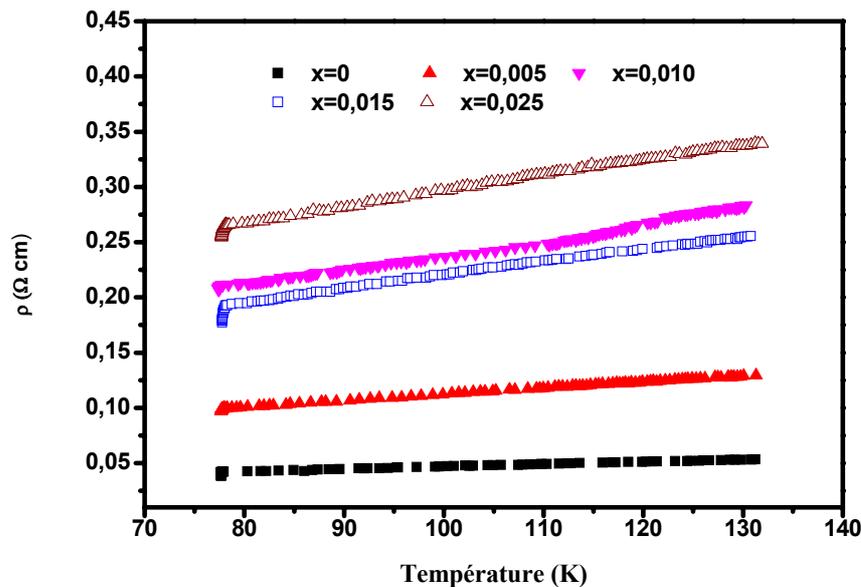
#### IV-6-Résistivité électrique

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. C'est la partie de la courbe comprise entre 300K et la température de début de transition  $T_C^{in}$ . Dans nos mesures, la température maximale utilisée est de 130 K. La température  $T_C^{in}$  donne une indication assez précise de la température  $T_C$  du matériau sans défauts. L'introduction du Lanthane a une influence sur deux paramètres : le niveau de dopage et la température de transition  $T_C$ .

La figure IV.20 montre les courbes de résistivité des différents échantillons. L'analyse des parties de ces courbes correspondant à l'état normal donne ce qui suit :

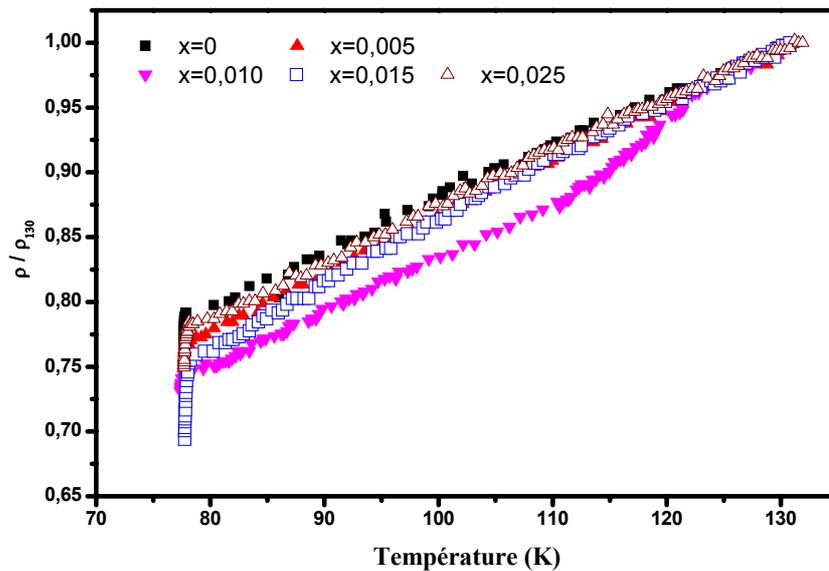
- L'introduction du Lanthane se traduit par une diminution du niveau de dopage ;
- L'échantillon sans Lanthane a un niveau de dopage supérieur à celui des autres échantillons contenant du Lanthane ;

- Le niveau de dopage diminue de façon quasi linéaire avec le taux  $x$  de Lanthane ;
- Les courbes de l'échantillon sans Lanthane et celles des échantillons ayant un taux  $x$  de Lanthane présentent une assez bonne linéarité, exceptée celle correspondant à  $x = 0.010$  qui présente un léger accident à 125 K ;
- Les pentes semblent augmenter avec le taux  $x$  de Lanthane.



**Fig.IV.20** Résistivités en fonction de la température des échantillons ayant un taux  $x$  de Lanthane égal à 0 (■), 0.005 (▲), 0.010 (▼), 0.015 (□) et 0.025 (△).

La portion de résistivité considérée correspond à l'ouverture du pseudo gap dans ces composés. La pente de cette portion donne une indication sur la manière dont le pseudo gap agit sur le dopage. Pour mettre en évidence cette action en fonction du taux  $x$  de Lanthane, nous avons représenté dans la figure IV.21 les résistivités relatives des différents échantillons. La résistivité de référence est celle à 130 K. Les courbes en question montrent que les pentes augmentent avec le taux  $x$  de Lanthane jusqu'à la valeur de  $x = 0.010$  pour ensuite diminuer. L'ouverture de pseudo gap se traduit par la génération de porteurs de charge, en l'occurrence des trous additionnels. Les courbes présentées montrent que cette génération additionnelle de trous, causée par le pseudo gap, augmente avec le taux  $x$  de Lanthane en passant par un minimum correspondant à  $x = 0.010$ . Il faut remarquer que ce minimum n'apparaît dans les courbes de résistivité absolue.



**Fig.IV.21** Résistivités relatives ( $\rho_{130}$  représente la résistivité à 130 K) en fonction de la température des échantillons ayant un taux  $x$  de Lanthane égal à 0 (■), 0,005 (▲), 0,010 (▼), 0,015 (□) et 0,025 (△).

La figure IV.22 représente la variation de la température de début de transition  $T_C^{\text{in}}$  en fonction du taux  $x$  de Lanthane. L'augmentation du taux de Lanthane mène à une augmentation quasiment linéaire de la température critique. La variation de la température de transition est souvent corrélée avec celle du dopage. Dans notre étude nous avons considéré deux types de dopage : le premier global correspondant à la partie normale de la résistivité absolue, le deuxième lié au pseudo gap et correspondant à la résistivité relative. La variation de la température de début de transition  $T_C^{\text{in}}$  semble corrélée avec le premier type de dopage, c'est-à-dire celui correspondant à la partie normale de la résistivité absolue. Une augmentation de la température de début de transition  $T_C^{\text{in}}$  lorsque le dopage diminue est une indication que le composé est sur dopé. C'est une situation qui est très courante dans les Bi2212 où le problème est d'éliminer l'oxygène en excès.

Les variations observées de  $T_C^{\text{in}}$  montrent que la substitution par un faible taux de Lanthane peut être une voie pour optimiser le dopage. La température de transition dépend aussi des paramètres structuraux des composés étudiés. Les mesures présentées montrent que la température de début de transition  $T_C^{\text{in}}$  augmente avec le taux  $x$  de Lanthane alors que le

paramètre de maille  $c$  diminue. La diminution du paramètre de maille  $c$  peut entraîner soit une augmentation du couplage des plans  $\text{CuO}_2$  par une diminution de leur distance, soit une augmentation du dopage de ces mêmes plans par un rapprochement des cations (en particulier ceux substitués par le Lanthane) les entourant. Nos mesures semblent confirmer que c'est plutôt la seconde hypothèse qui est favorisée. Des mesures physiques supplémentaires d'un autre type sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

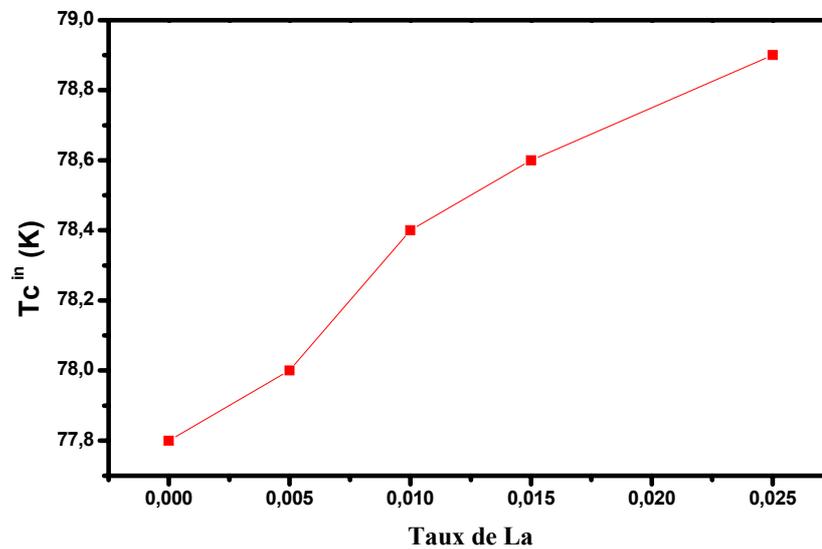


Fig.IV.22 Variation de  $T_C^{\text{in}}$  en fonction du taux  $x$  de Lanthane.



# Conclusion

Le travail exposé dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et de transport de composés de la famille  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  dopés au plomb et au Lanthane.

Nous avons consacré notre travail, d'une part, à la synthèse et la caractérisation de céramiques supraconductrices  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{8+d}$  ( $x = 0 \div 0.025$ ) et, d'autre part, à l'étude de l'effet de la substitution du La dans le site Ca, sur les propriétés physiques des différents échantillons obtenus. Les échantillons ont été élaborés à partir de poudres de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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  $800^\circ\text{C}$  et avec un temps de maintien de 30h pour les différents échantillons. De même pour le frittage, qui a été réalisé en utilisant une température de  $840^\circ\text{C}$  et un temps de maintien de 50h identique pour tous les échantillons. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), mesures de la densité et de la résistivité en fonction de la température.

Les résultats de DRX montrent l'obtention, après calcination, de la phase (Bi, Pb)2212, avec une fraction majoritaire, accompagnée des phases parasites Bi2201 et  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

Après frittage l'analyse par DRX montre ce qui suit :

-L'intensité des raies (115), (117) et (200) est supérieure par rapport à l'intensité des autres raies de la même phase, elle se traduit par une augmentation considérable au fur et à mesure que le taux x de Lanthane augmente.

-L'intensité des raies (008), (0010) et (0012) augmente lorsque x augmente tout en restant inférieure à celle des raies (115), (117) et (200).

-L'intensité des pics de la phase parasite Bi2201 diminue jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un seul pic à partir de  $x = 0.010$ .

Avec l'introduction du Lanthane, l'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  diminue pour ensuite augmenter pour  $x = 0.025$ . La position angulaire de ce pic reste constante.

Avec l'introduction du Lanthane, la densité des échantillons est supérieure à celle de l'échantillon non dopé au Lanthane. Lorsque le taux x de Lanthane augmente, la densité augmente.

Les micrographies au MEB mettent en évidence la structure lamellaire caractéristique des grains de (Bi, Pb)2212. L'orientation des grains est aléatoire et aucune direction préférentielle ne peut être déterminée, ainsi pour tous les échantillons la taille des grains a une distribution aléatoire, l'introduction du Lanthane semble agir sur l'intensité des pics qui augmente avec l'augmentation du taux de Lanthane.

Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent que :

- L'introduction du Lanthane se traduit par une diminution du niveau de dopage qui diminue de façon quasi linéaire avec le taux  $x$  de Lanthane ;
- Les mesures présentées montrent que la température de début de transition  $T_C^{in}$  augmente avec le taux  $x$  de Lanthane alors que le paramètre de maille  $c$  diminue.

Ces variations montrent que les échantillons sont sur dopés et que la substitution par un taux faible de Lanthane peut être la voie pour optimiser le dopage.

Ces résultats semblent aussi montrer que c'est le dopage des plans  $CuO_2$ , induit par un rapprochement des cations voisins, plutôt que la modification du couplage de ces mêmes plans qui est à l'origine de l'augmentation de  $T_C^{in}$ . Une analyse structurale plus poussée et des mesures physiques complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

# Références

- [1] Hiroshi Kamimura, Hideki Ushio, Shunichi Matsuno, Tsuyoshi Hamada, «Theory of Copper Oxide Superconductors», p.1, springer, 1 edition, (2005).
- [2] W.Meissner, R.Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [3] Ph.Mangin, «Supraconductivité : un condensât de physique», chapitre 2, p.1, Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).
- [4] N.Wiest-Million, J.Lemoine, E.Solt, «Les Matériaux Supraconducteurs», pp.3-5, Rapport d'Epistemologie, (2002).
- [5] Julien Bobroff, « Recherche, Spécialité Science Physique», Université Paris-Sud, Centre d'Orsay Habilitation, (2004).
- [6] J- L. Biarrotte, Ecole IN2P3 des Accélérateurs, Bénodet, 17 au 23 novembre 2002.
- [7] Ph. Mangin «Supraconductivité: un condensât de physique», chapitre1, p. 1 Ecole des mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2003).
- [8] Ruggiero, Steve T. et Davide A. Rudman, «Superconducting Devices», p.396, San Diego, Academic Press, (1990).
- [9] T. Reuss, «Thèse de Doctorat», Université Grenoble I-Joseph Fourier, (2000).
- [10] Marten Sjoström, phd, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).
- [11] Peroz. Cristopher, «Thèse de Doctorat», Université de Grenoble I-Joseph Fourier, (2003).
- [12] Stéphane Savard, «mémoire pour obtenir le grade de maître en Sciences», Université de Sherbrooke Québec, (2004).
- [13] V. Garnier, «Thèse de Doctorat», Université de Caen / Basse Normandie, (2001).
- [14] E. C. Morelli «Supraconductivité HTc et Flux magnétiques», p.9, Notice de Travaux Pratique Avancés, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1999).
- [15] Cécile Veauvy, «Thèse de Doctorat», Université de Grenoble I-Joseph Fourier, (2002).
- [16] T. Junquera, «Supraconductivité et cryogénie», Ecole Vide et Cryogénie Aussois, (2003).
- [17] A. David, N. Fabien, «La Supraconductivité», Département de Physique, Printemps des Sciences (2002).
- [18] A. Zimmers, «Thèse de Doctorat», Université Paris 6, (2004).
- [19] N.Ed Akaaboune, «Thèse de Doctorat», Université de Paris XI Orsay, (2002).
- [20] Stenuit Geoffrey, «Mémoire de DEA en physique», Université catholique de Louvain, Belgique, (1999).

- [21] BIN XU, «Mémoire de DEA en physique», Université de Floride, USA, (2004).
- [22] D. Buzon, «Thèse de Doctorat», Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (2002).
- [23] Dirk Geilenberg, «Doktors der Naturwissenschaften», Universität Dortmund, Allemagne,(2000).
- [24] A. S. Iliescu, «Thèse de Doctorat», Université Paris 6, (2005).
- [25] N. Bontemps, C. Simon, «supraconducteurs haute température critique: vingt après », Image de la Physique, p.98, Ed CNRS, (2005).
- [26] Emmanuel Guilemeau, «Thèse de Doctorat», Université de Caen / Basse Normandie, (2003).
- [27] H.Shaked, P.M.Keane, J.C.Rodriguez, F.F.Owen, R.L.Hitterman, et J.D.Jorgensen, «Crystal Structures of The High-Tc Superconducting Cooper-Oxides», Elsevier Science, (1994).
- [28] R. M. Hazen. «Crystal Structures of High-Temperature Superconductors»; In Donald M. Ginsberg, editor, Physical Properties of High-Temperature Superconductors II, pp. 121–198, Singapore, 1990. World Scientific.
- [29] Y. Gallais, «Thèse de Doctorat», Université Paris 6, (2003).
- [30] A. Mourachkine, «High-Temperature superconductivity in mechanism and Tunneling Measurements», p.36, Springer Ed, (2002).
- [31] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukotomi, T. Asano, Jpn. J. Appl Phys L **209**. 27 (1988).
- [32] J. W. Harris, Y. F. Yan, P. Matl, N. P. Ong, P. W. Anderson, T. Kimura et K. Kitazawa, Phys. Rev. Lett **75**,1391, (1995).
- [33] N.M. Plakida «Spectroscopy of high –Tc Superconductors», p.142, CRC edition, (2003).
- [34] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, Z. Phys. B **68** , (1987) 421.
- [35] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H.Greene, G.W. Hull, Y. LePage, Phys. Rev. B **38**, (1988) 8885
- [36] Bernd Sailer, «Doktors der Naturwissenschaften», der Eberhard-Karls-Universität, Allemagne, (2001).
- [37] Z. Konstantinovié, «Thèse de Doctorat», Université de Paris- Sud, 2000.
- [38] W. Guyard, «Rapport de pré thèse», Université Denis Diderot, Paris VII, 2005.
- [39] S. Ouazi, «Thèse de Doctorat», Université Paris -Sud, Octobre 2004

- [40] 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).
- [41] Asayama K. et al, Journal de Physique C **8**, 2125 (1988).
- [42] Chakravarty S., « High Temperature Superconductivity», Addison-Wesley, Reading, MA, p. 136 (1990).
- [43] Imada M., Fujimori A. et Tokura Y., Rev. of Mod. Phys. **70**, 1039 (1998)
- [44] Achkir D., Poirier M., Bonn D.A., Liang R. et Hardy W.N., Phys. Rev. B **48**, 13184 (1993).
- [45] A.F.Santander-Syro, «Thèse de Doctorat», Université Paris VI, (2002).
- [46]H. Maeda, K. Togano, «Bismuth-based High-Temperature Superconductors», p.20, CRC edition (1996).
- [47] R. P. Aloysius,P. Guruswamy and U. Syamaprasad, Supercond. Sci.Technol, **18** L23–L28, (2005).
- [48] J.Fujikami, R.Yoshizaki, M. Akamatsu, T. Ishigaki, H. Asano, Physica C 174, (1991) 359.
- [49] R. Yoshizaki , J. Fujikami, T. Ishigaki, H. Asano, Physica C 171 (1990) 315.
- [50] F. Jordan, O. Pena, et E. Laxmi-Narsaiah, J. Phys. ill France, **4**, pp. 2235-2247(1994).
- [51] T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichichara, F. Sakai and Y. Iye Jpn. J. Appl. Phys. **28** L12, (1989).
- [52] H. Salamati, Jpn. J. Appl. Phys **40**, 6344, (2001).
- [53] H.Maeda, K. Togano, «Bismuth-based High-Temperature Superconductors», pp.107-120, CRC edition (1996).
- [54] N.M.Plakida «Spectroscopy of High-Tc Superconductors», p.142, CRC edition (2003).
- [55] Mark. Rubinstein, D. J. Gillespie, John E. Snyder, Terry M. Tritt, Phys Rev B, **56**, 9, (1997).
- [56] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asono, Jpn.J.Appl.Phys, 27 (1988) L209.
- [57] K. Kocabas, Tr. J. of Physics, **22**, pp.437-440, (1998).
- [58] H.Maeda, K. Togano, «Bismuth-based High-Temperature Superconductors», p.19, CRC edition (1996).
- [59] A.G.Mamalis, D.E.Maolakos, A. Szalay, G.Pantazopoulos, «Processing of high Temperature Superconductors at High Strain Rates», p.26, CRC edition, (2000).
- [60] H.Maeda, K. Togano, «Bismuth-based High-Temperature Superconductors», p.3, CRC edition (1996).
- [61] K. Schulse, P. Majewski, B. Hittich and G. Petzow, Z. Metllkunde, 81, 836 (1990).

- [62] P. Strobel, T. Fournier, J. Less-Common Met. **164 – 165** (1990) 519
- [63] P. Majewski, J. Mater. Res, Vol. 15, No. 4, Apr (2000).
- [64] N.Khare, «Handbook of high-temperature superconductor electronics», p.9, CRC edition, (2003).
- [65] J.ohn J.Mcketta, «Encyclopedia of chemical processing and design», p.1, Dekker edition, (1979).
- [66] G.Gizeron, «Le frittage sous son aspect physico-chimique», parus dans "Extrait de l'industrie céramique", (1973).
- [67]D.C.Gian Coli, «Physique générale- onde optique et physique moderne», chapitre 6, p.170, Ed De Boeck, (1993).
- [68] P.W.Atkins, «Element de chimie physique», p.400, Ed De Boeck, (1998).
- [69] P.E.Werner, L.Ericsson, M.Westdahl, J. App. Cryst.**15**, 542-545 (1988) cité dans J.Pannetier, « Diffraction par les matériaux poly cristallins », pp.79-80, Ed- CNRS, France (1990).
- [70] Ali Boultif and Daniel Louër, J. Appl. Cryst **37**, 724–731, (2004).
- [71]Douglas A.Skoog, F.James Holler, Timothy A.Nieman, «Principe d'analyse instrumentale», pp.549-550, Ed De Boeck, (2003).
- [72]L.E.Depero, L.Sanga letti, B.Allieri and E.Bontempi, Solide state communication 110, pp.387-392, (1999).
- [73] J.P.Baillon et J.M.Dortot, «Des matériaux», p.408, Ed Presse Internationale Polytechnique, Suisse (2000).

## Effet du dopage par le lanthane sur les propriétés structurales et de transport des

### composés $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$

## Résumé

Dans le présent travail, nous avons élaboré et caractérisé des composés supraconducteurs  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi (Pb, La) 2212), avec  $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$  et  $0.025$ , dans le but d'étudier l'effet du remplacement de Ca par La 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/Ca/La/Cu correspondant à  $1.4/0.6/2/1-x/x/2$ , 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 Bi(Pb, La)2212 accompagnée de la phase Bi2201, avec une fraction différente suivant le taux  $x$  de La, et de la phase intermédiaire  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Le frittage a été effectué à une température de  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Les spectres de DRX, effectués après le frittage, montrent l'obtention de la phase Bi(Pb, La)2212 accompagnée des phases Bi2201 et  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . La phase Bi2201 diminue, avec l'augmentation du taux  $x$  de Lanthane.

L'augmentation du taux de Lanthane conduit à l'augmentation de la densité du matériau, dans la majorité des cas. Les micrographies au MEB montrent la structure lamellaire caractéristique des composés supraconducteurs à haute température critique. La taille des grains ne semble pas être très influencée par le taux de Lanthane. Par contre la porosité semble diminuer avec le taux de Lanthane.

Les mesures de résistivité en fonction de la température confirment le caractère supraconducteur des échantillons préparés. L'effet du Lanthane se traduit par une augmentation quasi linéaire de la température de début de transition  $T_C^{\text{in}}$  alors que le paramètre de maille  $c$  diminue. Les parties des courbes de résistivité correspondant à l'état normal montrent une influence du Lanthane sur le niveau de dopage qui diminue aussi de façon quasi linéaire. Ces variations montrent que les échantillons sont sur dopés et que la substitution par un faible taux de Lanthane peut être une voie pour optimiser le niveau de dopage.

Ces résultats semblent montrer aussi que c'est le dopage des plans  $\text{CuO}_2$ , induit par un rapprochement des cations voisins, plutôt que la modification du couplage de ces mêmes plans qui est à l'origine de l'augmentation de  $T_C^{\text{in}}$ .

## ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير عينات من اجل دراسة خصائص البنية البلورية و النقل الفائق للمركبات الفائقة الناقلية  $(Bi(Pb,La)2212)$   $Bi_{1.4}Pb_{0.6}Sr_2Ca_{1-x}La_xCu_2O_{8+\delta}$  مع  $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.025$  و هذا من اجل دراسة تأثير مفعول إبدال ذرات Ca بذرات La على الخصائص البنيوية و فوق الناقلية. العينات تم تحضيرها انطلاقا من الأكاسيد و الكربونات الأولية ذات نقاوة عالية تقدر بحوالي 90% عن طريق خاصية التفاعل في الحالة الصلبة. التركيب المتوازن وفق النسب  $Bi/Pb/Sr/Ca/La/Cu$  الموافقة:  $1.4/0.6/2/1-x/x/2$

منحنيات الانعراج الأشعة السينية بعد الكلسنة كلها تبين وجود الطور  $Bi(Pb,La)2212$  والطور الوسيط  $Ca_2PbO_4$  و  $Bi2201$  عملية التليد تمت في درجتي حرارة  $840^\circ C$ . منحنيات الانعراج الأشعة السينية تبين وجود الطور  $Bi(Pb,La)2212$  مع الأطوار الوسيطة  $Bi2201$  و  $Ca_2PbO_4$ . الطور  $Bi2201$  ينخفض مع إرتفاع نسبة La.

الزيادة في نسبة La تؤدي إلى الزيادة في نسبة كثافة المادة. في أعظم الحالات, مكنت المشاهدة بالمجهر الالكتروني الماسح من ملاحظة البنية الطبقيّة التي تتميز بها المركبات فوق الناقلية ذات درجة حرارة عالية. لم تتأثر أبعاد الحبيبات بزيادة نسبة اللنتانوم على عكس الفراغات التي تناقصت بزيادة نسبة اللنتانوم. تؤكد نتائج قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلية الفائقة للعينات المحضرة, مفعول La يؤدي إلى زيادة  $T_C^{in}$  بينما ثابت الشبكة c ينقص إن أجزاء منحنيات الناقلية الفائقة في الحالة العادية تبين تأثير نسبة اللنتانوم على مستوى التطعيم.



**Effect of doping with lanthanum in Structural and Transport Properties of**  
**Bi<sub>1.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>.**

## **Abstract**

In the present work, we have prepared and characterized superconductive compounds Bi<sub>1.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> (Bi (Pb, La)2212), with  $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$  and  $0.025$ , in order to study the effect of replacement of Ca by La on structural and superconductive properties. The samples have been prepared from powders of carbonates and primary oxides having purity over 99% with the solid state method reaction. Balanced compositions according to the proportions Bi/Pb/Sr/Ca/La/Cu corresponding to  $1.4/0.6/2/1-x/x/2$  have been used. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), measurements of density and resistivity versus temperature.

After calcination, the XRD spectra show the obtaining of the Bi(Pb, La)2212 phase together with the Bi2201 phase, with a fraction depending on the rate  $x$  of La, and an intermediate phase Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>. The sintering has been made at a temperature of 840 °C. The XRD patterns made after sintering show the obtaining of the Bi(Pb, La)2212 phase accompanied by the Bi2201 and Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> phases. The Bi2201 phase decreases with increasing the rate  $x$  of La.

Increasing the rate of La leads to an increase of the density of the material. SEM Micrographics show the characteristic lamellar structure of high critical temperature superconductors. The size of the grains seems to do not be very influenced by the rate  $x$  of Lanthanum. On the other hand, the porosity seems to decrease with Lanthanum.

Measurements of resistivity versus to the temperature confirm the superconductive character of the prepared samples. The effect of Lanthanum results in a quasi linear increase in the onset transition temperature  $T_C^{in}$  meanwhile the  $c$  axis lattice parameter decreases. The parts of the resistivity curves corresponding to the normal state show an influence of La on the doping level which decreases in a quasi linear way. These variations show that the samples are over doped and that the substitution by a low rate of Lanthanum may be a way to optimize the doping level.

These results seems to show also that it is the doping of the CuO<sub>2</sub> planes, induced by a nearing of the neighbor cations, than a changing of the coupling of these planes, which leads to an increase of  $T_C^{in}$ .

---

**Key words: BSCCO system, (Bi, Pb)2212 phase, Pb and La Substitution, HTSC.**