

**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 Physique**

**Spécialité : Cristallographie**

**THÈME**

**Propriétés Structurales et de Transport de Composés de la Famille**

**$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  dopés au plomb et au Zinc.**

Par : *M<sup>elle</sup>* **Faiza BOUAÏCHA**

*devant le Jury :*

<b>Président :</b>	<b>R. HALIMI</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>A.HARABI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Constantine</b>
	<b>Z .OUILI</b>	<b>M.C.</b>	<b>Univ. Constantine</b>

Soutenu le : 28 /05 /2005

*A mes très chers parents*

*A mes sœurs et mes frères,*

*A mon neveu Ammar*

*A toutes mes amies.*

*Faiza*

# Remerciements

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

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

Je remercie vivement Monsieur *A. Harabi*, 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 honoré en acceptant de participer au jury.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur *A. Harabi* et Monsieur *S. Achour* Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri pour m'avoir permis de réaliser les mesures des poids au laboratoire de Céramique. Mes remerciements vont également à Monsieur *A. Boultif*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri et Monsieur *A. Bouabellou*, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté.

Mes remerciements vont également à Messieurs : *C. Taieg, A. Mosbah, O. Bourbia, N. Karboua, J. Belamri, F. Khalfallah, F. Belaïd* pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant ce travail.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous ceux qui n'ont cessé de prodiguer encouragements et soutien moral pendant toute les périodes de l'élaboration de ce travail : *A. Milli, S. Benmaïza, N. Boudernessa, R. Cheribi, S. Ghanemi, H. Boudliou, O. Benzaoui*, et Monsieur *M. Bouguejel*.

## *Remerciements*

---

Je remercie également mes collègues du Laboratoires des Couches Minces et Interfaces : *N. Bossouf, N. Bouhdjar, M. Hamel, N. Bouhssira, S. Abed, A. Bouriyou, F. Benmaamar* et surtout *S. Chamekh* ; du Laboratoire des Céramiques : *S. Zouai, F. Guerfa, S. Chahelate, H. Saheraoui, H. Bensmira* ; du Laboratoire de Cristallographe : *A. Benseouissi, M. Ayadi, L. Boumaza* et du Laboratoire de Transformations de Phases : *L. Amieur, A. Azizi, R. Amira, I. Khadraoui, N. Benyahia* pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant ce travail.

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

# SOMMAIRE

Introduction générale ..... 1

## **Chapitre I : Introduction Générale sur les Supraconducteurs**

I-1- Introduction ..... 4

I-2- Histoire de la Supraconductivité ..... 4

I-3- Caractéristiques des supraconducteurs ..... 5

    I-3-1- La Température Critique ( $T_c$ )..... 6

    I-3-2- Effet Meissner et Ochsensfeld ou «Diamagnétisme Parfait» et Champ Critique... 7

    I-3-3- Le Courant Critique ..... 9

    I-3-4- Longueurs Caractéristiques..... 9

        I-3-4-1- Profondeur de pénétration ..... 9

        I-3-4-2- Longueur de cohérence ..... 11

I-4- Les Différents Types de Supraconducteurs ..... 12

    I-4-1- Supraconducteurs de type I..... 12

    I-4-2- Supraconducteurs de type II..... 13

I-5- Les modèles théoriques..... 15

    I-5-1- Théories phénoménologiques..... 15

        I-5-1-1- Théories de F. et H. London ..... 15

        I-5-1-2- Théorie de Ginzburg –Landau ..... 16

        I-5-1-3- Théorie d’Abrikosov ..... 17

        I-5-1-4- Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS)..... 18

I-6- Les vortex ..... 21

    I-6-1- Description des vortex ..... 21

    I-6-2- Mouvement des vortex..... 25

## **Chapitre II : Structure Cristallographique et Effet du Dopage**

II-1- Spécificités des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC).....30

    II-1-1- Structure ..... 30

    II-1-2- Anisotropie..... 32

II-2- Structure Cristalline des cuprates à base de bismuth..... 32

II-3-Propriétés électroniques générales des cuprates .....	35
II-3-1- Les plans $\text{CuO}_2$ .....	35
II-3-2- Plans $\text{CuO}_2$ non dopés .....	37
II-3-3- Dopage des plans $\text{CuO}_2$ et diagramme de phase.....	37
II-3-3-1-Région antiferromagnétique .....	40
II-3-3-2-Région supraconductrice .....	41
II-4-Effet des substitutions.....	42
II-4-1-Introduction .....	42
II-4-2-Substitution dans les plans $\text{CuO}_2$ .....	42
II-4-3-Substitution dans les autres sites .....	43
II-4-4-Substitution dans la phase $\text{Bi2212}$ .....	44
II-4-4-1-Substitution dans le site Bi .....	44
II-4-4-2-Substitution dans le site Sr .....	44
II-4-4-3-Substitution dans le site Ca.....	45
II-4-4-4-Substitution dans le site Cu .....	47
II-4-5-Substitution dans la phase $\text{Bi(Pb)2212}$ .....	48
II-4-5-1-Introduction .....	48
II-4-5-2-Substitution dans le site Ca.....	48
II-4-5-3-Substitution dans le site Cu .....	49

**Chapitre III : Elaboration de la phase  $\text{Bi(Pb,Zn)2212}$  et Technique de caractérisation**

III-1-Introduction.....	50
III-2-Diagramme de phase du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O .....	50
III-3-Synthèse de nos échantillons .....	53
III-3-1- Préparation des mélanges.....	53
III-3-2- Broyage .....	53
III-3-3 Mise en forme.....	54
III-3-4- Calcination .....	55
III-3-5- Frittage .....	55
III-3-5-1-Généralités.....	55
III-3-5-2-Types de frittage .....	56
III-3-5-3- Procédés de frittage.....	57
III-3-5-3-1-Frittage naturels .....	57

III-3-5-3-2-Frittage sous charge ou pressage à chaud (HP=hot pressing).....	57
III-3-5-3-3-Pressage isostatique à chaud (HIP=hot isostatic pressing).....	57
III-3-5-3-4- Conditions de frittage de nos échantillons .....	58
III-6-Techniques de caractérisation.....	61
III-6-1- Diffraction des rayons X.....	61
III-6-1-1-Introduction.....	61
III-6-1-2-Description du diffractomètre.....	63
III-6-1-3-Caractéristiques techniques et réglages utilisés .....	63
III-6-1-4- Analyse des spectres de DRX.....	64
III-6-1-4-1-Traitement des données.....	64
III-6-1-4-2-Méthode dichotomique de Louër (DICVOL04).....	65
III-6-2- Microscopie électronique à balayage .....	66
III-6-2-1-Introduction.....	66
III-6-2-2-Principe de fonctionnement.....	67
III-6-2-3-Description du M.E.B utilisé.....	68
III-6-3- Mesure de la densité	69
III-6-4- Mesure de la résistivité.....	69
III-6-4-1-Préparation des échantillons.....	69
III-6-4-2- Principes et conditions de la mesure.....	70

**Chapitre IV : Résultats et Discussions**

IV-1-Introduction .....	72
IV-2-Analyse par rayon X (DRX).....	72
IV-2-1- Calcination.....	72
IV-2-2-Frittage .....	75
IV-2-2-1-Température de 835°C .....	75
IV-2-2-2- température de 840°C .....	82
IV-2-3- Indexation des spectres de DRX .....	89

## *Sommaire*

---

IV-3-Densité .....	94
IV-4- Observations au MEB .....	96
IV-5- Résistivité électrique .....	103
Conclusion générale .....	107
Référence .....	109

# *Introduction Générale*

# Introduction Générale

L'histoire de la supraconductivité, débutée à Leiden en Hollande, est l'une des aventures les plus passionnantes et les plus extraordinaires de la physique. Depuis 1908 (le 10 juillet) le groupe de Heike Kamerlingh Onnes sait liquéfier l'hélium et atteindre des températures aussi basses que 4.2 K ou même 1 K [1]. En effet tout corps plongé dans l'hélium liquide verra sa température s'abaisser jusque très près du zéro absolu, à 4.2 degrés Kelvin (-269°C). Un de ses élèves à qui il avait proposé de mesurer la résistance électrique de métaux simples jusqu'à basse température, fut le premier à observer le phénomène.

Kamerlingh Onnes refit la mesure et vérifia que la résistance de mercure devient nulle lorsque la température atteint celle de liquéfaction de l'hélium. Il étudia le phénomène en faisant varier la température et constata que le mercure voyait sa résistance chuter brutalement à zéro lorsque la température passe précisément de 4.25 à 4.15 K. Kamerlingh Onnes pensa tout d'abord que le phénomène était la caractéristique normale des métaux à basse température. Par la suite, on observa que les métaux gardaient en général une résistance finie jusqu'au zéro absolu et que la disparition de toute résistance constituait non pas la règle mais plutôt l'exception. Très vite la supraconductivité apparut comme un phénomène en tous points remarquable [2].

Depuis 1911, des propriétés supraconductrices ont été découvertes sur plusieurs autres matériaux, chacun ayant sa propre température critique. L'élément simple ayant la température critique la plus élevée est le niobium, qui passe à l'état supraconducteur à 9,26 K. Avant 1986, le  $Nb_3Ge$  était reconnu comme étant le matériau supraconducteur avec la plus haute  $T_c$ , soit 23,3 K [3].

Un grand événement marquant la compréhension du comportement de la matière aux températures froides extrêmes est arrivé en 1933. W. Meissner et R. Ochsenfeld observent qu'un supraconducteur n'est pas seulement un bon conducteur mais possède aussi un diamagnétisme parfait. Ce phénomène fut ensuite appelé effet Meissner [4]. Il existe chez tous les types de supraconducteurs. Le matériau dans son état supraconducteur repousse tous les champs magnétiques.

En 1933, Landau avait fait une première tentative avortée d'application de sa théorie des transitions de phase à la supraconductivité. Il avait utilisé comme « paramètre d'ordre » la densité de super courant électrique, ce qui n'était pas le bon choix.

En 1950 Ginzburg et Landau proposèrent une extension de la théorie de London qui prenait en compte la possibilité pour la densité de superfluide de varier dans l'espace. Ils exprimèrent leur théorie à l'aide d'une fonction d'onde effective..... Ginzburg et Landau traitèrent cette fonction d'onde comme un paramètre d'ordre qui est déterminé en chaque point de l'espace par la minimisation de la fonction exprimant l'énergie libre du système [5]. La première compréhension théorique largement acceptée de supraconductivité a été avancée en 1957 par des physiciens américains John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer. Leur théorie de la supraconductivité est devenue connue comme théorie BCS (tiré de la première lettre du nom de famille de chaque auteur) et leur a valu un prix Nobel en 1972. Mathématique et complexe, la théorie BCS explique la supraconductivité aux températures proches du zéro absolu pour des éléments et des alliages simples. Cependant, aux températures plus élevées et avec des matériaux supraconducteurs différents, la théorie BCS est par la suite devenue inadéquate dans l'explication complète du phénomène de la supraconductivité. Un autre avancement théorique significatif est arrivé en 1962 où Brian D. Josephson, un étudiant de troisième cycle à l'Université de Cambridge, a prévu que le courant électrique passerait entre deux matériaux supraconducteurs même quand ils sont séparés par un élément non supraconducteur ou un isolant. Sa prédiction fut confirmée plus tard et lui permit de gagner une part du Prix Nobel de Physique en 1973. On connaît aujourd'hui ce phénomène comme celui de l'effet Josephson et il est appliqué à des dispositifs électroniques comme le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device), un instrument capable de détecter les champs magnétiques les plus faibles [6].

La découverte en 1986 des céramiques de types perovskite, supraconductrices à des températures de 100K et plus, a marqué un tournant décisif dans la course aux températures élevées. On connaît actuellement deux types de céramiques supraconductrices: celles qui renferment des terres rares dont la plus connue et la plus étudiée est l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (yttrium-baryum-cuivre-oxygène, abrégé parfois YBaCuO ou YBCO ou encore Y123;  $T_c = 93\text{K}$ ); et celles qui ne contiennent pas de terres rares dont les plus prometteuses sont à base de bismuth:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (le composé étudié dans cette thèse; abrégé Bi2212;  $T_c = 89\text{ K}$ ) et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (abrégé Bi2223;  $T_c = 112\text{ K}$ ). Dans tous les cas on retrouve la combinaison cuivre oxygène qui paraît bien déterminante pour la supraconductivité [7].

Le supraconducteur  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ , préparé par Sheng et Hermann, a une  $T_c$  de 125K. Actuellement, la phase Hg1223, de la famille des supraconducteurs  $HgBa_2Ca_{n-1}O_{2n+2+d}$ , ( $n = 1 \div 6$ ) découverte par Antipov Putilin et al, a la  $T_c$  la plus élevée : 135 k [8].

La substitution dans la phase Bi2212 a été étudiée par beaucoup d'auteurs. La substitution de Pb par Bi donne une stabilité à la phase Bi2223 et influe aussi sur les propriétés physiques et microstructurales de la phase. Cette substitution rend plus facile l'élaboration du composé Bi2223. D'autres études se sont intéressées à la substitution par des éléments de terres rares ou à l'incorporation d'impuretés magnétiques ou non magnétiques dans les différents sites des atomes du composé.

Le travail, présenté dans ce mémoire, est consacré à l'étude de la substitution par le zinc (Zn, impureté non magnétique) sur le site cuivre (Cu) de la phase Bi(Pb)2212 et de son effet sur les propriétés structurales et supraconductrices.

Le mémoire comporte quatre chapitres.

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

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des spécificités des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC), à la structure cristalline des cuprates à base de bismuth et à l'effet des substitutions dans les plans  $CuO_2$  des phases Bi2212 et Bi(Pb)2212.

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

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

*Chapitre I*

*Introduction Générale sur  
Les Supraconducteurs*

## I-1- Introduction

La supraconductivité est un phénomène qui a lieu à des températures très basses où certains matériaux, dont beaucoup de métaux, perdent toute résistance électrique. Un courant électrique continu peut alors circuler à travers ce matériau sans aucune dissipation d'énergie. On dit qu'il y a transition de l'état normal (dissipatif) à l'état supraconducteur (non dissipatif).

La température de transition à l'état supraconducteur dépend de la nature du matériau [9].

## I-2- Histoire de la Supraconductivité

La découverte, en 1911, de la supraconductivité est due au hollandais **Kammerling Onnes**. Il étudiait à cette époque le comportement électrique de métaux très purs à basse température. Ayant réussi, peu auparavant, à liquéfier l'hélium (le gaz inerte dont le point d'ébullition est le plus bas, soit 4,21K à pression ambiante), il avait accès à des températures encore jamais atteintes.

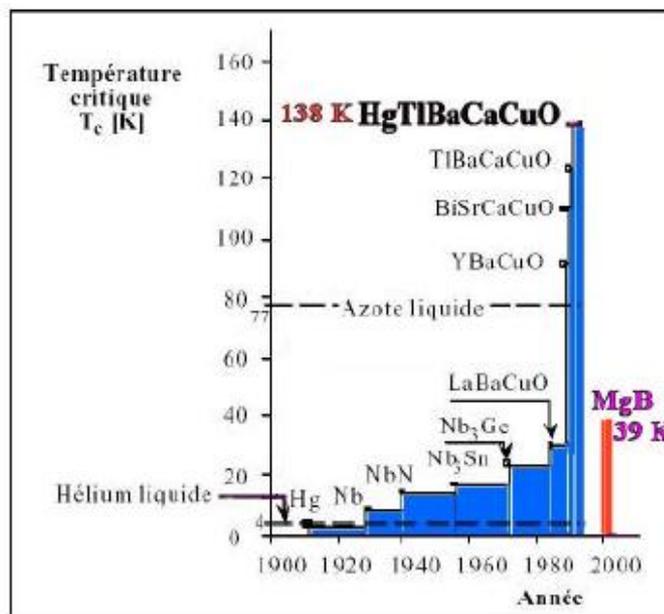
On savait déjà que, de façon générale, la résistivité des métaux diminue linéairement avec la température jusqu'à un certain point. Au dessous de ce point, elle reste généralement constante malgré un abaissement supplémentaire de la température. C'est la résistivité résiduelle due aux impuretés présentes dans le métal ( le cuivre, par exemple, même très pur, garde toujours quelques défauts dans sa structure cristalline). **Onnes** choisit donc d'étudier le mercure, ce métal pouvant atteindre un niveau de pureté très poussé. Le résultat de la mesure était complètement inattendu: au dessous de 4,15K, la résistivité tombait abruptement à zéro [10].

La supraconductivité a été mise, ensuite, en évidence sur un certain nombre de métaux, comme l'aluminium, puis sur des alliages à des températures toujours basses ( $T_c$  égale à 17,9K pour  $Nb_3Sn$  et 23,2K pour  $Nb_3Ge$ ) [11].

Une autre classe importante de matériaux, beaucoup plus récente, est celle des supraconducteurs dits à haute température critique (SHTC). Découverts en 1986, ces matériaux ont pour point commun une structure cristalline comprenant un ou plusieurs plans d'oxyde de cuivre d'où leur nom de cuprates. Ces plans sont séparés par des couches d'éléments lourds tels que l'yttrium et le baryum ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), le bismuth, le strontium et le calcium ( $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ ), etc. La température critique de ces composés peut dépasser 130K. Le plus étudié d'entre eux, l' $YBaCuO$ , a une température critique d'environ 90K ( cette valeur est valable pour un dopage optimum en oxygène, elle se dégrade lorsque le dopage diminue). Ces supraconducteurs, bien qu'encore peu utilisés industriellement, sont très prometteurs et sont l'objet de la grande majorité des

efforts de recherche en supraconductivité. On peut encore mentionner l'existence de matériaux organiques soit à base de molécules complexes, comme le bis(ethylenedithia)tetrathiafulvalene, abrégé BEDT-TTF, soit à base de fullerènes, comme le  $K_3C_{60}$ , et des oxydes ne contenant pas de cuivre comme le  $BaPb_{1-\delta}Bi_2O_3$ . Ces différents matériaux n'ont jusqu'à le jour pas permis de dépasser des températures critiques de l'ordre d'une trentaine de Kelvin[10]

La figure I.1 [12] montre l'évolution de la température critique des supraconducteurs découverts depuis 1911.



**Fig. I.1.** Evolution de la température critique des supraconducteurs depuis 1911[12].

### I-3- Caractéristiques des supraconducteurs.

En plus de la  $T_c$ , un matériau supraconducteur est caractérisé par deux autres paramètres, à savoir le champ magnétique critique  $B_c$  et la densité de courant critique  $J_c$ . Les valeurs de ces paramètres déterminent la limite au-delà de laquelle le matériau passe de l'état supraconducteur à celui de résistif [13]. Les trois grandeurs définissent un « volume critique » [14] au delà duquel le composé perd ses propriétés supraconductrices (Fig. I.2).

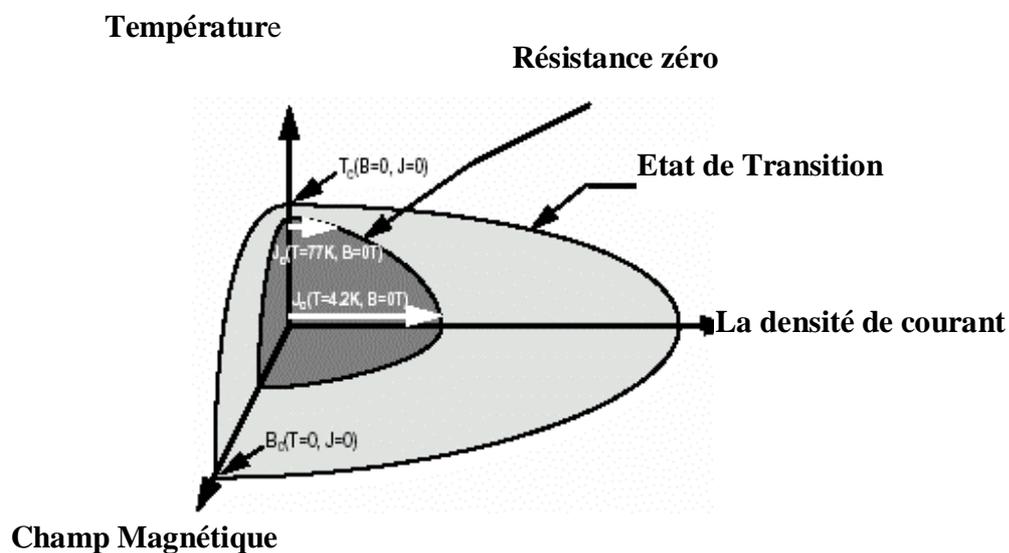
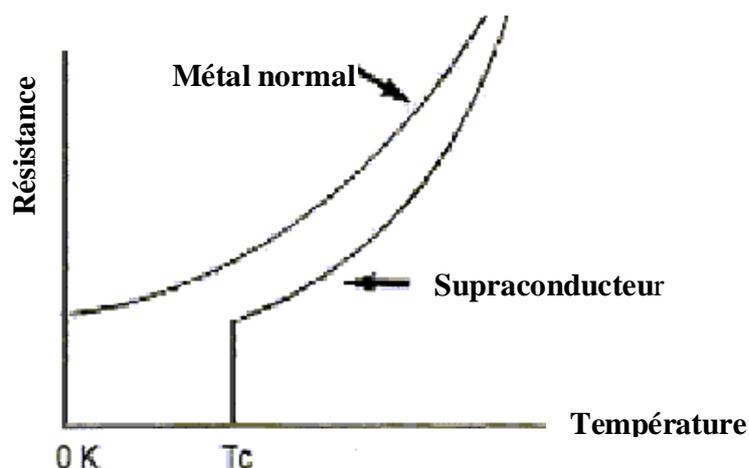


Fig. I.2. Volume critique [15].

### I-3-1- La Température Critique $T_c$ .

Aux températures ordinaires, suite à la vibration des atomes, les métaux opposent une certaine résistance au flux des électrons. Au fur et à mesure que la température baisse, les atomes vibrent moins et la résistance décline lentement jusqu'à la température critique pour les supraconducteurs ou le zéro absolu pour les métaux non supraconducteurs. Pour les supraconducteurs, la résistance tombe à zéro à la température critique (Fig. I.3).



**Fig. I.3.** Résistivité électrique des métaux à basse température : à gauche, conducteur normal, comme le cuivre ; à droite, comportement supraconducteur du mercure [16].

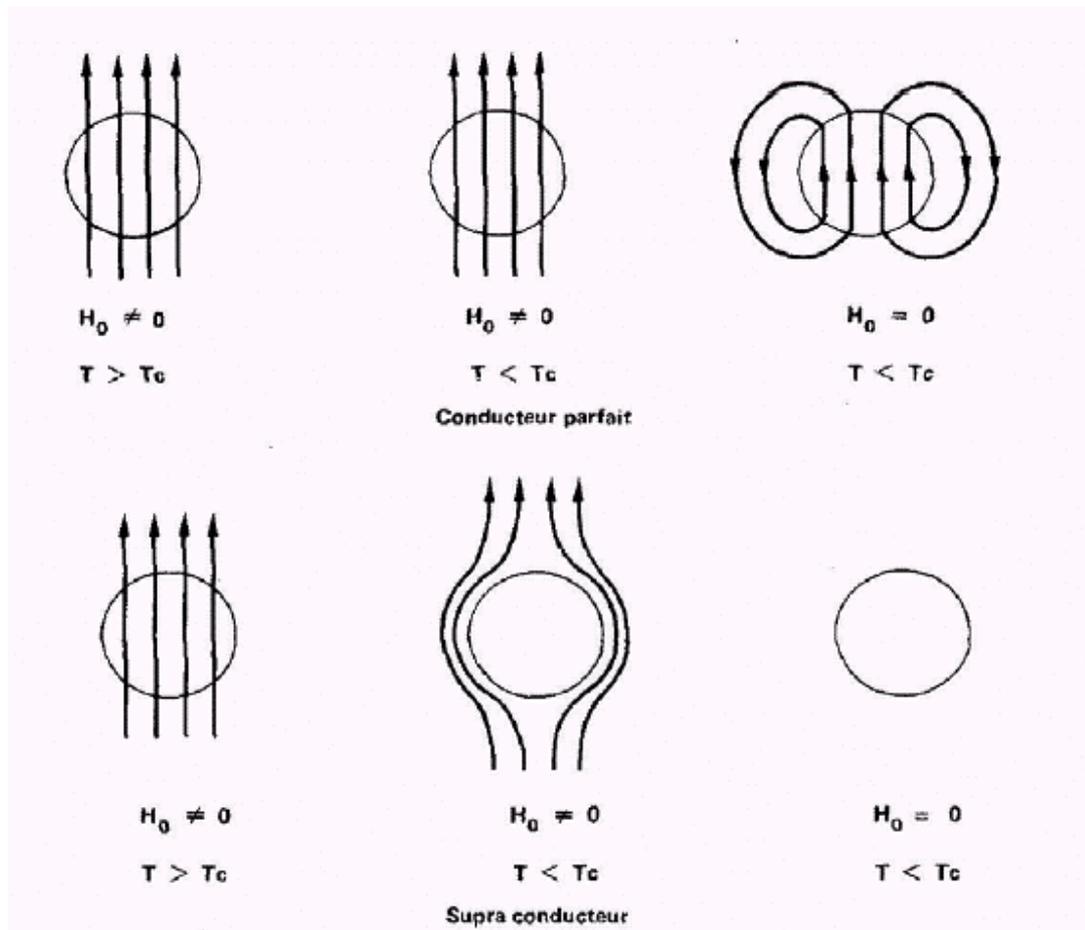
### I-3-2- Effet Meissner et Ochsensfeld ou «*Diamagnétisme Parfait*» et Champ Critique.

En plus de leur propriété, la plus spectaculaire, de présenter une résistance électrique parfaitement nulle en dessous d'une température critique  $T_c$ , les matériaux supraconducteurs ont également la remarquable capacité de pouvoir expulser un champ magnétique extérieur : c'est l'effet Meissner [17].

L'effet **MEISSNER**, fut découvert en 1933 par Meissner et Ochsensfeld sur le plomb [18]. Si l'on applique un champ magnétique à une substance supraconductrice à une température  $T > T_c$ , les lignes d'induction pénètrent dans l'échantillon. Si l'on refroidit progressivement cette substance, les lignes d'induction en sont brutalement expulsées lorsque la température devient inférieure à  $T_c$ . La substance est alors dans un état qu'on qualifie de diamagnétique parfait. Ce comportement n'est pas uniquement la conséquence de la conductivité parfaite du matériau comme le montre la figure I. 4.

Cette expulsion s'explique par l'apparition de courants supraconducteurs de densité  $\mathbf{J} \sim \mathbf{H}/\lambda$  circulant à la périphérie de l'échantillon sur une profondeur  $\lambda$  de l'ordre de quelques milliers d'Angström. Ces courants créent une aimantation  $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$  qui permet d'annuler l'induction magnétique  $\mathbf{B}$  à l'intérieur du supraconducteur où on a alors :

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mathbf{0}.$$



**Fig. I.4.** Comportement d'un conducteur parfait et d'un supraconducteur en présence d'un champ magnétique [16].

$\mathbf{J}$  ne peut toute fois pas dépasser une valeur maximale  $\mathbf{J}_0$  et, dans les supraconducteurs dits de type I, la supraconductivité est alors brutalement détruite au-dessus du champ  $H_c$  (appelé champ critique thermodynamique) pour lequel  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_0$ .

En revanche, dans les supraconducteurs dits de type II, il devient énergiquement favorable de «laisser pénétrer» partiellement  $H$  au dessus d'un seuil  $H_{c1}$  (champ critique inférieur). Le champ pénètre alors sous forme de tubes de flux appelés vortex (créé par un «tourbillon» de courant de densité  $J_v$ ) portant chacun un quantum de flux  $\Phi_0 = h/2e$ . Afin de permettre le passage du champ magnétique [17], la supraconductivité est détruite dans le cœur du vortex sur une distance  $\xi$  de l'ordre de 10 à 50 Å et  $J_v$  s'éteint progressivement sur une distance  $\lambda$ . Lorsque la valeur de  $H$  devient supérieure à  $H_{c2}$  (champ critique supérieur), le champ pénètre l'échantillon dans tout son volume. Il n'y a alors plus de supraconductivité.

### I-3-3- Le Courant Critique

Lors de la circulation de courants dans un supraconducteur, un champ magnétique est créé à la surface de l'échantillon et sur une profondeur  $\lambda$ . Si ce champ magnétique « auto-induit » est trop important et sa valeur dépasse celle du champ critique  $H_c$  alors le matériau perd ses propriétés supraconductrices. C'est ainsi une première définition de la densité de courant critique valable surtout pour les supraconducteurs de type I.

Dans le cas des supraconducteurs de type II, la pénétration du champ magnétique se fait sous forme de vortex comme cela a été décrit plus haut. Le matériau est alors dans un état mixte où le cœur des vortex est dans un état normal. Cela veut dire qu'en dehors des cœurs de vortex, le matériau est toujours supraconducteur et capable de conduire sans dissipation pourvu qu'il y ait continuité. Ceci a lieu tant que les vortex restent piégés et n'ont pas de mouvement. Si par contre les vortex se déplacent à une vitesse  $v$  par exemple, un champ électrique  $\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}$  est produit et son effet est équivalent à une résistivité  $\rho_f = \mathbf{v} \times \mathbf{B} / \mathbf{J}$ . Le matériau n'est plus alors supraconducteur. Les vortex sont soumis à deux forces contraires : la force d'ancrage et la force de Lorentz  $\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$ . Ainsi, lorsque la valeur du courant dépasse celle du courant critique  $J_c$ , la force de Lorentz devient supérieure aux forces d'ancrage des vortex. Cette valeur augmente avec la diminution de la température. Le courant critique est alors défini comme étant le courant pour lequel apparaît une tension.

### I-3-4- Longueurs Caractéristiques

L'état supraconducteur est caractérisé par deux longueurs caractéristiques, la longueur de pénétration de London  $\lambda_L$  et la longueur de cohérence  $\xi$ . Dans les SHTC, ces paramètres sont différents de ceux des supraconducteurs conventionnels et, compte tenu de leur anisotropie, dépendent des axes cristallographiques  $a$ ,  $b$ , et  $c$ .

#### I-3-4-1- Profondeur de pénétration

La notion de profondeur de pénétration du champ magnétique, dite longueur de pénétration de London  $\lambda_L$ , fut introduite par F. et H. London en 1935 [19]. Dans une région supraconductrice, l'induction ne s'annule pas brutalement à la surface de séparation de cette région avec le vide, mais tend exponentiellement vers zéro avec une constante de décroissance  $\lambda_L$  [20].

La profondeur de pénétration est déduite des équations de London suivantes :

$$\mathbf{E} = \delta(\Delta \mathbf{J}_S) / \delta t$$

$$\mathbf{h} = -c \operatorname{rot} (\Lambda \mathbf{J}_s)$$

où :  $\Lambda = m/N_s e^2$

En utilisant l'équation de Maxwell suivante :

$$\operatorname{rot} \mathbf{h} = 4\pi \mathbf{J}/c$$

on obtient :

$$\mathbf{s}^2 \mathbf{h} = \mathbf{h}/\lambda_L^2$$

où :

$$\lambda_L^2 = \Lambda c^2/4\pi$$

où:  $N_s$ : densité des électrons supraconducteurs ;

$e$ : charge de l'électron ;

$c$ : vitesse de la lumière.

$\lambda_L$  peut être exprimée en fonction de la concentration  $N_s$  des électrons supraconducteurs [21]

:

$$I_L = \left[ \frac{mc^2}{4\pi N_s e^2} \right]^{1/2}$$

La profondeur de pénétration du champ magnétique  $\lambda_L$  est directement liée à la valeur du champ critique  $\mathbf{H}_c$  par l'intermédiaire de la densité de courant critique à travers la formule suivante :

$$J_c = cH_c/(4\pi\lambda_L).$$

Cette relation, déduite pour un cylindre supraconducteur de longueur infinie, est une conséquence de l'effet Meissner qui peut être considéré équivalent à la circulation d'un courant de densité  $J_c$  circulant sur une épaisseur et produisant un champ  $H_c$ .

La variation de  $\lambda_L$  en fonction de la température est donnée par l'expression empirique suivante, déduite des mesures expérimentales:

$$I_L(t) = I_L(0) \left[ \frac{1}{1-t^4} \right]^{1/2}$$

où :  $t = \frac{T}{T_c}$

$I_L(0)$ : Profondeur de pénétration de London à  $T = 0K$

### I-3-4-2- Longueur de Cohérence

En 1953, A. B. Pippard de l'université de Cambridge [22], en proposant une généralisation non locale des équations de London, introduisit la notion de longueur de cohérence dans les supraconducteurs. En considérant que seuls les électrons ayant une énergie comprise dans une bande inférieure à  $kT_c$  autour du niveau de Fermi pourront jouer un rôle dans la supraconductivité, une longueur caractéristique peut être déduite : c'est la longueur de cohérence, notée par  $\xi$ , analogue au libre parcours moyen en électrodynamique dans les métaux normaux. Cette longueur fut proposée avec l'expression suivante :

$$\xi_0 = a \frac{\hbar V_F}{kT_c}$$

où  $a$  est une constante dépendant du matériau

$$\text{et } V_F = \frac{p_F}{m} = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$$

représente la vitesse des électrons à la surface de Fermi du matériau.

Les équations de London permettent d'écrire la relation suivante entre le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  et la densité de courant  $\mathbf{J}_S$ :

$$\mathbf{J}_S = -\mathbf{A} / (\Lambda c)$$

Pippard propose son remplacement par l'expression suivante:

$$\mathbf{J}_S = -\frac{3}{4\pi x_0 \Lambda c} \int \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}')] }{R^4} e^{-R/x} d\mathbf{r}'$$

$$\text{où : } \frac{1}{x} = \frac{1}{x_0} + \frac{1}{l}$$

où :  $l$  libre parcours moyen.

Cette relation exprime la variation de  $\xi$  lorsque des impuretés sont introduites dans le matériau.

La longueur de cohérence représente la plus petite taille du paquet d'onde pouvant être formé par des porteurs de charges supraconducteurs et mesure aussi l'amortissement du courant supraconducteur. Elle s'est avérée ensuite correspondre à l'extension de la fonction d'onde quantique associée aux paires de Cooper définies par la théorie BCS. Dans le matériau, lorsqu'il est dans un état mixte, elle peut être définie comme l'épaisseur minimale de l'interface entre une région normale et une région supraconductrice. Elle représente aussi la distance maximum séparant les électrons formant la paire de Cooper.

La longueur de cohérence peut aussi être exprimée en fonction du gap d'énergie nécessaire pour créer une paire d'électrons supraconducteurs  $\Delta = 2 kT_c$  :

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{p \Delta}$$

La variation de  $\xi$ , en fonction de la température, est donnée par le modèle de Ginzburg-Landau décrit plus loin :

$$\xi(T) = \xi_{GL} = 0.74 \left[ 1 - \frac{T}{T_c} \right]^{1/2}$$

#### I-4- Les différents types de supraconducteurs

Les supraconducteurs ont été divisés par le physicien soviétique A. Abrikosov en deux types suivant leur comportement lorsqu'un champ magnétique est appliqué [23].

##### I-4-1-Supraconducteurs de type I

Les supraconducteurs de type I expulsent totalement le champ magnétique (effet Meissner parfait) lorsque son amplitude est inférieure à celle du champ critique  $H_c$ . Lorsque l'amplitude du champ est supérieure à  $H_c$ , le matériau subit une transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal. Ainsi, dans les supraconducteurs de type I ou de première espèce :

$B$  est strictement nul dans le solide pour  $H < H_c(T)$  ;

Si  $H > H_c(T)$ , le matériau cesse d'être supraconducteur et  $B$  y pénètre (Figure. I.5.)[24].

La catégorie des supraconducteurs de type I est principalement constituée de métaux et de métalloïdes qui présentent une certaine conductivité à température ambiante. Les supraconducteurs de type I (nommés «*soft superconductors*» en anglais) ont été découverts en premier et requièrent une très basse température pour obtenir de la supraconductivité. La température doit être très basse pour ralentir assez les vibrations moléculaires et faciliter ainsi le flux d'électrons sans frottement en accord avec la théorie BCS, décrite plus loin. Ce type est caractérisé par une transition brutale vers l'état de supraconductivité et un diamagnétisme parfait [6].

Le comportement d'un tel supraconducteur est relativement simple du fait de l'existence d'un seul champ critique  $H_c$ : seuls deux états sont possibles, l'état supraconducteur avec effet Meissner et l'état normal où le matériau retrouve une résistivité élevée.

Une autre caractéristique est qu'un supraconducteur de type I ne peut être soumis à une force de Lorentz: l'effet Meissner interdisant à tout champ magnétique de pénétrer celui-ci ne peut participer à la force de Lorentz.

On peut tracer schématiquement un diagramme de phases d'un supraconducteur de type I dans le plan (H, T) (Figure. I.6). On trouve au-dessous de la courbe  $H_c(T)$  (qui est approximativement parabolique) l'état supraconducteur (dit aussi *état Meissner*). Au-dessus se trouve l'état normal. La température critique  $T_c$  est la température de la transition en champ nul. La valeur du champ critique à température nulle ( $\mu_0 H_c$ ) est situé entre 0.005 T (pour le zinc) et environ 0.08 T (pour le plomb). Ces limitations particulièrement restrictives font de ces supraconducteurs des matériaux peu intéressants sur le plan technique[10].

#### I-4-2-Supraconducteurs de type II

Les supraconducteurs de type II expulsent totalement le champ magnétique lorsque l'amplitude de celui-ci est inférieure à celle du 1<sup>er</sup> champ critique  $H_{c1}$ . Lorsque l'amplitude du champ devient supérieure à  $H_{c1}$ , le matériau laisse pénétrer partiellement le champ sous forme de quanta de flux ou vortex. Le matériau est alors dans un état mixte tant que l'amplitude du champ est inférieure au 2<sup>ème</sup> champ critique  $H_{c2}$ . Les premiers supraconducteurs de type II découverts étaient des composés métalliques et des alliages. Dans les supraconducteurs de type II (nommés en anglais: «Hard superconductors») la transition de l'état normal à l'état supraconducteur est graduelle et se produit dans les régions d'état mixte [6].

$H_{c2}$  est nettement plus élevé que  $H_{c1}$ .  $H_{c2}$  atteint 25 T dans un alliage métallique comme le  $Nb_3Sn$  [13].  $H_{c2}$  peut atteindre plusieurs centaines de teslas dans les oxydes. Ceux ci présentent en outre des valeurs critiques plus élevées de température, de champ et de courant.

Le diagramme de phase dans le plan (H,T) d'un supraconducteur de type II est caractérisé par l'existence d'une zone supplémentaire comprise entre  $H_{c1}(T)$  et  $H_{c2}(T)$  et correspondant à l'état mixte (Fig. I.6).

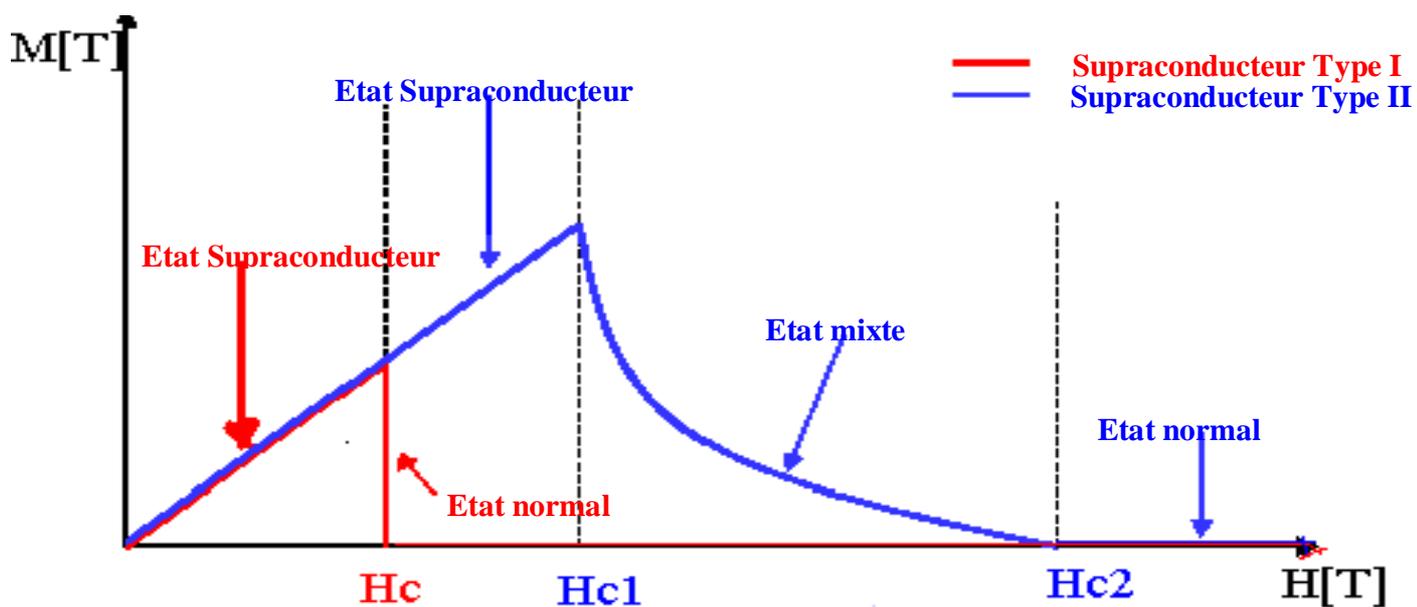


Fig. I.5. Aimantation des supraconducteurs de type I et II en fonction du champ magnétique[25].

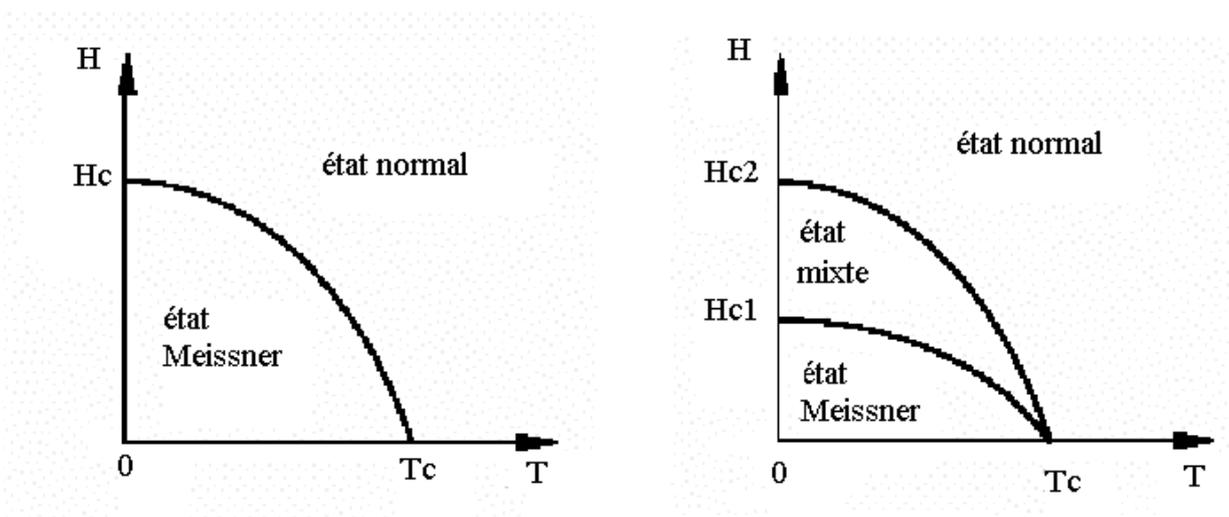


Fig. I.6. Diagramme de phase d'un supraconducteur de Type I et II [10].

I-5- Les modèles théoriques.

Avec la mise en évidence de l'effet Meissner, les physiciens se sont trouvés confrontés à deux propriétés des supraconducteurs: la chute à zéro de la résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique qui reste nul dans le matériau supraconducteur [1].

La recherche d'un modèle théorique qui explique ces phénomènes a été et reste la préoccupation des physiciens à cause des remises en cause induites par la découverte de la supraconductivité dans de nouvelles classes de matériaux dont la liste est loin d'être close.

### I-5-1-Théories phénoménologiques.

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

Jusqu'en 1934, 20 ans après la découverte de Karmerlingh Onnes, il n'existe pas de description de la supraconductivité et encore moins de théorie microscopique. C'est avec les équations des frères London qu'apparaissent les premières lois décrivant le comportement des supraconducteurs. Ces équations rendent compte de l'effet Meissner mais n'expliquent en rien la chute à zéro de la résistivité [1].

Depuis Maxwell les relations, entre le champ électrique  $E$  et le champ magnétique  $B$  en présence de densités de charges  $q$  et de densités de courant  $j$ , sont bien connues. A ces équations s'ajoute dans les conducteurs la relation phénoménologique  $J = \sigma E$  liant dans un métal la densité de courant au champ électrique qui y règne. Cette équation repose sur une analyse mécanique du mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique ( $E$ ) en présence de forces de frottement qui expliquent le caractère résistif du phénomène.

Face à une résistivité nulle, les frères London reconsidèrent le mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique en tenant compte de l'équation qui a permis en première approximation de déduire la loi d'Ohm :

$$qE - a\dot{v} = m\frac{dv}{dt}$$

L'absence de résistivité est ainsi traduite par une absence de frottement ( $a = 0$ ) et en tenant compte de la relation :

$$J = Nq\dot{v}$$

on obtient la première équation de London citée plus haut et reprise ici :

$$E = \frac{\partial}{\partial t}(\Lambda J_s)$$

En tenant compte de la 4<sup>ème</sup> équation de Maxwell :

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} ;$$

en négligeant les variations du champ électrique dans le temps et en appliquant le rotationnel à leur 1<sup>ère</sup> équation, les frères London obtiennent leur seconde équation :

$$\mathbf{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \text{rot } \mathbf{J} .$$

Cette équation, écrite plus haut sous une forme différente, postule une nouvelle relation entre la densité de courant et le champ magnétique. Cette relation s'inspire du phénomène d'induction. Les équations de London permettent de donner une description phénoménologique de l'expulsion du champ magnétique. Leur application montre qu'il existe une zone de transition au voisinage de la surface de l'échantillon dans laquelle le champ magnétique passe de sa valeur  $B_0$  à l'extérieur de l'échantillon à une valeur nulle au sein de l'échantillon. L'épaisseur de cette zone, dite de London, est la profondeur de pénétration  $\lambda_L$  décrite plus haut [1].

### I-5-1-2-Theorie de Ginzburg et Landau

En 1950, Ginzburg et Landau (GL) donnent une description phénoménologique de la supraconductivité. Ils introduisirent la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est fonction d'onde complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence des électrons supraconducteurs, et dont la phase conditionne la circulation du courant. Ainsi, le paramètre d'ordre, noté  $\psi(\mathbf{r})$ , est nul lorsque l'échantillon est dans son état normal. Cette description est basée sur la théorie générale des transitions de phases établie auparavant par Ginzburg et Landau. La théorie générale appliquée aux transitions de phase du second ordre dans les matériaux magnétiques considère déjà l'existence d'un paramètre d'ordre dans ces matériaux.

La distance sur laquelle le paramètre d'ordre peut varier sans accroissement notable d'énergie est une longueur caractéristique appelée longueur de cohérence. Cette longueur correspond à la longueur de cohérence définie par Pippard, et citée plus haut, lorsque le matériau est un supraconducteur pur et pour  $T \ll T_c$ .

Comme la théorie GL a été élaborée en tenant compte des résultats des frères London, son

application pour l'effet Meissner retrouve ces résultats avec la même longueur de pénétration.

La théorie GL définit également un paramètre  $\kappa = \frac{l}{\lambda}$ . Ce paramètre est pratiquement constant lorsque la température varie. Lorsque la température est proche de  $T_c$ , deux limites sont définies pour  $\kappa$  :

- pure :  $\kappa = 0.96 \lambda_L(0)/\xi_0$  ;
- sale :  $\kappa = 0.715 \lambda_L(0)/l$ .

La limite pure correspond aux supraconducteurs de type I, alors que les supraconducteurs de type II sont dans la limite sale[26].

Ce classement fait également intervenir, par l'intermédiaire de  $\kappa$ , l'énergie de surface qui peut être positive ou négative. Celle ci correspond à un excès d'énergie qui provient du fait que l'énergie magnétique (qui varie en fonction de  $B$ , donc de  $\lambda$ ) et l'énergie de mise en ordre électronique (associée à  $\xi$ ) ne se compensent pas totalement au niveau de la zone d'interface séparant l'état supraconducteur de l'état normal. Si l'énergie de surface est positive, la coexistence des phases normales et supraconductrices n'est pas favorisée et on a un supraconducteur de type I. Au contraire une énergie de surface négative favorise la coexistence des deux phases et on a un supraconducteur de type II.

La théorie GL est une forme limite de la théorie BCS, exposée plus loin, lorsque  $T$  tend vers  $T_c$ . Ainsi, le paramètre d'ordre peut être interprété physiquement comme étant la fonction d'onde correspondant au mouvement du centre de masse de la paire de Cooper.

### I-5-1-3-Theorie d'Abrikosov.

En 1957, A. Abrikosov, en considérant des supraconducteurs ayant un  $\kappa$  très grand, propose une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II. Inspirée du modèle GL, et portant du fait que l'énergie de surface est négative dans cette phase, cette théorie propose que le supraconducteur se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices. Les supraconducteurs sont classés en deux catégories suivant la valeur du paramètre  $\kappa$  :

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

La théorie (comme les expériences) montre que les régions normales ont la forme de tubes parallèles au champ magnétique. Chacun de ces tubes portant un quanta de flux magnétique d'amplitude  $\Phi_0$ .

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e}$$

Ces tubes portent le nom de vortex (ou lignes de flux) . Les vortex, décrits plus loin, n'étant pas indépendants et se repoussant, forment un réseau. Ce réseau, triangulaire, porte le nom de réseau d'Abrikosov. Le pas du réseau, confirmé expérimentalement, est:  $a = \left( \frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2}$  [27].

#### I-5-1-4-Theorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS)

En 1957, John Bardeen, Leon Cooper, John Schrieffer reçoivent le prix Nobel de physique pour leur théorie qui donne pour la première fois une description cohérente de l'état supraconducteur [16]. Cette théorie décrit l'état supraconducteur comme étant le résultat d'un processus microscopique d'union : " Deux porteurs de même charge électronique (électrons ou trous) s'apparient pour former une nouvelle entité nommée paire supraconductrice". La création de ces paires de porteurs de même charge électrique mais de spins opposés, les paires de Cooper, est en contradiction avec la loi de Coulomb. Les deux porteurs de charge d'une même paire s'attirent au lieu de se repousser.

Dans un métal normal l'application d'une différence de potentiel se traduit par un champ électrique qui va libérer, puis déplacer, des électrons qui constituent ainsi le courant électrique. Au cours de leur déplacement, les électrons peuvent entrer en collision avec les atomes du réseau cristallin avec une probabilité plus grande dans le cas de petites impuretés ou d'imperfections dans la structure. Quand les électrons rencontrent un obstacle, ils «rebondissent» dans toutes les directions et perdent de l'énergie sous forme de chaleur. C'est l'effet Joule qui est une conséquence de la loi d'Ohm.

Les collisions des électrons avec les atomes du réseau cristallin peuvent aussi exister en absence de courant électrique. Les atomes forment une structure vibrante: plus le métal est chaud, plus il vibre. La vibration de l'atome entraîne une déformation des orbitales de ses électrons qui ont ainsi une probabilité plus grande d'entrer en collision avec les atomes ou électrons voisins.

La théorie BCS apporte une amélioration au modèle balistique simple de l'électron libre en considérant un réseau cristallin composé d'ions et pouvant subir de petites déformations. La propagation de ces déformations est faite par des ondes de pression appelées phonons. La théorie BCS tient compte d'une interaction entre l'électron de charge négative et les ions de charge positive. Lorsqu'il se déplace, un électron va, par attraction coulombienne (Fig. I.7), modifier légèrement la position des ions situés sur son parcours. Ces distorsions ou phonons créent de petites zones positives qui attirent un autre électron. Comme les électrons se déplacent plus vite que les noyaux, le premier électron est loin de l'ion qu'il a déplacé lorsque le second électron arrive. La paire est donc liée par une interaction décalée à la fois dans le temps et dans l'espace. On assiste donc à la création de la paire de Cooper qui va naturellement dépendre du matériau utilisé et de sa température. L'interaction qui lie les deux électrons de la paire est dite de type électron-phonon.

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. Ces effets peuvent être combinés, ce qui explique la dépendance de  $B_c$  en fonction de  $T_c$ .

La transition de l'état normal vers l'état supraconducteur change la nature des porteurs de charge. Le matériau passe d'un état où les porteurs de charges sont des électrons libres régis par la statistique de fermi-Dirac à un autre état où les porteurs de charge sont les paires de Cooper régies par une autre statistique. Comme le nombre de porteurs a clairement diminué, on parle de condensation dite de Bose-Einstein.

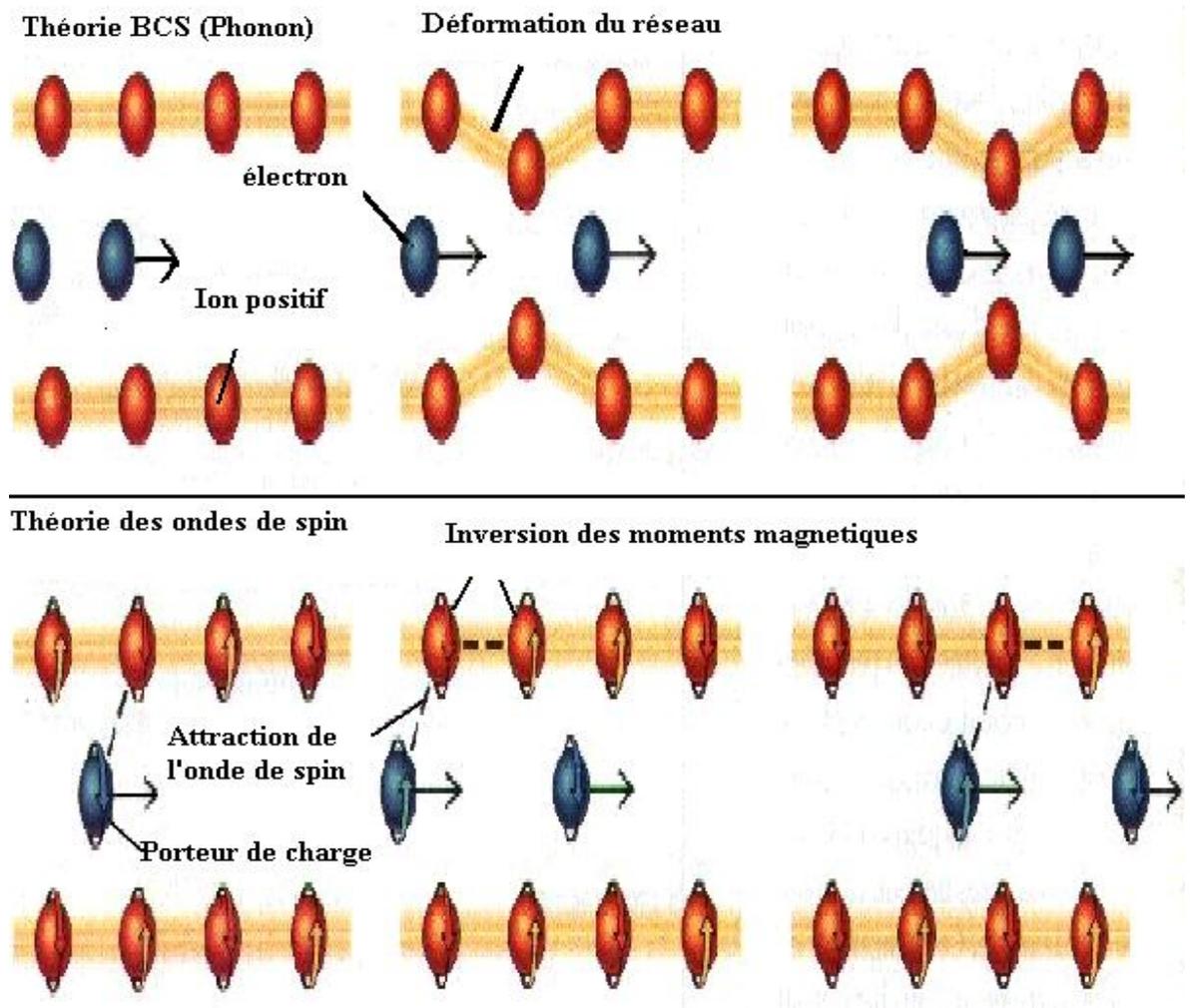


Fig. I.7. Mécanisme de formation des paires de Cooper[16].

## I-6-Vortex

### I-6-1-Description des vortex.

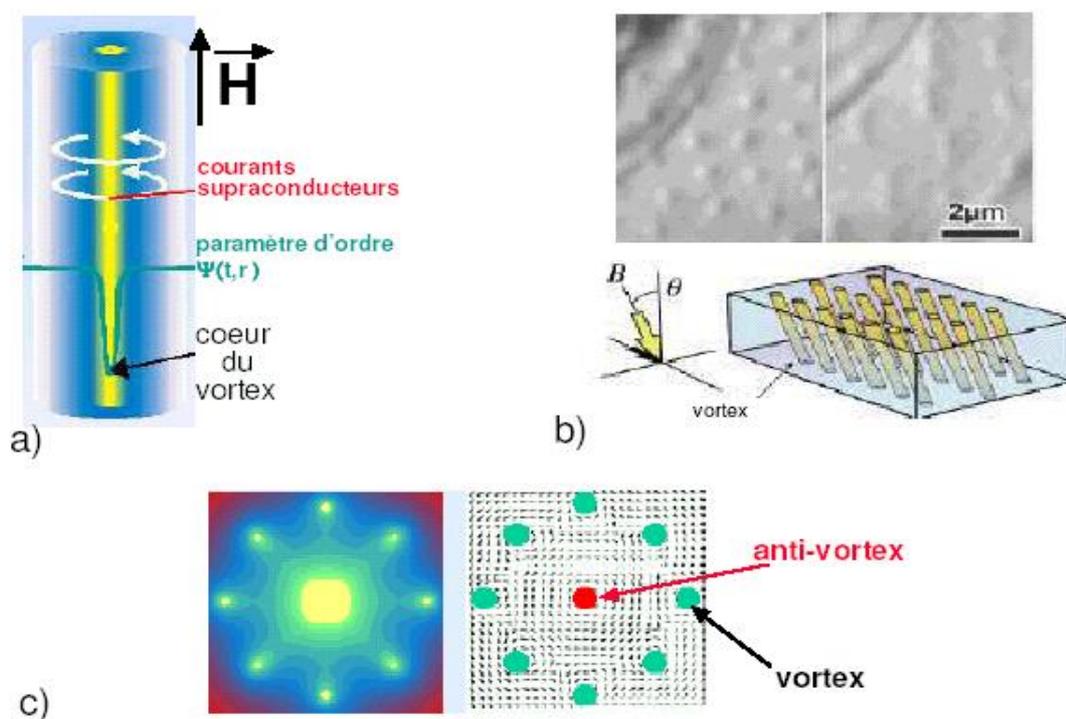
Le physicien A. A. Abrikosov démontra analytiquement que le champ magnétique pénètre un matériau de type II sous la forme de minuscules tourbillons d'électricité, contenant chacun un quantum de flux magnétique  $\Phi_0$ . Ces tourbillons sont appelés vortex par analogie avec ceux observés dans d'autres systèmes physiques comme l'hélium superfluide.

La figure I.8.a donne une idée schématique de la structure d'un vortex dans le cas d'un matériau homogène et de dimension infinie. Les vortex vont ainsi constituer un réseau de fines aiguilles, ou lignes de flux, disposées dans le matériau parallèlement au champ magnétique appliqué. Les tourbillons sont constitués de courants supraconducteurs qui disposés sur une épaisseur  $\lambda$  assurent l'écrantage du champ magnétique appliqué. Les courants d'écrantage tournent autour du cœur du vortex de rayon  $\xi$ . Le cœur, de forme cylindrique est une zone où le matériau est dans son état normal (Fig. I.8.a). Les cœurs sont ainsi composés de quasi-particules (électrons ou trous) dont la distribution énergétique est quantifiée selon celle de l'état normal. Ces excitations électroniques restent confinées dans le cœur tant que leur énergie n'excède pas le gap supraconducteur d'énergie  $\Delta(T)$ . Au delà, elles peuvent quitter le cœur pour relaxer vers l'état supraconducteur qui est plus favorable énergétiquement. Ces phénomènes de dépeuplement du cœur des vortex sous l'effet d'un champ électrique peuvent influencer considérablement les mécanismes de dissipation sous champ magnétique.

L'orientation et le sens de ces vortex sont globalement identiques à celle du champ magnétique appliqué ( $H_a$ ) mais peut localement être modifiée pour des raisons énergétiques : la philosophie générale est qu'un vortex minimise son énergie en plaçant son cœur normal dans les zones les moins supraconductrices. Ceci est particulièrement effectif dans les matériaux anisotropes, comme les cuprates SHTC où la supraconductivité est généralement attribuée aux plans  $\text{CuO}_2$ . Dans ce type de composés, il est favorable aux lignes de flux de s'intercaler entre les plans  $\text{CuO}_2$ , où la supraconductivité est affaiblie, pour former des vortex écrasés et de forme ellipsoïdale (des crêpes ou « pancake»). Ainsi, lorsqu'un champ magnétique  $H_a$  est incliné par rapport à ces «plans supraconducteurs», il peut s'opérer un découplage du vortex en une succession de vortex parallèles et perpendiculaires aux plans (Fig. I.8.b). Il existe même un angle critique dit de «lock in» en deçà duquel les vortex se bloquent, sur toute leur longueur, parallèlement aux plans  $\text{CuO}_2$ . Au même titre que leur direction, le sens des lignes de flux peut différer de celui de  $H_a$ . En effet, des «anti-vortex»

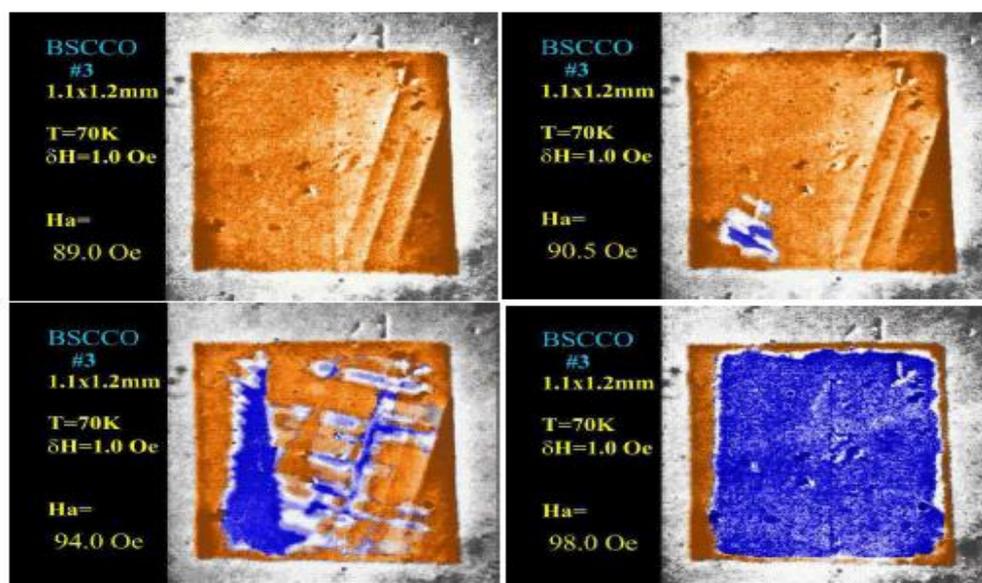
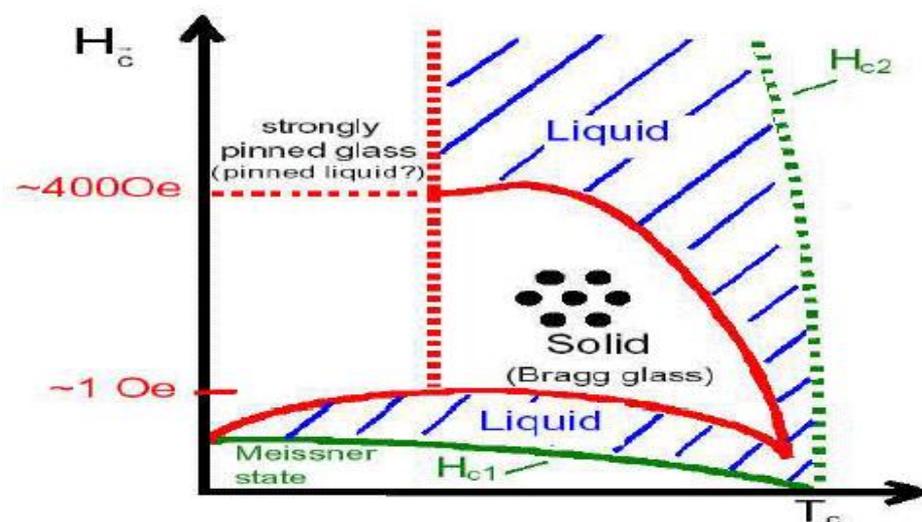
dirigés en sens opposé à  $B_a$  peuvent coexister avec des vortex selon l'histoire magnétique du matériau ou sa géométrie : à ce propos on pourra se référer aux études conduites sur des structures mésoscopiques (triangle, carré. . .) supraconductrices qui montrent que des anti-vortex sont nucléés pour préserver la symétrie des systèmes (Fig. I.8.c). Enfin, une ligne de flux possède également deux caractéristiques, souvent omises, qui sont sa charge et sa masse.

Un autre élément clé est le comportement collectif des lignes de flux. En effet, les vortex ne sont généralement pas isolés dans un supraconducteur mais coexistent mutuellement à la manière des atomes constituant un matériau. Ils définissent ainsi une seconde forme de matière, «la matière vortex», avec ses propres propriétés : pas du réseau, chaleur spécifique, température de fusion, de vaporisation. Sa densité surfacique  $n_v$  se détermine macroscopiquement par la condition de conservation du flux magnétique :  $B_a = h_v \times \Phi_0$ ; ce qui représente pour un champ  $B_a$  de 10mT, une densité de l'ordre de 5 millions de vortex par millimètre carré. Leur arrangement s'effectue dans un matériau idéal, isotrope et sans défaut, selon un réseau régulier à base triangulaire. Mais ce cristal de vortex peut prendre dans les matériaux réels (présence de défauts, anisotropie . . .) une variété d'autres formes à l'instar de la matière : chaînes de vortex (Fig. I.8.b), liquide de vortex (Fig. I.9.), verre de Bragg. Il est donc naturel de considérer une assemblée de vortex comme un système élastique qui sera entièrement ordonné dans le cas d'un supraconducteur cristallin "parfait". De plus, comme tout système élastique, «la matière vortex» se comprime (faiblement), se cisaille, s'incline, et présente l'avantage d'être facilement modifiable : on contrôle le réseau en changeant la température et le champ magnétique. Le réseau de vortex représente donc un système élastique modèle dont le comportement peut s'extrapoler à des domaines aussi variés que la cosmologie ou la cosmétique (le «jet» d'un aérosol...). En effet, une autre caractéristique fondamentale des vortex est la corrélation entre leur mouvement et la dissipation dans les supraconducteurs ; en comprenant le comportement des lignes de flux dans l'état mixte d'un matériau donné, il est donc envisageable de contrôler et d'améliorer les propriétés conductrices des supraconducteurs telle que  $J_c$  [28].



**Fig. I.8.** Description et observation de vortex :

- a) structure schématisée d'un vortex ;
- b) images de vortex obtenues par microscopie de Lorentz dans un film cristallin d'YBaCuO pour un champ magnétique  $B$  oblique par rapport à la surface ( $T=30\text{K}$ ,  $B=0,3\text{mT}$ ) ; Le cliché de gauche montre, pour un angle  $\Theta=75^\circ$ , des vortex circulaires arrangés en un réseau triangulaire ; Pour  $\Theta > 80^\circ$  (photo de droite,  $\Theta=84^\circ$ ), les vortex forment des chaînes linéaires, tandis que l'élongation de leur image dans la direction des chaînes est une signature de leur inclinaison ;
- c) répartition des vortex dans un carré micrométrique soumis à un champ magnétique; Il y a création d'un anti-vortex au centre du carré [28].



**Fig. I.9.** Quelques phases du réseau de vortex dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  : Le graphique supérieur présente une partie de son diagramme de phase et les clichés magnéto-optiques (images inférieures) montrent l'évolution de la fusion du réseau de vortex pour  $T=70\text{K}$  et  $H_a$  compris entre  $8.9\text{mT}$  et  $9.8\text{mT}$  ; les zones sombres représentent les "portions" liquides du réseau de vortex [28].

### I-6-2- Mouvement des vortex

Lorsqu'un vortex bouge dans un supraconducteur, la résistance électrique de ce dernier n'est plus nulle et est d'autant plus élevée que le mouvement de la ligne de flux est rapide. Le mouvement, à une vitesse  $\mathbf{v}$ , d'une ligne de flux induit un champ électrique selon la relation suivante :

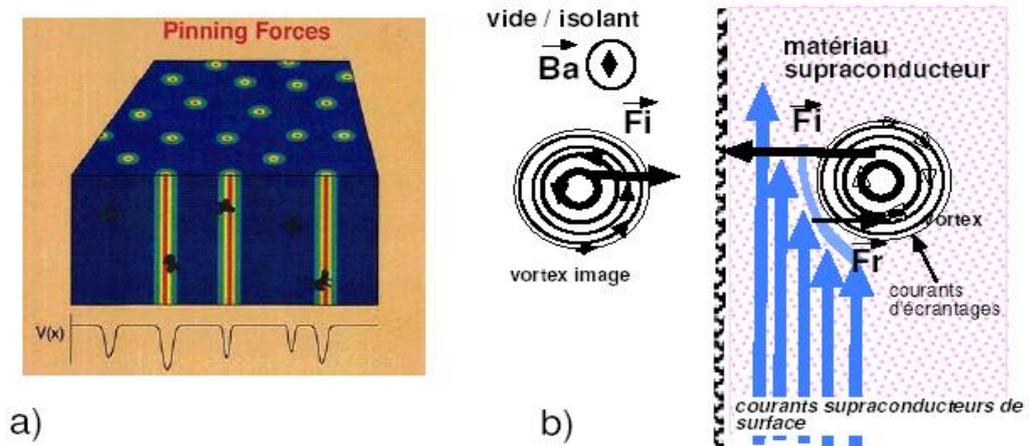
$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \frac{\mathbf{v}}{c}$$

Le champ électrique, ainsi créé, est parallèle au courant et se traduit par une différence de potentiel qui, de la même manière qu'une résistance, va dissiper de la puissance.

M. Tinkham [29] introduit une description microscopique qui assimile les paires de Cooper à des quasi-particules. La corrélation entre le mouvement d'un vortex et la dissipation est expliquée comme étant la résultante d'une différence entre le temps de brisure des quasi-particules (désappariement des porteurs de charge individuels formant les paires de Cooper) et le temps de recombinaison des quasi-particules. Le cœur d'un vortex avance en cassant des paires des quasi-particules en aval, mouvement auquel est associé un coût énergétique, et en recombinant des quasi-particules en amont pour restituer de l'énergie au système. Les quasi-particules se recombinent plus lentement qu'elles ne se désappariement, conduisant ainsi à un excès hors équilibre de porteurs de charge individuels susceptibles de fournir une dissipation en présence d'un courant. Ainsi le cœur d'un vortex se déplace, non pas physiquement, mais par reconstruction, en laissant une traînée de porteurs de charge individuels à l'origine d'une conductivité finie.

La dynamique des vortex résulte d'une compétition complexe entre des forces de mise en mouvement et des forces d'immobilisation qui sont généralement interdépendantes. Différentes sources de piégeages ont la capacité de figer les vortex dans une position :

- La plus évoquée d'entre elles est le piégeage volumique qui correspond à un ancrage des vortex dans des zones de défauts, répartis dans le volume d'un matériau (Fig. I.10.a), où le paramètre d'ordre  $\psi(r; t)$  est affaibli. Ces centres d'ancrage sont d'autant plus efficaces que les défauts ont une dimension proche des grandeurs caractéristiques  $\lambda(T)$  et  $\xi(T)$ . Lorsque ces défauts sont tels que les lignes de flux peuvent abaisser leur énergie sur une proportion importante de leur longueur, l'ancrage est dit fort. Ce type de piégeage n'est efficace que si le réseau de vortex est suffisamment déformable pour s'adapter aux défauts locaux, et cependant assez rigide pour immobiliser les portions libres entre deux défauts voisins. Son domaine d'efficacité reste donc limité à la présence de défauts particuliers (structure intrinsèque, plans de macles...) et à des régions



**Fig. I.10.** (a) expose l'accommodation d'un vortex pour placer son cœur sur les défauts présents dans un matériau et l'énergie du potentiel de piégeage volumique  $V(x)$  qui est associée. (b) schématise les différentes interactions agissant près d'une surface. La force  $F_i$  et  $F_r$  sont respectivement les forces de Lorentz due au vortex image et celle due aux courants supraconducteurs de surface [28].

limitées, dans le diagramme de phase  $(H,T)$ , autour des champs faibles. Pour des défauts correspondants à un piégeage faible mais régulièrement disséminés dans la structure, le réseau est ancré de manière globale. On parle alors d'ancrage collectif. Dans le modèle développé pour expliquer ce type d'ancrage, A. I. Larkin et Yu. M. Ovchinnikov [30] introduisent la notion de volume corrélé à l'intérieur duquel le réseau de vortex est ordonné. L'ancrage est d'autant plus efficace que ce volume est faible. Dans les couches minces, les principales sources de piégeages actives sont les imperfections dues au mode de croissance des couches minces telles que les dislocations, joints de grains et les phases parasites. La structure en feuillets des cuprates SHTC peut être également une source importante de piégeage intrinsèque des vortex par les feuillets normaux, séparant les plans  $\text{CuO}_2$  supraconducteurs. Les plans de macles, observés généralement dans  $\text{YBaCuO}$ , contribuent aussi au piégeage des vortex.

- Les contours d'un matériau supraconducteur forment une barrière de surface qui peut aussi influencer la dynamique des vortex. Cet effet de bord résulte de la redistribution des courants d'écrantage des vortex en surface pour satisfaire la condition limite qu'aucun courant ne peut être normal à la surface. Cette distorsion des courants s'accompagne d'une barrière de surface qui retarde l'entrée ou la sortie des vortex. C. P. Bean et J. D. Livingston [31] calculèrent l'énergie de cette

barrière (appelée barrière de Bean-Linigston) en introduisant le concept de vortex image comme illustré en figure I.10.b. Un vortex au bord d'un échantillon est soumis à deux forces distinctes : une force image  $F_i$  due à un anti-vortex image situé de l'autre côté du bord, qui l'attire vers l'extérieur, et une force répulsive  $F_r$  résultant des courants supraconducteurs de surface qui l'éloigne du bord. L'entrée des vortex dans un supraconducteur peut donc être retardée jusqu'à un champ magnétique  $H_p$  bien supérieur à  $H_{c1}$  dans le cas de surfaces homogènes et planes. Plus la surface d'un échantillon sera plane et parfaite et plus les effets seront importants. Pour les couches dont l'épaisseur est plus importante que deux fois la longueur de pénétration, il existe une autre barrière de surface, dite géométrique, correspondant à l'entrée de segments de vortex incliné aux coins de l'échantillon.

- L'ancrage de surface est une autre forme de piégeage. Ce type d'ancrage est fondé sur l'idée que les vortex doivent satisfaire à la condition d'orthogonalité  $\boldsymbol{\eta} \times \boldsymbol{\varepsilon} = 0$  ( $\boldsymbol{\eta}$  vecteur unitaire normal à la surface et  $\boldsymbol{\varepsilon}$  orientation d'une ligne de flux). Cette condition oblige les vortex à se courber pour se raccorder aux rugosités de surface aléatoirement réparties. Lorsqu'un courant de transport macroscopique  $I_t$  traverse le supraconducteur, la courbure des lignes de flux se polarise dans une même direction. Ceci permet à ces lignes de flux de pouvoir compenser sans dissipation le courant  $I_t$ . Dans ce modèle, le courant  $I_t$  ne circule que superficiellement sur une longueur d'écrantage surfacique  $\lambda_s$ . Le courant critique  $I_c$  se détermine entièrement par la capacité maximale du réseau de vortex à s'incurver à la surface jusqu'à un angle critique  $\alpha_{cr}$ . Cet angle définit ainsi une force de piégeage de surface  $F_p^{sur}$ .

Le traitement de ces forces de piégeages se résume usuellement à considérer les vortex comme ancrés dans des puits de potentiel. Pour s'en échapper et se mettre en mouvement, les lignes de flux peuvent être soumises à deux types d'énergie. La première d'entre elles est l'énergie thermique, présente à toute température non nulle, qui affaiblit les potentiels de piégeage. L'autre énergie est celle due à la force Lorentz  $F_L$  exercée sur un champ magnétique par un courant de transport  $I_t$  ou des courants supraconducteurs d'écrantage. Elle est de sens opposé à la force de piégeage  $F_p$  et s'applique sur chaque vortex. Son expression est (lorsque le vortex est immobile) :

$$\mathbf{F}_L = -\vec{F}_p = \mathbf{J}_s \times \vec{\Phi}_0$$

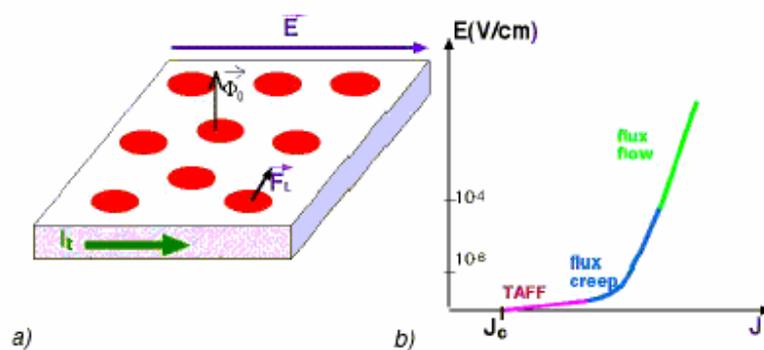
où  $\mathbf{J}_s$  est la densité de courant supraconducteur.

Lorsque cet équilibre est rompu, les lignes de flux se déplacent orthogonalement au courant (Fig. I.10.a) selon une vitesse  $\mathbf{v}$  qui est directement proportionnelle à la dissipation. Dans une

configuration isotherme et dans l'état mixte, la mesure d'une tension permet donc de déduire directement la vitesse moyenne des vortex en mouvement.

Le rapport relatif des forces de piégeage et de dépiégeage détermine plusieurs modes dissipatifs dont les plus importants sont ceux connus sous les noms de "flux creep" et "flux flow" correspondant respectivement à reptation et écoulement :

- P.W. Anderson et Y.B. Kim[32] montrent que les vortex sautent entre deux positions d'ancrage adjacentes dans un régime de flux creep lorsque le courant de transport est de l'ordre du courant critique  $I_c$ . A cause des interactions entre vortex, les sauts s'effectuent, de manière collective, par paquets ou bottes (bundles dans la littérature anglaise) de lignes de flux. La taille de ces paquets de vortex a été mesurée dans des films de niobium et varie de  $3,4\mu\text{m}$  pour  $4,5\text{K}$  à  $1,6\mu\text{m}$  pour  $6,5\text{K}$ . A faibles niveaux de courant, les sauts sont contrôlés par l'agitation thermique et la dissipation se caractérise par une résistivité constante  $\rho_{\text{TAFF}}$  (Fig. I.11.) : c'est un régime d'écoulement de vortex activés thermiquement (connu sous l'acronyme anglophone TAFF ou thermally activated flux flow). Malgré l'utilisation abusive de flux flow, il s'agit toujours d'un régime de flux creep. Quand les forces associées aux courants deviennent plus importantes, la résistivité n'est plus constante mais suit une loi exponentielle de forme  $e^{\frac{(J-J_0)U_0}{kT}}$  où  $U_0$  et  $J_0$  sont respectivement l'énergie de piégeage et la densité de courant critique pour  $T = 0 \text{ K}$ . Dans ce type de régime, lorsque le flux creep est limité, le matériau reste supraconducteur.
- Pour des courants beaucoup plus importants l'ancrage n'est plus efficace et l'écoulement des lignes de flux est de type visqueux. C'est le régime de flux flow décrit par une résistivité constante  $\rho_{\text{FF}}$ . Ce type de régime conduit inévitablement à la destruction de la supraconductivité dans le matériau.



**Fig. I.11.** (a) montre le mouvement de vortex soumis à un courant de transport  $I_t$ . (b) illustre les principaux modes de dissipation dans un diagramme  $E(J)$ . La densité de courant critique  $J_c$  est définie intrinsèquement par la force de Lorentz minimale permettant de contrebalancer le piégeage [28].

*Chapitre II*

*Structure Cristallographique  
et Effet du Dopage*

**D**ans ce chapitre nous donnons un aperçu des caractéristiques des supraconducteurs à haute température critique, en insistant sur la structure cristallographique et l'effet du dopage.

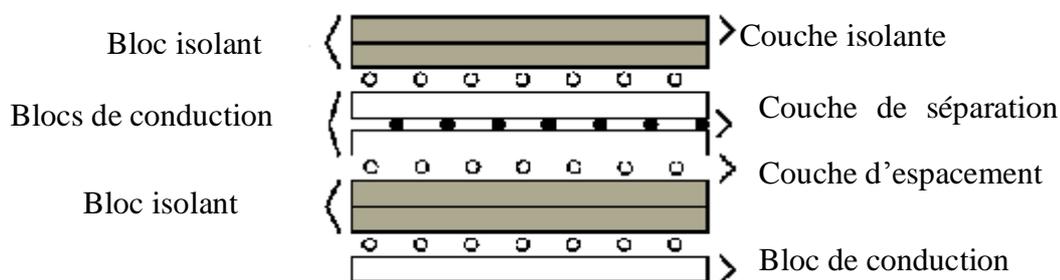
## II-1- Spécificités des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC)

Les SHTC comportent généralement un ou plusieurs plans  $\text{CuO}_2$  auxquels on attribue les propriétés particulières de ces matériaux. Ainsi, l' $\text{YBaCuO}$  et les composés au bismuth sont des céramiques possédant une maille assez complexe et une forte anisotropie due à la superposition de plans supraconducteurs  $\text{CuO}_2$  (nommés plans ab) et de plans isolants. Ces plans isolants ont deux fonctions : stabiliser la structure cristallographique de l'ensemble et constituer un réservoir de charge pour les plans supraconducteurs.

### II-1-1-Structure

Une représentation schématique de la structure des SHTC est montrée dans la figure II.1. Deux blocs peuvent y être facilement distingués :

- Les blocs de conduction (à base de cuprates), siège des super courants ;
- Les blocs isolants fournissant les porteurs de charge (les réservoirs de charge).



**Fig. II.1.** Représentation schématique de la structure des SHTC (ici  $\text{Bi2212}$ ).

Les blocs isolants ont une structure de rocksalt et se composent d'une ou deux couches d'oxydes métalliques contenant typiquement des métaux lourds tels que bismuth, thallium, plomb ou mercure. Des exceptions existent sans bloc isolant ou avec le cuivre remplaçant les métaux lourds. Le bloc isolant est relié au bloc de conduction par une couche d'espacement qui inclut habituellement du strontium, du baryum ou du lanthane. Le bloc de conduction a une structure perovskite et se compose de 1 jusqu'à 7 plans  $\text{CuO}_2$ , séparés par une couche contenant typiquement du calcium ou de l'yttrium. Le système cristallographique est principalement tétragonal ou orthorhombique. L'espacement des couches dépend des cations dopants. Le plan

$\text{CuO}_2$  est composé de pyramides, formées par les atomes d'oxygène, où le cation de l'atome de cuivre se trouve au centre du plan basique.

Les cuprates supraconducteurs sont classifiés en termes de structures ou modules semblables qui les composent. Une appellation basée sur l'arrangement de quatre nombres est utilisée couramment. Ainsi pour la structure Bi2212, montrée dans la figure II.1, on a :

1<sup>er</sup> nombre, "2" : Deux couches d'isolation ;

2<sup>ème</sup> nombre, "2" : Deux couches d'espacement séparant le bloc d'isolation de celui de conduction ;

3<sup>ème</sup> nombre, "1" : Une couche séparant les couches de conduction  $\text{CuO}_2$  ;

4<sup>ème</sup> nombre, "2" : Deux couches forment le bloc de conduction.

Les 1<sup>er</sup> et 4<sup>ème</sup> nombres caractérisent fondamentalement le composé. Le nombre des couches d'espacement est toujours 2 et le nombre des couches de séparation est égal à celui des couches de conduction diminué de un. La structure des cuprates supraconducteurs peut être écrite avec la formule " $I_2(C-1)C$ " où I est le nombre de couches d'isolation et C est celui des couches de conduction [33]. Cette forme d'écriture n'est pas encore adoptée dans la littérature pour les composés à base d'yttrium, de terre rare ou de mercure où on préfère une écriture avec trois nombres (exemple Y123 pour l'YBaCuO).

Les composés sont divisés en familles, pour les distinguer chimiquement, appelées d'après l'élément principal de la couche d'isolation. Ces éléments sont habituellement yttrium ou terre rare, bismuth, mercure, thallium, cuivre ou plomb.

Quelques composés importants et leurs températures critiques sont énumérés dans le Tableau II.1.

Le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  a une corrélation directe avec les propriétés supraconductrices. De manière générale, la température critique  $T_c$  augmente lorsque le nombre n de couches  $\text{CuO}_2$  augmente. Les matériaux peuvent être ainsi classifiés suivant le nombre de couches  $\text{CuO}_2$  et on a par exemple :

Composé	Structure $I_2(C-1)C$	$T_c$ ( ° K )
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	2212	96
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	2223	120
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	1212	95
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	1223	135

**Tableau II.1:** Structure et températures critiques de quelques composés supraconducteurs

- matériaux à une seule couche :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  (Bi2201),  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$  (Hg1201), et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) ;
- matériaux bicouche :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+d}$  (Bi2212),  $\text{HgBa}_2\text{CaCuO}_{6+d}$  (Hg1212), et  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-d}$  (Y123) ;
- matériaux tri couche :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{10+d}$  (Bi2223) et  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+d}$  (Hg1223) [34].

### II-1-2- Anisotropie

Les propriétés supraconductrices des SHTC sont déterminées par leur structure lamellaire. L'anisotropie de cette structure a pour conséquence le comportement anisotrope de la densité du courant critique et du champ magnétique critique. La densité de courant critique est élevée lorsque la direction du courant est suivant les plans  $\text{CuO}_2$  mais deux à trois ordres de grandeur plus petite lorsque cette direction est perpendiculaire à ces mêmes plans  $\text{CuO}_2$ . Ceci est dû au fait que le passage du super courant à travers la couche isolante d'oxyde métallique se réalise par effet tunnel. De même, le champ magnétique critique est beaucoup plus élevé lorsqu'il est appliqué dans la direction perpendiculaire aux plans que dans celle parallèle à ces mêmes plans.

### II-2- Structure Cristalline des cuprates à base de bismuth

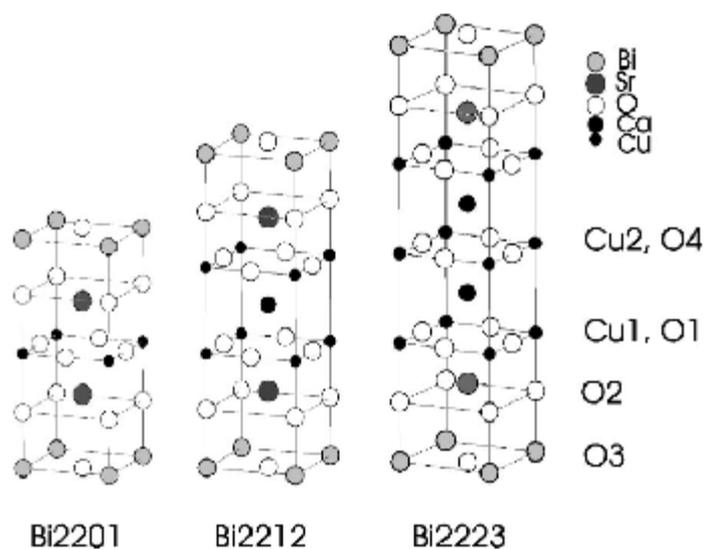
Comme cela a été dit plus haut, la famille des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (ou système BSCCO) se compose essentiellement de trois phases supraconductrices : Bi2201, Bi2212 et Bi2223 [35]. Parmi ces phases, la première phase découverte est la phase (Bi2212) en 1988 [36]. La structure lamellaire de ces composés obéit au schéma décrit dans le paragraphe II.1.1. Dans cette structure, contenant  $n$  plans  $\text{CuO}_2$  par demi-cellule, les deux plans BiO jouent le rôle de réservoir de charges et les plans supplémentaires SrO assurent la stabilité de la structure. A partir de  $n=2$ , les plans des atomes de Ca s'intercalent entre les plans voisins de  $\text{CuO}_2$ . La structure de ces composés est souvent orthorhombique avec des paramètres de maille **a** et **b** très proches (ce qui fait parfois qualifier la structure de pseudo tétragonale), alors que le paramètre **c** varie selon la phase. Les paramètres de maille, **c** de manière plus importante, varient en fonction de la teneur en oxygène ainsi que de la composition cationique. Les valeurs moyennes des paramètres de maille des trois composés, au voisinage de l'état optimal, sont reportées dans le Tableau.II.2. La structure de ces composés appartient au groupe d'espace Fmmm [37].

Phase	a(Å)	b(Å)	c(Å)
<b>Bi2201</b>	<b>5.362</b>	<b>5.374</b>	<b>24.6</b>
<b>Bi2212</b>	<b>5.414</b>	<b>5.418</b>	<b>30.7</b>
<b>Bi2223</b>	<b>5.414</b>	<b>5.418</b>	<b>37.1</b>

**Tableau. II. 2 :** Valeurs des paramètres cristallins selon la phase pour l'état optimal.

Le rôle des atomes de cuivre et d'oxygène dépend de leur position dans la maille élémentaire. La figure II.2. donne les conventions de notation utilisées pour reconnaître ces atomes.

Des travaux plus récents [38] attribuent aux trois composés une structure à symétrie tétragonale de groupe d'espace  $I4/mmm$ . Dans cette structure, on considère une maille cristallographique plus importante composée de deux mailles élémentaires comme illustré dans la Figure.II.3. Les  $n$  plans  $\text{CuO}_2$ , où s'intercalent les  $n-1$  atomes de calcium, unissent les deux mailles élémentaires. Les positions Wyckoff des atomes et les symétries de leurs sites dans une maille primitive tétragonale de groupe d'espace  $I4/mmm$  ( $D_{4h}^{17}$ ) sont énumérées pour les trois



**Fig. II.2.** Notations utilisées pour les atomes de cuivre et d'oxygène dans la maille élémentaire des trois phases de cuprates à base de bismuth [38].

phases dans le tableau II.3., avec les notations des atomes donnés dans Figure.II.2.

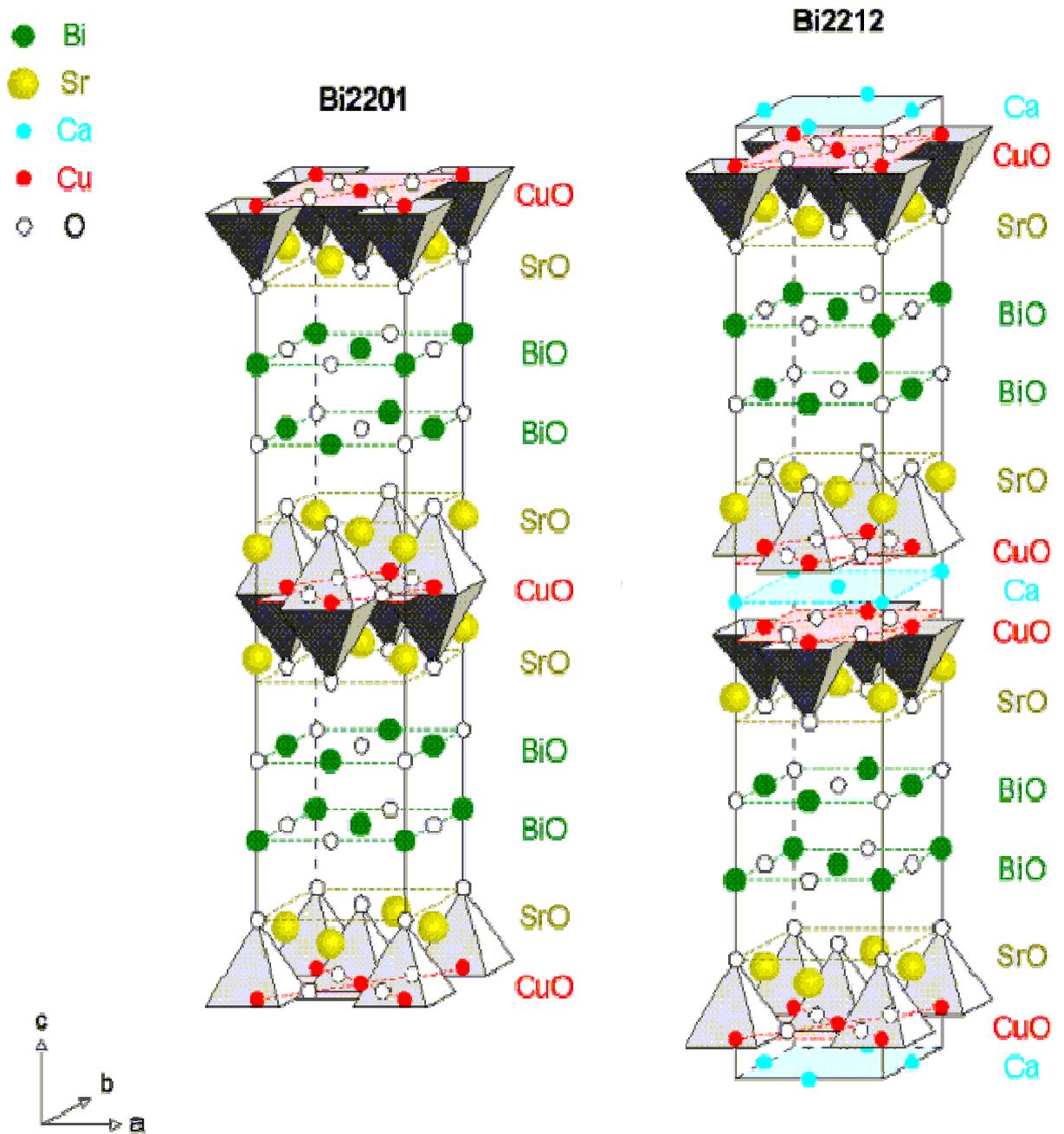


Fig. II.3. Structure cristallographique des phases Bi2201 et Bi2212 [39].

Composés	atome	Position Wyckoff	Symétrie du site	Représentation irréductible
<b>Bi2201</b>	Cu(1)	(1a)	$D_{4h}$	$A_{2u}+E_u$
	Bi,Sr,O(2),O(3)	(2e)	$C_{4v}$	$4(A_{2i}+A_{1g}+E_g+E_u)$
	O(1)	(2c)	$D_{2h}$	$A_{2u}+B_{2i}+2E_u$
<b>Bi2212</b>	Ca	(1a)	$D_{4h}$	$A_{2u}+E_u$
	Bi,Sr,Cu(1),O(2),O(3)	(2e)	$C_{4v}$	$5(A_{2i}+A_{1g}+E_g+E_u)$
	O(1)	(4g)	$C_{3v}^v$	$A_{2i}+A_{1g}+B_{1g}+B_{2i}+2E_g+2E_u$
<b>Bi2223</b>	Cu(2)	(1a)	$D_{4h}$	$A_{2u}+E_u$
	O(4)	(2c)	$D_{2h}$	$A_{2u}+B_{2i}+2E_u$
	Bi,Sr,Ca,Cu(1),O(2),	(2e)	$C_{4v}$	$6(A_{2i}+A_{1g}+E_g+E_u)$
	O(3)	(4g)	$C_{2v}^v$	$A_{2i}+A_{1g}+B_{1g}+B_{2i}+2E_g+2E_u$
	O(1)			

**Tableau II.3.:** Représentations irréductibles des positions Wyckoff des atomes dans le groupe d'espace  $I4/mmm$  ( $D_{4h}^{17}$ ) pour les composés  $Bi_2Sr_2CuO_6$  (Bi2201),  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (Bi2212) et  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (Bi2223).

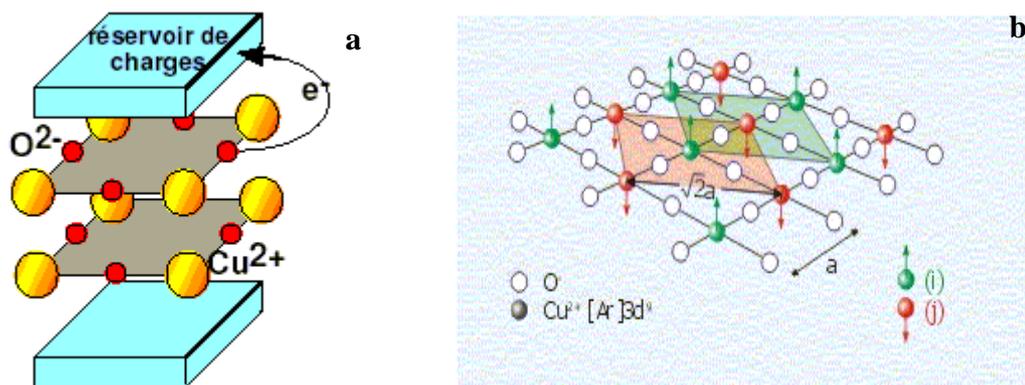
### II-3-Propriétés électroniques générales des Cuprates

La structure des SHTC en couches contenant, par maille élémentaire, un ou plusieurs plans  $CuO_2$  séparés par des plans réservoirs de charge, différents d'un système à un autre, leur confère des propriétés électroniques particulières de caractère bidimensionnel et fortement anisotrope.

#### II-3-1-Les plans $CuO_2$

Le plan  $CuO_2$  est considéré par la majorité des auteurs comme responsable de la supraconductivité à haute température critique. Le nombre de trous (Fig. II.4), transféré des plans réservoirs de charge vers les plans  $CuO_2$  [40,41], contrôle les propriétés électriques de ces matériaux. Dans ces mêmes plans, les atomes de cuivres ont des spins arrangés suivant une configuration antiferromagnétique.

Les atomes du cuivre des plans  $\text{CuO}_2$  sont nettement plus proches des atomes d'oxygènes du plan ( $1.9 \text{ \AA}$ ) que des atomes d'oxygènes à leur verticale ( $2.4 \text{ \AA}$ ). Le recouvrement entre orbitales des atomes du cuivre et des atomes d'oxygène est important. Ceci autorise un dopage des plans  $\text{CuO}_2$  par des trous en nombre variable, via un mécanisme de transfert de charge entre les atomes d'oxygène et les plans réservoirs de charge.



**Fig. II.4.** Représentations schématiques des plans  $\text{CuO}_2$ [40,42] :

- Transfert des charges entre les ions  $\text{O}^{2-}$  (représentés en rouge) et les réservoirs de charge;
- Ordre antiferromagnétique des spins  $\text{Cu}^{2+}$ .

Les propriétés magnétiques des plans  $\text{CuO}_2$  sont contrôlées par les spins des ions  $\text{Cu}^{2+}$  où la dernière couche a une configuration  $3d^9$ . Les spins de ces ions forment un système bidimensionnel avec un ordre antiferromagnétique. Le système peut aussi être considéré comme équivalent à la composition de deux sous-réseaux ayant un ordre ferromagnétique.

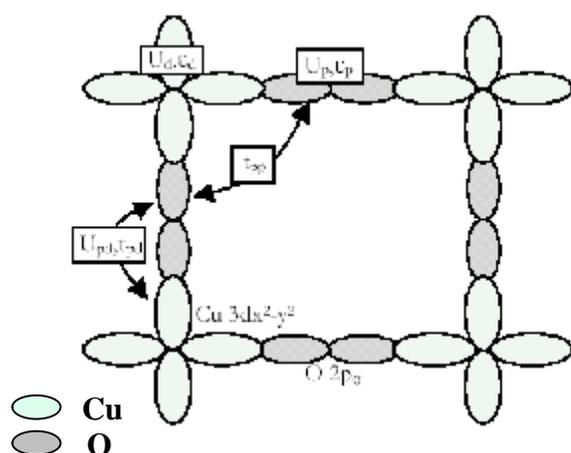
L'originalité des SHTC s'explique par trois propriétés particulières des plans  $\text{CuO}_2$  :

- Configuration électronique  $3d^9$  des ions de transition  $\text{Cu}^{2+}$  et leur positionnement au centre d'un octaèdre d'oxygène ; ces ions possèdent un trou unique sur une orbitale d de type  $x^2-y^2$  ; la répulsion coulombienne  $U_d$  sur cette orbitale est très élevée ( tableau. II.4.) ; la faible valeur  $\frac{1}{2}$  du spin de  $\text{Cu}^{2+}$  renforce les effets de fluctuations quantiques du spin ;

- Une très forte covalence entre ions  $\text{Cu}^{2+}$  et ions  $\text{O}^{2-}$ , liée à la géométrie des plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par  $1.9 \text{ \AA}$ ) et au fait que les niveaux électroniques  $\varepsilon_p$  de l'oxygène et  $\varepsilon_d$  du cuivre sont les plus proches; cette covalence correspond à l'hybridation entre l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre et l'orbitale  $2p_\sigma$  de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu ;

- Renforcement des effets quantiques par la structure bidimensionnelle.

La figure II.5 donne une représentation schématique des orbitales pertinentes associées aux plans  $\text{CuO}_2$  [43]. Le tableau II.4 donne les valeurs des répulsions coulombiennes  $U$ , des sauts  $t$  et de l'écart  $\Delta$  entre les niveaux O et Cu représentées dans la figure II.5. Comparées aux valeurs observées dans des systèmes similaires, celle de  $\Delta$  est faible alors que celle de  $t_{pd}$  est élevée. L'énergie dominante est  $U_d$ . La forte covalence p-d, la forte répulsion coulombienne  $U_d$  et la bidimensionalité font des plans  $\text{CuO}_2$  des systèmes fortement corrélés de basse dimension.



**Fig. II.5.** Configuration des orbitales dans les plans  $\text{CuO}_2$ [43].

$U_p$	$9.5 \pm 1$
$U_d$	$5 \pm 1$
$U_{pd}$	$1 \pm 0.5$
$\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d$	$3.5 \pm 0.5$
$t_{pd}$	$1.5 \pm 0.2$
$t_{pp}$	$0.65 \pm 0.05$

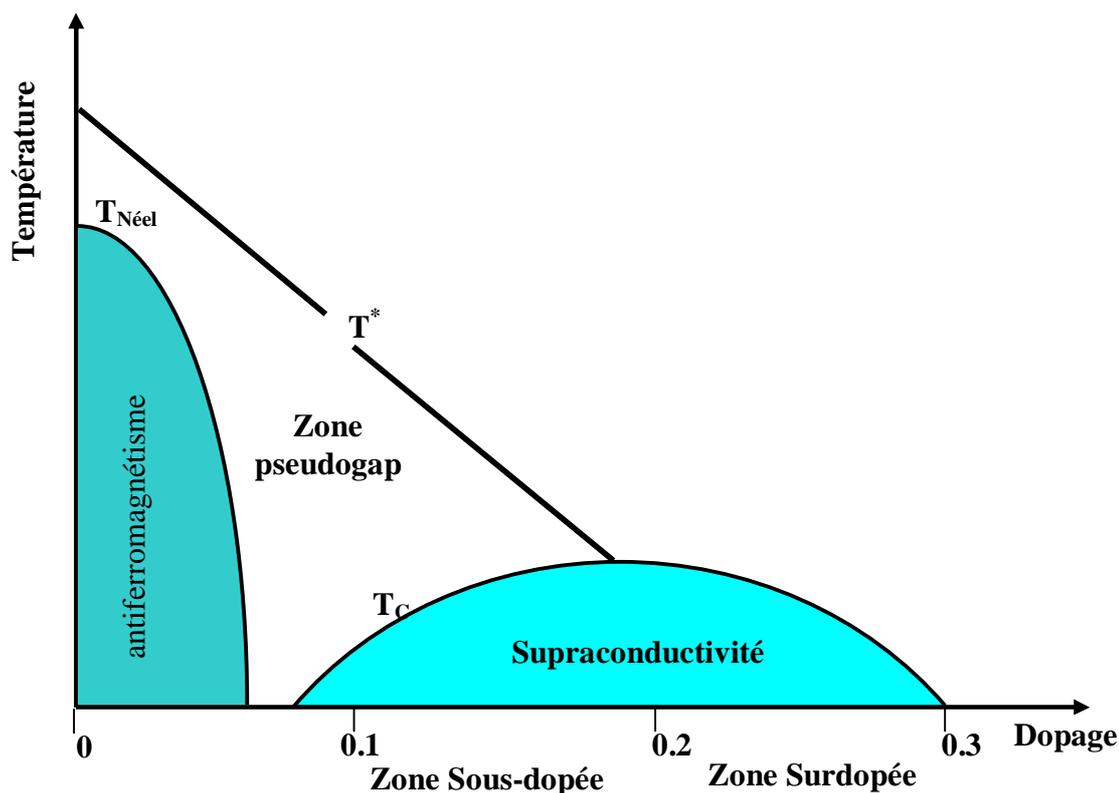
**Tableau II.4 :** Valeurs en eV des énergies représentées dans la figure II.5. [43].

### II-3-2-Plans $\text{CuO}_2$ non dopés

Lorsqu'il n'y a pas de porteurs de charge supplémentaire, les trous des plans  $\text{CuO}_2$  ne peuvent pas se déplacer dans le réseau à cause de la répulsion  $U_d$ . Ceci est en contradiction avec le calcul de bande sans corrélations qui prédit un comportement métallique à mi-remplissage. Les plans  $\text{CuO}_2$  sont des isolants de Mott à transfert de charge. Le couplage  $J$  d'échange, mesuré par diffusion de neutrons, entre les deux populations d'atomes de cuivre (spins parallèles et spins antiparallèles) est de l'ordre de 100 à 130 meV, c'est à dire 1000 à 1500 K, selon les composés. Les cuprates non dopés ainsi être décrits par un hamiltonien de Heisenberg de spins  $\frac{1}{2}$  à deux dimensions. La température de Néel ( $T_N$ ) de l'ordre antiferromagnétique, formé par les atomes de cuivre, est comprise entre 250K et 400 K [43].

### II-3-3- Dopage des plans $\text{CuO}_2$ et diagramme de phase

Les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) à base d'oxydes de cuivre présentent un diagramme de phase ( $T$ , dopage) analogue à celui, de la phase Bi2212, schématisé sur la (Figure II.6.). En absence de dopage ou pour un dopage très faible, le composé est un



**Fig. II.6.** Diagramme de phase du composé Bi2212 en fonction du dopage dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Le dopage est exprimé nombre de trous par cellule  $\text{CuO}_2$ .

isolant de Mott avec un ordre antiferromagnétique en dessous d'une température  $T_N$ . L'augmentation progressive des trous provoque la disparition de l'antiferromagnétisme, puis l'apparition d'une phase intermédiaire désordonnée de type verre de spin. A partir d'une certaine valeur de dopage, le composé devient supraconducteur en dessous d'une température critique  $T_C$ . Le domaine de dopage où le composé est supraconducteur peut se diviser en deux parties : sous-dopée et sur-dopée. La température critique augmente avec le dopage jusqu'à un maximum, correspondant à un dopage dit « optimal », pour ensuite décroître. Pour ces valeurs de dopage et au-dessus de  $T_C$ , le composé est métallique. Ce comportement métallique est le résultat d'une décroissance, quand la température décroît, de la résistivité dans les plans. La valeur de résistivité est alors relativement faible comparée à celles des semi-conducteurs et isolants. Avec un dopage beaucoup plus important, de l'ordre de 0.3 pour la phase Bi2212, le composé n'est plus supraconducteur. Dans la région sous-dopée et au-dessus de la ligne de  $T_C$  (dans la zone où le composé est dans son état normal), une nouvelle ligne, correspondant à la suppression (ou au gel) des excitations électroniques de basse énergie, peut être tracée. La température correspondant à cette ligne est notée  $T^*$ . Cette ligne est distincte des autres car elle ne représente pas une vraie transition de phase, et en particulier aucun pic dans la chaleur spécifique ne lui

correspond. Ce passage connu sous le nom "d'ouverture d'un pseudogap". Le tableau II.3 reporte les diagrammes de phase en fonction du dopage pour les cuprates les plus utilisés.

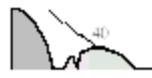
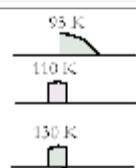
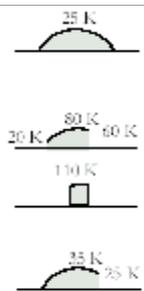
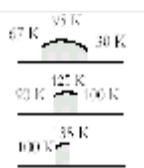
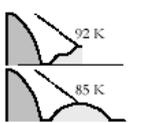
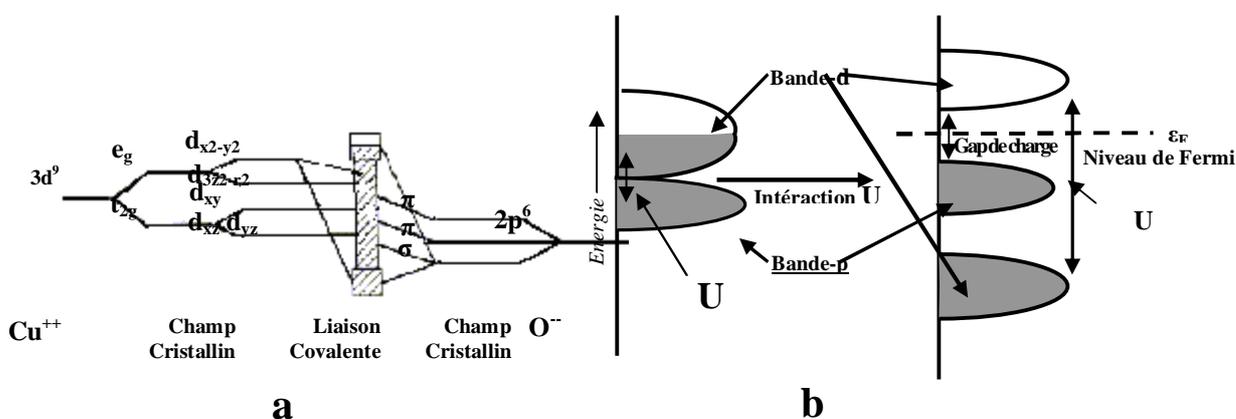
Composé	Nb plans /nom	Diagramme de phase	Spécificités
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	1/0201		Effets structuraux liés aux tilts des octaèdres d'oxygènes, distorsion à $x=1/8$ Dopage inhomogène.
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	1/2201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}/$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{CuO}_{6+y}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$	1/2201 2/2212 3/2223 2/2212		Superstructure incommensurable liée à une modulation des plans réservoirs BiO. Dopage peut-être inhomogène. Se clivent facilement donc idéaux pour des techniques de surface. Très anisotropes
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	1/1201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{6+x}$	2/123		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface. Réservoirs : des chaînes Cu-O-Cu qui confèrent une certaine anisotropie dans le plan. Peu anisotrope selon c, le dopage x est différent du nombre de porteurs par plans.

Tableau II.3 : Diagramme de phase en fonction du dopage des cuprates les plus étudiées.

### II-3-3-1-Région antiferromagnétique

Comme dit plus haut, l'ion cuivre des plans  $\text{CuO}_2$  a une valence +2 correspondant à une configuration électronique  $3d^9$ . La valeur  $\frac{1}{2}$  du spin dans l'orbital  $d$  se traduit, sous l'influence du champ cristallin, par une bande "d", des atomes de cuivre, composée de plusieurs bandes d'énergie (Figure II.7.a.). Parmi celles-ci, la bande  $d_{x^2-y^2}$ , à cause de la forte répulsion coulombienne  $U_d$ , se divise en deux morceaux correspondant aux deux niveaux de Hubbard. Le niveau bas est occupé par l'électron célibataire alors que le niveau haut est occupé par le trou (Figure II.7.b.). La bande  $p$  de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard, centrée dans le gap d'énergie se trouvant entre ces deux niveaux. Les trous restent localisés sur les sites du cuivre et les cuprates montrent un comportement isolant [41].



**Fig II.7 :** a) Niveaux d'énergies mis en jeu entre les ions  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans le plan  $\text{CuO}_2$  ;  
 b) Diagramme d'énergie correspondant : création des niveaux de Hubbard et intercalation de la bande  $p$  de l'oxygène.

La description du système par un hamiltonien de Hubbard à trois bandes ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{px}$  et  $d_{py}$ ) fait intervenir les termes cinétiques et coulombiens sur O et Cu. Ce comportement caractéristique d'une bande unique s'explique par la forte covalence entre Cu et O : le trou introduit par dopage s'hybride avec le trou Cu et l'ensemble forme une seule entité. Le trou, introduit par dopage, se délocalise sur les orbitales de quatre oxygènes autour d'un cuivre, comme le proposent Zhang et Rice [44]. Le spin porté par ce trou peut alors former avec le trou du cuivre un singulet ou un triplet. De récentes mesures de photo émission résolue en spin, utilisant un état intermédiaire caractérisé par un couplage spin-orbite, dans des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ayant un dopage optimum, semblent confirmer l'existence de tels singulets. Le hamiltonien de Mott-Hubbard à une seule bande pouvant décrire les plans  $\text{CuO}_2$  dopés est alors:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle S} (c_{iS}^{\dagger} + c.c.) - t' \sum_{\langle i,i' \rangle S} (c_{iS}^{\dagger} c_{i'S} + c.c.) + U \sum_i h_i^{\uparrow} h_i^{\downarrow}$$

Où : -  $t$  et  $t'$  décrivent le saut entre premiers voisins et seconds voisins respectivement ;

-  $U$  décrit la répulsion coulombienne.

Le porteur de charge élémentaire associé à cet hamiltonien n'est ni le trou sur Cu, ni le trou sur O, mais un objet composite dont la densité de spin est associée, essentiellement sur le site Cu, à l'existence de singulets. Les propriétés du système devraient évoluer proportionnellement à  $1-x$ ,  $x$  étant le nombre de trous créés par le dopage. L'hamiltonien de Hubbard peut être transformé, dans la limite d'un couplage fort où  $U/t \gg 1$ , en un hamiltonien simplifié dit «  $t$ - $J$  » :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle_S} (1-h_{i-S}) c_{iS}^\dagger c_{jS} (1-h_{j-S}) + c.c.) + H_t + J \sum_{\langle i,j \rangle} [S_i S_j - \frac{1}{4} h_i h_j]$$

Ce modèle interdit la double occupation d'un site (comme si  $U$  était infini). Le terme  $J S_i S_j$  traduit un couplage d'échange antiferromagnétique entre proches voisins où  $J = 4t^2/U$ . A mi-remplissage, le hamiltonien de Heisenberg décrit le cas du cuprates non-dopé antiferromagnétique.

### II-3-3-2- Région supraconductrice

Elle est divisée en deux parties.

-Partie correspondant au sous-dopage : la température critique  $T_c$  augmente avec le dopage jusqu'à une valeur maximale dite dopage optimal. De récentes mesures de la linéarité de la résistivité et la dépendance en  $1/T$  de l'effet Hall montrent que le transport est non usuel. Le magnétisme est marqué par la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les densités des spins sur les sites cuivre avec une réminiscence de la phase antiferromagnétique.

- Partie correspondant au sur-dopage :  $T_c$  décroît quand le dopage augmente jusqu'à disparition de la supraconductivité. Dans ce régime, les études expérimentales sont très incomplètes dans l'état actuel des connaissances par rapport aux régimes sous dopés. Elles sont parfois peu reproductibles d'une famille de composés à une autre. Différentes observations vont dans le même sens : La résistivité des plans semble tendre, comme dans un métal, vers une proportionnalité au carré de la température ; Les mesures de photoémission montrent l'existence d'une surface de Fermi ; L'anisotropie est réduite ; La susceptibilité statique et les mesures en RMN, du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  du cuivre des plans, montrent un comportement constant semblable à celui d'un métal ; Les mesures de neutrons ne permettent pas de mettre en évidence de fortes corrélations magnétiques

## II-4-Effet des substitutions

### II-4-1-Introduction

L'influence des impuretés sur les supraconducteurs est souvent utilisée comme une sonde efficace de leurs propriétés physiques. L'utilisation des substitutions permet de tenir une des clefs de la compréhension de la supraconductivité : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système. Ceci devrait permettre de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. La substitution par des atomes, de valence ou de rayon atomique différent, va se traduire par une modification, du dopage d'une part, et de la structure d'autre part, dans l'environnement immédiat du site substitué. Lorsque l'atome substituant a un moment magnétique, son influence est beaucoup plus complexe.

Les premières substitutions dans YBaCuO ont été faites en site cuivre (Tarascon, 1988) [45] et semblaient pouvoir être classées en deux catégories. Une première famille regroupe les substitutions au Fe, Co, Ga et Al qui se substituent en site des chaînes et réduisent faiblement  $T_C$ . Une seconde famille regroupe Zn et Ni qui se substituent en site des plans et réduisent fortement  $T_C$ . Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaîne LaSrCuO et BiSrCaCuO où tous les substituants se substituent dans les plans et réduisent fortement  $T_C$ . De plus, les anomalies observées pour l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques constituent un autre outil pour révéler les spécificités des cuprates. En particulier, le zinc (Zn) non magnétique (bande  $3d^{10}$  pleine) détruit 2 à 3 fois plus vite  $T_C$  que le nickel (Ni) magnétique (configuration  $3d^8$ : spin = 1)[41].

### II-4-2-Substitution dans les plans $CuO_2$

Pour réussir à substituer le cuivre, il faut que l'atome qui le remplace ait un rayon ionique comparable à celui du cation  $Cu^{+2}$  et la possibilité de former des coordinations pyramidales, tétraogonales ou en plan carré avec l'oxygène[14]. Le nickel (Ni) et le zinc (Zn) remplacent le cuivre du plan  $CuO_2$  sans induire de changement significatif de structure. Cependant,  $T_C$  décroît plus rapidement dans ces cas qu'avec une augmentation cationique de +3. Ceci montre que la perte de continuité structurale des plans  $CuO_2$  a une plus grande influence sur la température de transition supraconductrice  $T_C$ , que les changements de structure induits par un dopage sur les chaînes CuO. La comparaison du dopage par Ni et Zn montre que  $T_C$  décroît plus rapidement avec l'augmentation du taux de Zn qu'avec celui de Ni. Par contre, la résistivité à l'ambiante augmente plus rapidement et le rapport relatif de résistance RRR [  $R(300)/R(0)$  extrapolée ]

diminue plus rapidement avec l'augmentation du taux de Ni qu'avec celui de Zn. Zn détruit plus rapidement la phase supraconductrice alors que la phase métal normale est détruite plus rapidement par Ni [46].

La détermination de l'influence des propriétés magnétiques du substituant sur celles des plans  $\text{CuO}_2$  est difficile dans le cadre de mesures magnétiques macroscopiques classiques. L'étude pourrait être possible avec une mesure hyper fine telle que la RMN avec des isotopes de l'atome substituant[47]. Cette mesure est en générale interdite par des limitations techniques comme la très forte relaxation des spins du réseau de l'atome substituant. De nombreux travaux théoriques prédisent pour le moment, à une température inférieure à  $T_C$ , une dépendance en fonction du gap supraconducteur et de la température de Kondo  $T_K$  du moment dans l'état normal.  $T_K$  est une indication de l'écrantage du moment par les électrons de conduction.  $T_K$  dépend du couplage de ce moment à ces porteurs de charge. La condensation, dans l'état supraconducteur, des porteurs en paires de Cooper, devrait se traduire par une diminution de l'écrantage Kondo. Cet effet n'a pas été observé expérimentalement. Pour des moments faibles et à des températures faibles, la susceptibilité de Curie du moment devrait être rétablie. Dans l'état normal, des atomes sans moment magnétique, comme le zinc et le lithium, induisent un moment local dans le voisinage du site sur lequel ils substituent. Ce moment est induit essentiellement sur les quatre atomes de cuivre proches voisins de l'atome substituant. Les susceptibilités statiques et dynamiques montrent un comportement semblable à celui de l'effet Kondo avec une gamme étendue des valeurs de  $T_K$ . Ces valeurs peuvent être couvertes en changeant le dopage en trous. L'effet de la supraconductivité sur ces moments a deux aspects : persistance des corrélations magnétiques dans l'état supraconducteur et influence du couplage par onde de symétrie  $d$  sur l'écrantage Kondo.

#### II-4-3-Substitution dans les autres sites

Il est aussi possible de doper les plans  $\text{CuO}_2$  en provoquant un transfert de charge depuis les blocs réservoirs [43]. Ce transfert de charge s'obtient en changeant la composition de ces blocs constitués généralement d'un atome de valence positive (cation) entouré d'atomes d'oxygène. Le changement est effectué soit par ajout d'atomes d'oxygènes, soit en remplaçant les cations par d'autres atomes de valence différente. Dans les familles  $\text{YBaCuO}$ ,  $\text{HgBaCuO}$ ,  $\text{TlBaCuO}$  par exemple, on peut introduire dans des sites lacunaires du réseau des oxygènes supplémentaires. Dans les familles  $\text{LaCuO}$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ , on peut substituer aléatoirement le  $\text{La}^{3+}$  par le  $\text{Sr}^{2+}$ , ou l' $\text{Y}^{3+}$  par le  $\text{Ca}^{2+}$ . Les ions oxygènes  $\text{O}^{2-}$  des plans se transforment alors en

O<sup>-</sup> pour préserver la neutralité électrique. La substitution cationique hétérovalente ou l'oxydation mènent ainsi à l'introduction de trous sur l'orbitale 2p des oxygènes des plans.

#### **II-4-4-Substitution dans la phase Bi2212**

##### **II-4-4-1-Substitution dans le site Bi**

Les substitutions dans les cuprates à base de bismuth ont concerné principalement la phase Bi2223 et le site Bi dans le but de faciliter l'obtention et la stabilité de la phase. C'est ce que montrent, en 1988, M. Takano et al [48] avec une substitution partielle de Bi par Pb. Le remplacement partiel du bismuth par du plomb ou de l'antimoine permet de synthétiser des composés avec des propriétés supraconductrices stables et une T<sub>c</sub> plus élevée. Ceci serait la conséquence du changement partiel, induit par la substitution du bismuth par un atome de valence inférieure, de la valence du cuivre de +2 à +3 [49].

La substitution partielle, dans les composés de départ, de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par PbO aide à stabiliser la phase Bi2223 et augmente de ce fait sa fraction volumique. Ceci a permis de mettre au point des processus de fabrication ayant de plus grands rendements et de rendre possibles les produits utilisant ces matériaux [50]. Une proportion stœchiométrique 15% de Pb, à la place de Bi, est suffisante pour obtenir une phase Bi2223 pure et stable, comme le montrent Ertan Sahin et al [51].

En ce qui concerne la phase Bi2212, la substitution de Bi par Pb se traduit par une amélioration remarquable des propriétés supraconductrices. C'est le cas des propriétés d'ancrage des vortex telles que la ligne d'irréversibilité et la densité de courant critique sous champ magnétique. De plus, si la stœchiométrie en oxygène est bien contrôlée, une grande amélioration de la densité de courant critique est possible jusqu'à 77 K [52,53,54].

##### **II-4-4-2-Substitution dans le site Sr**

L'effet de la substitution par Pr sur la supraconductivité et le couplage des plans CuO<sub>2</sub> dans le composé Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> a été étudié par H. Salamati et al [55]. La température de transition T<sub>C</sub> augmente légèrement d'abord pour atteindre un maximum à x=0.1 puis diminue graduellement. Cette diminution n'est pas très rapide, mais T<sub>C</sub> s'annule soudainement quand le contenu de Pr est proche de x=0.6. Le remplissage des trous est une possible explication de la suppression de T<sub>C</sub>. Le volume supraconducteur effectif diminue également avec le taux de Pr. Les analyses de fluctuation de la conductivité montrent que la constante J couplage des plans CuO<sub>2</sub> diminue aussi avec l'augmentation du taux de Pr.

Ce n'est pas le cas du composé Y123 où la substitution de Y par Pr [56] change seulement la densité de trous dans les plans  $\text{CuO}_2$ , alors que la structure des chaînes  $\text{CuO}$  demeure inchangée. Dans de tels échantillons, les  $T_C$  obtenues sont de 92, 75 et 40 K pour un taux de Pr  $x = 0, 0.15$  et  $0.35$ , respectivement.

#### II-4-4-3-Substitution dans le site Ca

La substitution dans ce site est, en général, effectuée dans le but de préparer des échantillons sous dopés. Il s'agit alors de substituer un élément de la structure par un atome ayant une valence plus élevée. Ainsi la substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Y}^{3+}$  s'avère être la plus efficace. Cette substitution induit une diminution de la concentration en trous dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Des échantillons fortement sous dopés sont obtenus avec des concentrations de 20% ( $T_C = 35$  K) et 35% ( $T_C = 40$ K) d'yttrium ajoutés à 50% de plomb. La figure.II.8 montre les mesures de résistivité en fonction de la température pour des échantillons de Bi2212 dopés à l'yttrium et de Y123 dopés au præsidium [56]. Les résistivités des échantillons non dopés ont une variation linéaire sur une gamme étendue de température. L'augmentation de la résistivité à la température ambiante semble être due à la réduction de la concentration en porteurs induite par la substitution par Y ou Pr. Toutefois, le désordre induit par ces mêmes substitutions peut également contribuer à l'augmentation de résistivité à l'ambiante. La résistivité a un comportement métallique jusqu'à  $T_C$ . Un changement caractéristique de la pente  $d\rho/dT$  peut être remarqué à la température  $T^*$  indiquée sur la figure par des flèches.  $T^*$  augmente avec la concentration de Y ou de Pr.

Le calcium peut aussi être substitué par Pr. C'est ce que montrent X. F. Sun et al [57] sur des monocristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_y$  ( $x = 0 \div 0.78$ ) en étudiant l'effet de Pr sur la supraconductivité et le couplage des plans  $\text{CuO}_2$ . La variation de la température critique en fonction de la concentration de Pr peut être décrites par une relation parabolique universelle :

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

La décroissance linéaire de la densité  $n$ , des porteurs de charge, en fonction de  $x$  est une indication que le remplissage des trous est la principale cause de la suppression de  $T_C$ . La fraction de volume supraconducteur diminue également avec le taux  $x$  de Pr suivant une loi quadratique. Ce comportement serait dû à la perte locale de supraconductivité et à l'affaiblissement, causé par la substitution de Pr, du couplage des plans  $\text{CuO}_2$ . L'augmentation, avec  $x$ , du facteur d'anisotropie montre la destruction du couplage des plans  $\text{CuO}_2$  par Pr.

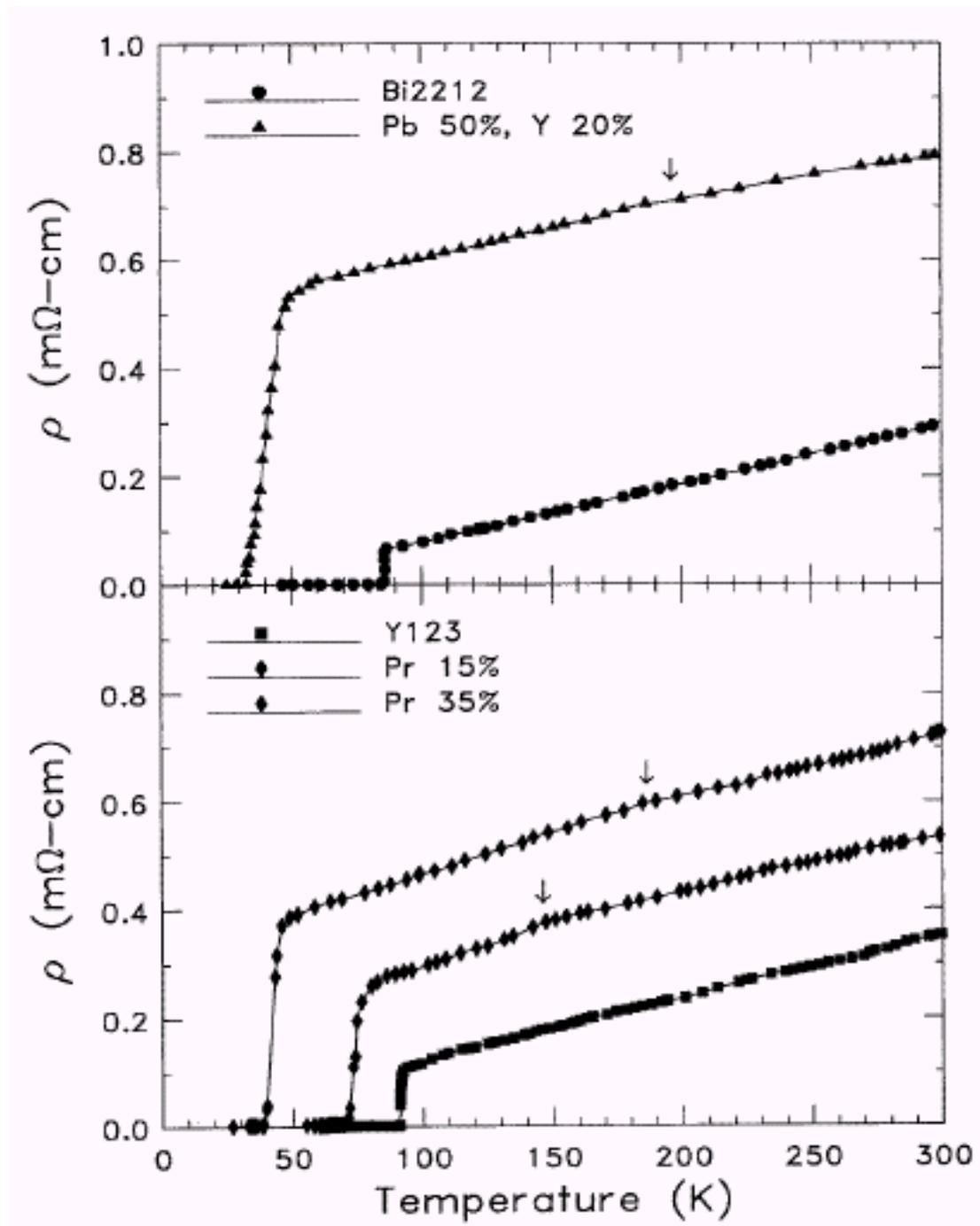


Fig. II.8. Les mesures de résistivité en fonction de la température [56].

#### II-4-4-4-Substitution dans le site Cu

La substitution sur les emplacements de Cu est fondamentalement différente de celle sur les emplacements de Ca. L'effet de la substitution sur les emplacements de Cu est beaucoup plus fort parce qu'il affecte directement les propriétés supraconductrices par des changements dans les plans  $\text{CuO}_2$  alors que la substitution sur Ca affecte principalement le réservoir de charge. Cette relative importance persiste malgré la possible diffraction des porteurs de charge induite dans le voisinage de l'atome substituant sur Ca.

Une diminution de  $T_c$  est observée par Y. K. Kuo et al [58] avec une substitution aussi bien par une impureté magnétique, telle que le nickel, que non magnétique, telle que le zinc. C'est ce que montre aussi A. Mourachkine [59] sur des monocristaux, dopés par Ni ou Zn, élaborés en utilisant la méthode de flux. Avec des taux 1.5 % pour Ni et 1% pour Zn, les  $T_c$  des deux composés sont comparables et comprises entre 75 et 76 K. L'impureté magnétique (Ni) a deux états d'oxydation,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$ , alors que l'impureté non magnétique (Zn) n'en a qu'un seul,  $\text{Zn}^{2+}$ . La densité d'états est aussi affectée, mais de manière différente, par le dopage par Ni et Zn. L'auteur explique la réduction de  $T_c$  dans le cadre d'un modèle phénoménologique où la supraconductivité est considérée comme la résultante d'un couplage de type magnétique entre les plans  $\text{CuO}_2$  qui sont considérés comme étant des rubans avec une charge électrique. Les fluctuations de charge dans ses rubans se traduisent par des ondes de spins qui les couplent. L'effet de l'impureté est d'ancrer le ruban et donc de réduire la fluctuation et la supraconductivité.

Le dopage par Ni affecte aussi les propriétés physiques dans l'état normal comme le montrent H.L. Liu et al [60] avec une étude des propriétés optiques dans le plan ab. Dans l'état normal, la substitution par Ni provoque un changement considérable de la dépendance en fréquence de la conductivité optique.

L'étude, faite par D. T. Verebelyi et al [61], de l'effet des substitutions, par des atomes possédant un moment magnétique (Co, Fe et Ni), sur la conductivité thermique montre que la supraconductivité n'est pas détruite. Par contre, cette même étude montre que la singularité dans la conductivité thermique, habituellement observée en-dessous de  $T_c$ , diminue avec le dopage. Ces auteurs ont mis au point un modèle phénoménologique qui sépare, dans la conductivité thermique, la contribution des phonons de celle des électrons en assumant un comportement en verre de phonons correspondant à un court libre parcours moyen. Ce modèle permet de montrer que la densité des porteurs de charge supraconducteurs diminue avec le dopage et que la condensation des porteurs de charge est incomplète.

L'étude de M.J. Skove et al [62] sur l'effet, de la substitution par Co, sur la résistivité montre un comportement dépendant de la concentration de Co :

- pour les basses concentrations : la  $T_C$  diminue avec la concentration de Co et la résistivité résiduelle extrapolée depuis la transition jusqu'à 0K change très peu ;

- autour d'une concentration critique : une compétition est observée entre un comportement supraconducteur, mis en évidence par un creux dans la courbe, et un comportement semi-conducteur ou isolant ; le recuit sous atmosphère d'oxygène permet de rendre le composé supraconducteur ou d'augmenter le creux dans la résistivité suivant la concentration de Co ;

- pour les concentrations supérieures : la disparition totale de la supraconductivité est observée.

## **II-4-5-Substitution dans la phase Bi (Pb) 2212**

### **II-4-5-1-Introduction**

Comme cela a été dit plus haut, le rôle de la substitution du bismuth par la plomb dans la phase Bi2212 est d'augmenter la  $T_C$  et la densité de courant critique. Le plomb modifie la densité des trous au niveau du réservoir de charge constitué par la couche BiO. L'effet du plomb peut ainsi servir de modérateur ou d'amplificateur lorsque une deuxième substitution est effectuée soit au niveau des plans  $\text{CuO}_2$  soit au niveau des autres plans (Sr ou Ca).

### **II-4-5-2-Substitution dans le site Ca**

Avec une substitution par Dy, H. Berger et al [63] montrent la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans la phase Bi(Pb)2212. Lorsque la supraconductivité disparaît, le ferromagnétisme persiste jusqu'à la température ambiante. Ce phénomène avait été déjà découverts dans des systèmes à fermions lourds et dans des SHTC au ruthénium. En ce qui concerne la phase Bi(Pb)2212 dopée avec Dy, les auteurs montrent que les phases ferromagnétiques et supraconductrices ne sont pas séparées mais constituent une seule phase. Ce résultat amène beaucoup de questions dont la principale concerne le passage de l'ordre antiferromagnétique des plans  $\text{CuO}_2$  à un ordre ferromagnétique en sachant que les propriétés magnétiques de Dy ne peuvent pas expliquer ce phénomène.

**II-4-5-3-Substitution dans le site Cu**

La substitution par Zn ou Co se traduit par une diminution de la  $T_C$  comme le montre le travail de M.K.Yu et J.P.Franck [64]. La diminution induite par le cobalt est beaucoup plus importante que celle induite par le zinc sauf que pour ce dernier la supraconductivité disparaît beaucoup plus tôt. Avec des mesures de chaleur spécifique, les auteurs montrent que dans le cas de la substitution par Co le matériau présente une supraconductivité sans gap.

*Chapitre III*

*Elaboration de la phase  
Bi(Pb,Zn)2212 et Technique  
de Caractérisation*

Ce chapitre présente la méthode d'élaboration de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation.

### III-1-Introduction

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des supraconducteurs à haute température critique à base bismuth : réaction à l'état solide, coprécipitation, sol gel, spray drying, Freeze drying citrates. Nous avons utilisé, pour la synthèse de nos échantillons, la méthode de réaction à l'état solide ou voie solide.

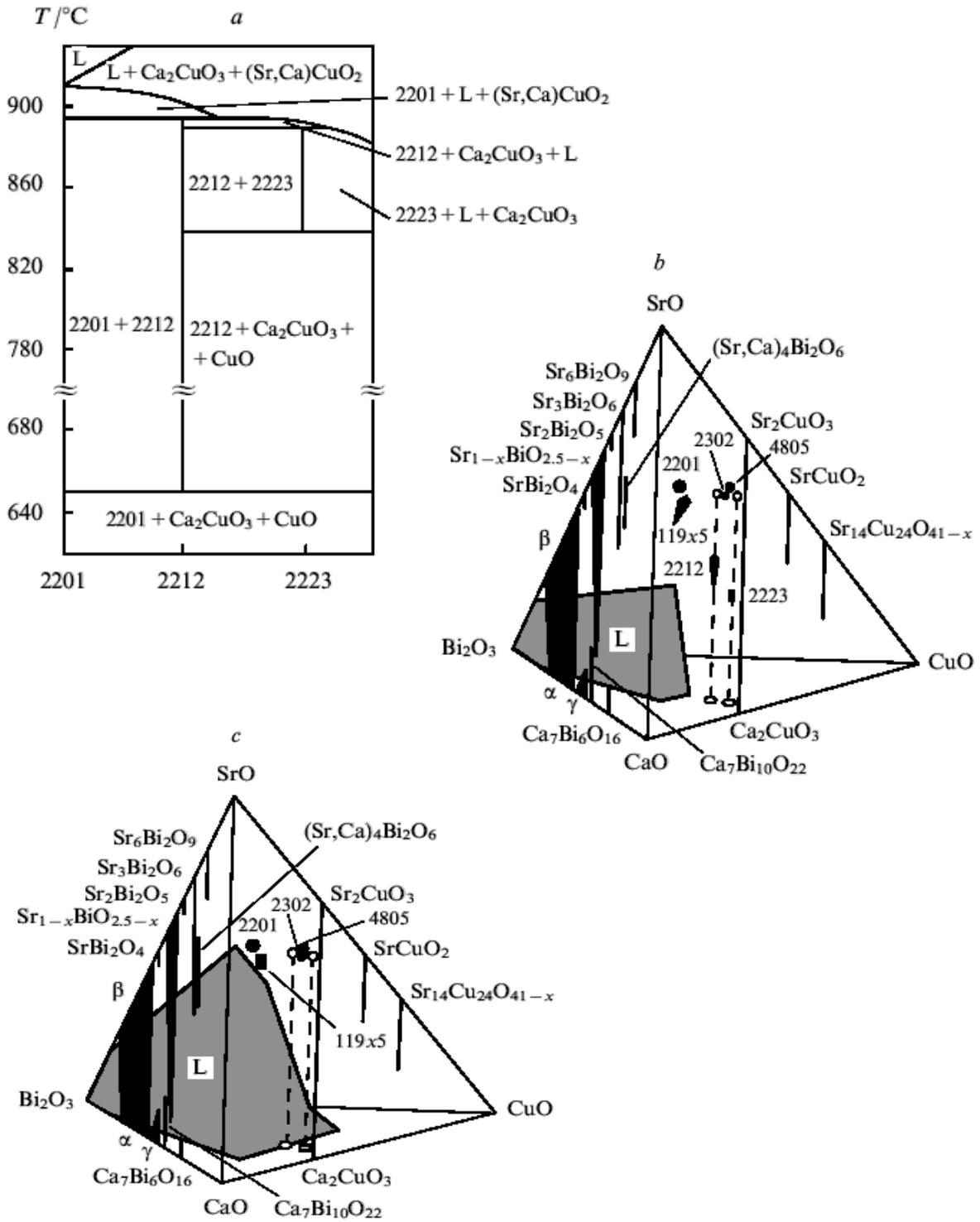
Cette méthode consiste à mélanger des poudres d'oxydes ou carbonates des cations constitutifs de la céramique et à les faire réagir par traitement thermique, éventuellement en plusieurs étapes, avec des broyages intermédiaires. Elle présente l'avantage de la simplicité et permet, moyennant quelques précautions élémentaires, un bon contrôle de la stœchiométrie des cations. Elle donne par ailleurs d'excellents résultats pour certains supraconducteurs comme par exemple  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

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

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

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

des températures utilisées. Les figures III.1b et III.1c représentent les diagrammes de phase, du système quasi-quaternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-SrO-CuO}$ , mesurés à 850 et 910°C respectivement. Ces



**Fig. III.1.** Exemples de diagrammes de phase du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-SrO-CuO}$  : (a) Section polytherme suivant l'axe  $\text{Bi}2201\text{-Bi}2223$  ; (b) Diagramme de phase à 850°C ; (c) Diagramme de phase à 910°C [65].

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

Beaucoup de travaux ont été faits pour comprendre les relations et les équilibres de phase dans le système quaternaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CaO-CuO, avec et sans substitution par PbO. La phase Bi2212, plus facile à détecter, est connue pour être thermodynamiquement stable sur une large gamme de température avec une présence de la plupart des composés existant dans ce système [65].

Dans le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CaO-CuO la première fusion se produit légèrement en dessous de 770°C à l'air pour une composition Bi<sub>9,5</sub>(Cu,Ca)<sub>5</sub>O<sub>x</sub>. Un équilibre thermodynamique entre la phase Bi2212 et le liquidus est observé à des températures supérieures à 825÷830°C. La composition du liquidus est très pauvre en Sr avec un contenu intermédiaire en Ca, Cu et Bi. La cristallisation a lieu vers 820-825°C avec la formation des phases Bi2212, CuO, Bi2201 et (Sr-Bi)- $\gamma$  (ou Bi2110). Avec l'augmentation de la température, la composition du liquidus augmente d'abord vers les compositions riches en Ca, Cu et Bi et puis vers les compositions riches en Sr. A environ 850°C le liquidus s'étend à partir de la région riche en Bi du tétraèdre (du diagramme quaternaire de phase) vers Bi<sub>2</sub>SrCaCuO<sub>x</sub>. La composition du liquidus en équilibre avec les phases Bi2212 et Bi2223 a été déterminée comme étant Bi<sub>2</sub>Sr<sub>1+1.3</sub>Ca<sub>0.4+1</sub>CuO<sub>x</sub> et Bi<sub>2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.9</sub>CuO<sub>x</sub> respectivement. A environ 900°C à l'air, les phases supraconductrice se décomposent [66].

La volatilité des composés métalliques de départ rend difficile la stabilisation de la phase supraconductrice de ces composés. Plusieurs études ont prouvé que la substitution chimique, telle celle faite avec le Pb dans les couches Bi-O, améliore la conduction dans les blocs, permet d'obtenir une grande diminution de l'anisotropie et une amélioration significative du courant critique [14]. Cette substitution, qui se fait habituellement par remplacement partiel de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par PbO dans les composés de départ, permet en particulier de stabiliser la composition de la phase Bi2223 et augmente de ce fait sa fraction volumique [50]. Le dopage avec des oxydes de plomb est ainsi considéré comme une procédure commode pour augmenter la dynamique de formation et de stabilisation de la phase supraconductrice

Les études de spectroscopie de photoélectron montrent que l'ion Pb<sup>4+</sup> est présent près de l'ion Pb<sup>2+</sup>. Le Pb<sup>2+</sup> est connu pour remplacer Bi<sup>3+</sup> et aussi, probablement, Sr<sup>2+</sup>. L'ion Pb<sup>4+</sup> est censé remplacer Ca<sup>2+</sup>. Cependant, les investigations sur la solubilité de Pb dans Bi2212 et Bi2223 indiquent que l'ion Pb<sup>2+</sup> est dominant et que Bi<sup>3+</sup> est substitué principalement par Pb<sup>2+</sup> [66].

### III-3- Synthèse de nos échantillons

Les échantillons que nous avons élaborés sont des composés de Bi(Pb)2212 où nous essayons de substituer le cuivre des plans CuO<sub>2</sub> par du zinc. Le contrôle du taux de substitution de Zn rencontre plusieurs problèmes dont les plus importants sont les pertes de masse, des composés de départ, causés principalement par la volatilisation.

#### III-3-1- Préparation des mélanges

Dans une première étape, les produits de départ (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, PbO, CuO et ZnO) sont pesés avec une précision de 0.0001 g.

- Bi(Pb)2212 : les masses sont dans les proportions Bi : Pb : Sr : Ca : Cu correspondant à 1.6 : 0.4 : 2 : 1 : 2. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



- Bi(Pb)2212 dopés avec Zn : les masses sont dans les proportions Bi : Pb : Sr : Ca : Cu : Zn correspondant à 1.6 : 0.4 : 2 : 1 : 2-y : y, avec (y = 0.01÷0.06). Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



#### III-3-2- Broyage

Le mélange de départ est broyé jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Le broyage est une opération qui peut être répétée plusieurs fois au cours de l'élaboration d'un échantillon. Le but est au départ d'obtenir une bonne répartition des composés utilisés, puis successivement une meilleure réactivité des différentes zones de l'échantillon.

Le broyage peut être manuel dans un mortier en agate (figure III.2) ou mécanique plus ou moins contrôlé. Le broyage manuel semble plus pratique mais souffre d'un manque de reproductibilité lorsqu'il s'agit d'obtenir, à partir d'un matériau granuleux, une poudre la plus fine possible. La reproductibilité peut être obtenue dans le broyage manuel en augmentant le temps de broyage, à condition d'avoir un mortier et un pilon de dimensions adaptées au volume à broyer. On utilise souvent des liants liquides (acétone par exemple) pour faciliter le broyage spécialement dans les broyeurs mécaniques.



**Fig. III.2.** Mortier et pilon en agate.

### III-3-3 Mise en forme

Avant le frittage, qui permettra d'obtenir par chauffage une céramique massive, les particules de poudre enrobées ou non d'un liant, sont comprimées dans une matrice qui préfigure la forme définitive de la pièce frittée. Le produit issu de la compression est souvent appelé "*comprimé*", "*pièce à vert*" ou "*cru*" [67]. La compression permet de mettre en contact les particules de poudres, de diminuer la porosité et de donner une tenue mécanique au produit avant frittage. Comme les échantillons, que nous formons, ont la forme de pastilles, c'est ce dernier terme que nous utiliserons.

L'étape de compression peut conditionner les caractéristiques du produit fini. Son étude nécessite la connaissance de la comprimabilité (aptitude à la compaction) de la poudre, la répartition des porosités et de l'alignement des particules sous l'effet de la pénétration et du retrait de l'outil de compression, du frottement sur les parois de la matrice.

Les poudres broyées sont compactées à l'aide d'une presse hydrostatique pour obtenir des pastilles cylindriques de 13mm de diamètre et de 1 à 3mm d'épaisseur. La pression utilisée est de  $3\text{t/cm}^2$ .

La mise en forme de pastille est parfois utilisée avant la calcination.

### III-3-4- Calcination

Cette opération consiste à chauffer le mélange des produits de départ à des températures élevées sans arriver à l'état de fusion [68]. Elle est utilisée pour éliminer les carbonates du mélange (dégagement du CO<sub>2</sub>) et elle a, de plus, l'avantage d'améliorer la densité de la poudre.

Durant la calcination, les carbonates se décomposent selon les réactions suivantes :



Le cycle thermique que nous avons utilisé pour faire la calcination de nos échantillons, à 810°C pendant 30h, est schématisé en figure.III.3.

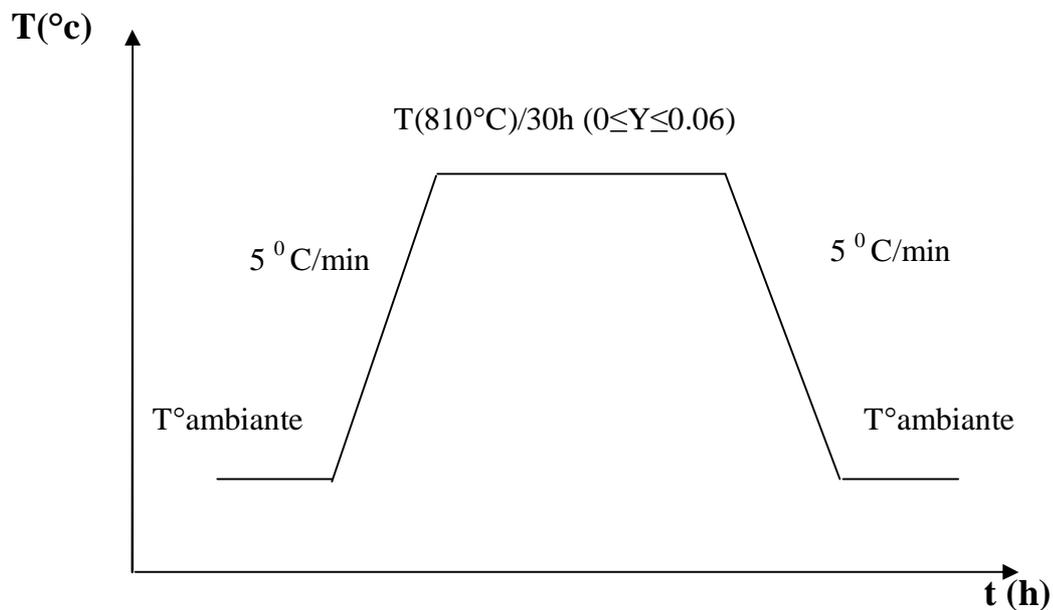


Fig. III.3. Programme thermique d'un cycle de calcination.

### III-3-5- Frittage

#### III-3-5-1-Généralités

Donner une définition simple et complète du frittage n'est pas aisé. A ce terme sont associées plusieurs scénarios : consolidation et densification d'un ensemble de grains, grossissement des grains. Nous définirons le frittage, dans un sens restrictif, comme le développement des liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou d'un aggloméré. Ce processus a lieu, sous l'action de contraintes superficielles et de la température, par la diffusion

d'atomes ou de molécules. Cette définition suppose qu'il n'y ait jamais fusion totale de l'échantillon. C'est pourquoi le frittage est généralement effectué à une température voisine des 2/3 de la température absolue de fusion. Suivant le mécanisme d'élaboration ou de croissance de ces liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation du milieu, ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique. Le frittage s'effectue par une redistribution de la matière qui tend à minimiser l'énergie de surface du milieu divisé [69]. Il y a souvent un constituant mineur qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile et accélère le frittage.

La force motrice pour le frittage est la réduction d'énergie libre de surface du système, d'une part en remplaçant les interfaces solide-gaz par des joints de grains (densification), d'autre part en réduisant le rapport surface/volume des joints de grains (grossissement des grains). C'est pourquoi la densification s'accompagne souvent d'un grossissement des grains que l'on peut empêcher par l'ajout de dopants appropriés gênant le mouvement des joints. Au niveau local, les forces motrices pour le transport de matière sont les énergies dues aux gradients de concentration des défauts ponctuels (ex: lacunes) et les différences de pression dues aux différences de courbure dans la microstructure.

La densification des échantillons s'effectue tout d'abord par soudage des grains de la poudre, puis par diminution progressive de la taille des porosités. Des liaisons chimiques sont formées entre les particules, et les vides ou pores entre les particules sont plus ou moins comblés. Des densités de l'ordre de 95% de la densité théorique peuvent être atteintes [70].

Le frittage est utilisé pour préparer, à partir de poudres consolidées (mise en forme) et densifiées, la plupart des céramiques modernes. Les propriétés d'une céramique frittée sont fortement liées aux défauts microscopiques tels que les pores (frittage incomplet), agglomérats (dus à la matière première ou au procédé de mise en forme) ou impuretés chimiques (des matières premières ou dues aux procédés d'élaboration). Les recherches actuelles tentent donc d'éliminer ces imperfections afin d'obtenir des matériaux plus homogènes, avec moins d'impuretés et à un coût réduit [71].

### **III-3-5-2-Types de frittage**

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

- En phase solide : Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage. La densification passe par un changement de forme des grains. Le transport de matière se produit principalement par diffusion en phase solide et aux joints de grains.
- En phase liquide : Formation d'un liquide visqueux (généralement eutectique à bas point de fusion) qui remplit plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial. (ex: porcelaines). La densification se produit principalement par mise en solution et précipitation du solide, permettant un transport de matière rapide.
- Réactif : Deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage. La densification se fait par précipitation du nouveau composé.

### **III-3-5-3- Procédés de frittage**

On distingue plusieurs procédés de frittage : frittage naturel, frittage sous charge ou pressage à chaud, pressage isostatique à chaud.

#### **III-3-5-3-1-Frittage naturels**

Aucune contrainte externe n'est appliquée. Cette méthode présente l'avantage de sa simplicité de mise en œuvre. L'inconvénient principal est la nécessité de températures élevées pouvant entraîner une croissance granulaire importante qui empêchera à son tour l'élimination totale de la porosité.

#### **III-3-5-3-2-Frittage sous charge ou pressage à chaud (HP=hot pressing)**

Il s'agit d'un pressage uniaxial en matrice. Des densités élevées peuvent être atteintes à plus basses températures, ce qui, combiné avec la pression, prévient une croissance granulaire trop importante. L'équipement utilisé pour ce type de frittage est lourd et la géométrie des échantillons est limitée.

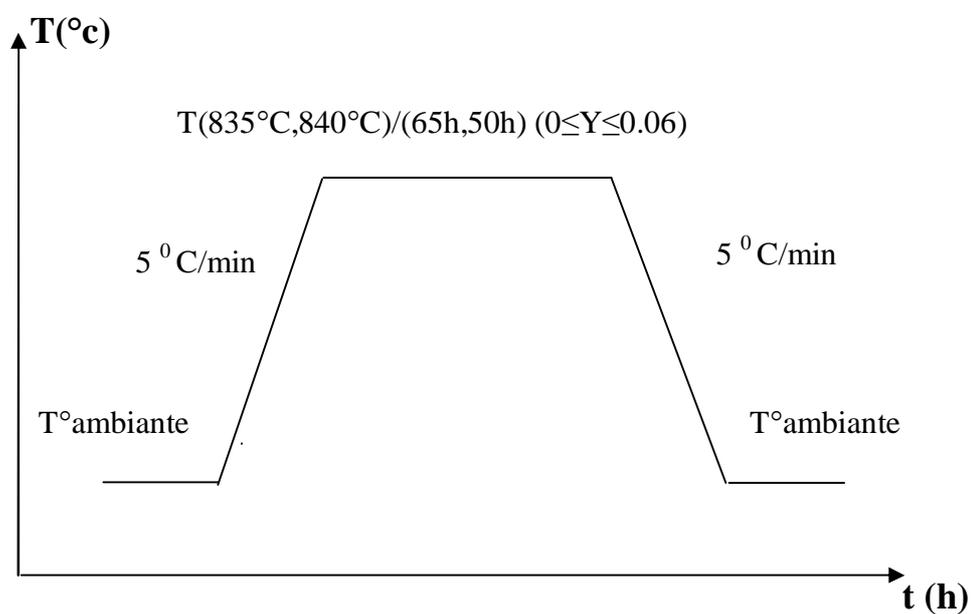
#### **III-3-5-3-3-Pressage isostatique à chaud (HIP=hot isostatic pressing)**

Des pressions de gaz élevées (jusqu'à 200 MPa) permettent d'éliminer rapidement, à relativement basse température, la porosité fermée d'échantillons préfrittés ou de fritter des comprimés crus encapsulés dans une enveloppe étanche au gaz (ex: verre ou métal, comme l'acier au tantale, selon la température maximale)[72]. Cette méthode présente l'avantage

d'obtenir une croissance granulaire limitée et des densités élevées avec des échantillons de géométries diverses. Les principaux inconvénients sont dus aux équipements très lourds et à la difficulté d'encapsulation.

#### 3-5-3-4- Conditions de frittage de nos échantillons

Deux séries d'échantillons ont été élaborées avec les mêmes concentrations de zinc correspondant à  $y$  variant de 0 à 0.06. Le frittage a été effectué, dans un creuset en alumine, à  $835^\circ\text{C}$  pendant 65 h pour la première série et  $840^\circ\text{C}$  pendant 50 h pour la deuxième série. Le cycle thermique utilisé pour ces frittages est schématisé en figure.III.4.



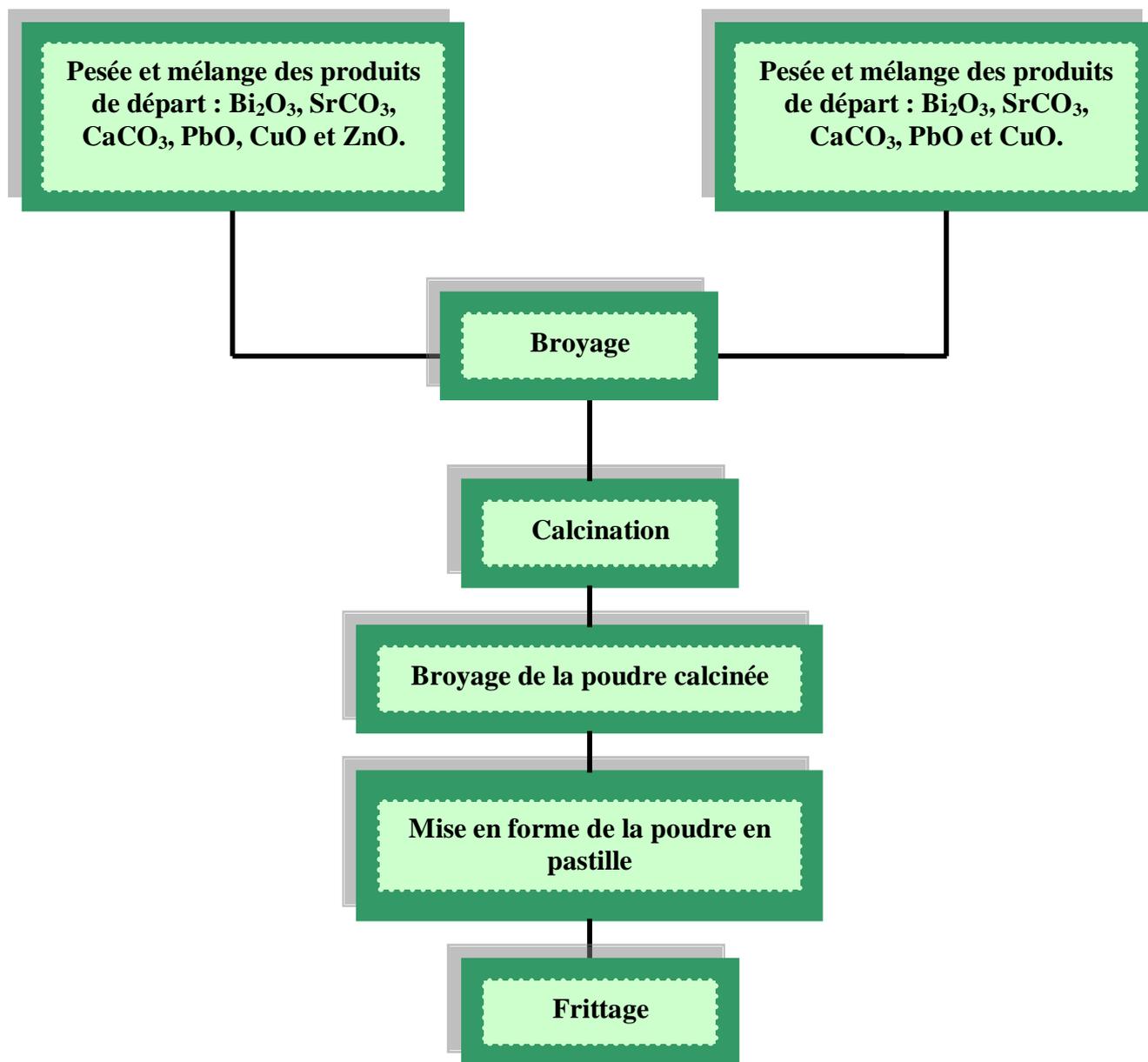
**Fig. III.4.** Programme thermique d'un cycle de frittage.

Le Tableau III-1, présente les conditions de mise en forme et de frittage des différents échantillons.

Echantillons	Taux de Zn (Y)	Pression (MPa)	Température (°C)	Temps (h)
<b>P<sub>1</sub></b>	<b>Sans dopage</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>2</sub></b>	<b>0.01</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>3</sub></b>	<b>0.02</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>4</sub></b>	<b>0.03</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>5</sub></b>	<b>0.04</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>6</sub></b>	<b>0.05</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>7</sub></b>	<b>0.06</b>	<b>225</b>	<b>840</b>	<b>50</b>
<b>P<sub>8</sub></b>	<b>Sans dopage</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>
<b>P<sub>9</sub></b>	<b>0.01</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>
<b>P<sub>10</sub></b>	<b>0.02</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>
<b>P<sub>11</sub></b>	<b>0.03</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>
<b>P<sub>12</sub></b>	<b>0.04</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>
<b>P<sub>13</sub></b>	<b>0.05</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>
<b>P<sub>14</sub></b>	<b>0.06</b>	<b>225</b>	<b>835</b>	<b>65</b>

**Tableau III.1** : Conditions de mise en forme et de frittage des différents échantillons.

L'organigramme représenté dans la figure III.6 résume la procédure d'élaboration des échantillons.



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



### III-6-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) et détermination de la maille à l'aide du logiciel DicVol 04.
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Calcul de la densité relative des échantillons par la mesure de trois paramètres : diamètre (D), épaisseur (e) et masse (m).
- Mesure de la résistivité en fonction de la température  $\rho$  (T).

#### III-6-1- Diffraction des rayons X

##### III-6-1-1-Introduction

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière, mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Vers les grandes longueurs d'onde, les tubes à rayons X peuvent émettre des rayonnements identiques à de la lumière ultraviolette et, à l'autre extrémité du spectre, des rayons semblables aux rayons émis par les corps radioactifs. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle  $0,5\text{Å} \div 2,5\text{Å}$ . Notons que les rayons X utilisés en radiocristallographie ont en moyenne une longueur d'onde plus courte (de 0,05 à 1Å).

On sait que l'énergie radiante se manifeste selon les expériences sous l'un de ses deux aspects complémentaires: corpusculaire et ondulatoire.

- **Aspect corpusculaire** : un faisceau est assimilé à un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière,  $c$ . Chaque photon possède l'énergie  $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ .

La fréquence des rayons X étant environ 1000 fois celle de rayons lumineux, le "photon X" possède une énergie bien plus grande que celle du photon de lumière.

- **Aspect ondulatoire**: on considère ici des ondes caractérisées par leurs longueurs d'onde. L'optique des rayons X a les mêmes bases théoriques que l'optique ordinaire, mais l'interaction des rayons X et de la matière a des propriétés particulières qui proviennent de deux faits essentiels :

- Longueur d'onde des rayons X du même ordre de grandeur que les dimensions des atomes et la distance entre les atomes dans la matière à l'état condensé.

- Grande énergie du photon comparable à l'énergie de liaison des couches électroniques les plus profondes de l'atome [73].

Dans la diffraction sur poudre, on perd des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal parce qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension  $I = f(2\theta)$  de l'espace réciproque tridimensionnel. Elle donne toutefois accès à un certain nombre d'informations importantes.

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire  $\theta_{hkl}$  des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes). En ajustant les intensités calculées sur les intensités observées, on peut affiner la structure cristallographique des composés [74].

La diffraction des rayons x sur poudre permet : l'identification des phases, l'analyse quantitative du mélange des phases, l'affinement de structures cristallographiques en s'appuyant éventuellement sur des hypothèses structurales, la mesure de la taille des cristallites, la mesure des contraintes locales et l'analyse de textures. Elle permet, entre autres, de déterminer la structure cristalline des composés ayant une densité électronique périodique.

La plupart des installations de diffraction de rayons X pour poudres utilisent des tubes RX avec une anticathode en cuivre (Cu) avec une longueur d'onde  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ . Toutefois, il peut être nécessaire de choisir un autre type d'anticathode pour l'analyse de certains matériaux. La longueur d'onde obtenue étant dépendante de la nature du métal constituant l'anticathode, on pourrait théoriquement disposer d'une grande variété de longueurs d'ondes [75].

### III-6-1-2-Description du diffractomètre

Il s'agit d'un diffractomètre de type D8-Advance fabriqué par la société Siemens. Il est composé d'une source de rayons X, d'une chambre où les échantillons seront déposés et d'un détecteur qui enregistrera l'intensité lumineuse diffractée en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition des données se fait sur ordinateur grâce à un logiciel permettant une interface graphique interactive. La source de rayons X est une cible de cuivre bombardée par des électrons. Ces électrons, émis par un filament de tungstène dans lequel circule un courant pouvant atteindre 40 mA, sont accélérés par un potentiel de 40 kV. Environ 2% des électrons émis contribueront à exciter le cuivre, le reste sera perdu en chaleur. Un refroidissement continu à l'eau est nécessaire lors des manipulations [73].

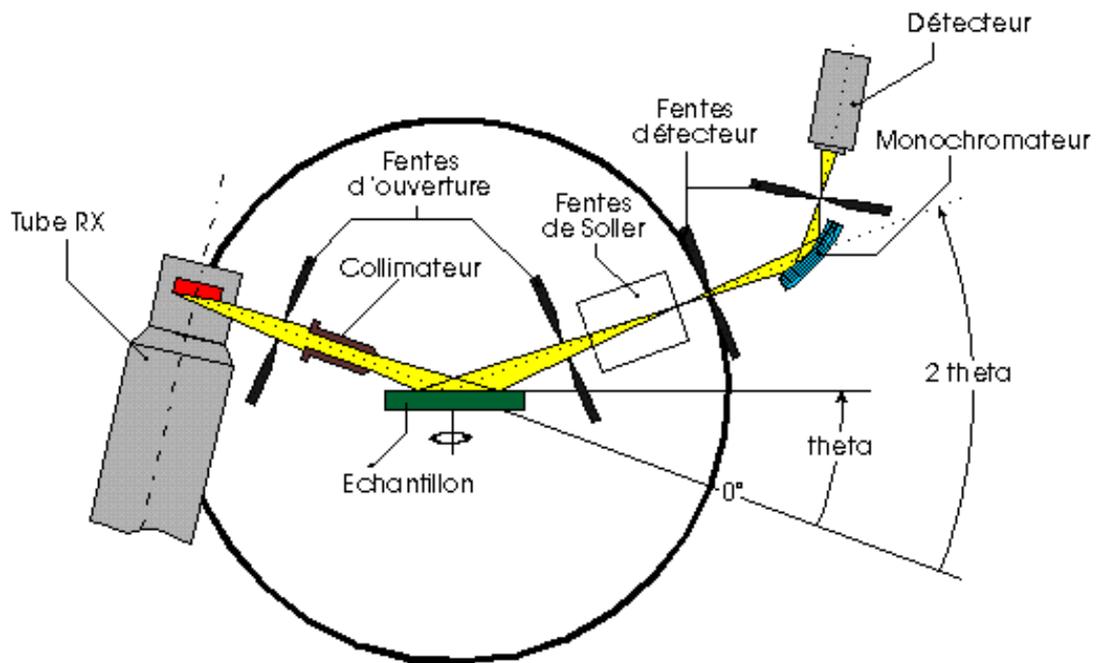
Les spectres de diffraction des échantillons sont enregistrés dans un domaine angulaire de 0 à 155° avec un pas de 0.008 à 0.02° et un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde.

La Figure III-6 montre le schéma de principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée comme les fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).

### III-6-1-3-Caractéristiques techniques et réglages utilisés

#### Caractéristiques techniques.

- Fabricant : Siemens.
- Type : D8 Advance.
- Tube à rayons X "Céramique".
- Alimentation du tube : 40 kV et 30 mA.
- Monochromateur arrière.
- Détecteur.
- Compteur à scintillations.
- Support mono échantillon ou passeur automatique à 40 échantillons.
- Possibilité d'utilisation en incidence rasante pour les films minces.
- Fente/collimateur : 1° en entrée + collimateur et 1° en sortie + fentes de Soller.
- Domaine angulaire exploitable de 10 à 120 ° (en 2 Theta).
- Pas réglable de 0.008 à 0.02°.
- Temps de comptage réglable de 0.03 à 1 seconde.



**Fig. III.6.** Schéma de principe d'un diffractomètre.

#### Réglages utilisés.

- Support mono échantillon.
- Domaine angulaire : 10 à 90°.
- Pas : 0.02°.
- Temps de comptage : 0.45 s.
- Anode Cu ;  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ .
- Potentiel d'accélération du tube X : 40 KV.
- Courant d'alimentation de l'anode : 30 mA.

### III-6-1-4- Analyse des spectres de DRX

#### III-6-1-4-1-Traitement des données.

Les spectres de DRX sont enregistrés dans des fichiers de type RAW où, outre les conditions d'enregistrement sont enregistrés les différentes intensités supposées être mesurées avec un pas angulaire constant. Ainsi, dans le fichier, n'est pas enregistrée la position angulaire correspondant à chaque intensité. Le fichier est enregistré avec un codage binaire particulier. Le

logiciel Winfit permet de transformer le fichier RAW en un fichier codé en ASCII pouvant être lu par la plupart des logiciels d'analyse et de traitement des spectres de DRX. Le tracé et l'analyse des spectres de diffraction sont faits avec un autre logiciel : Winplotr. Ce logiciel permet de tracer les spectres de diffraction à partir de fichiers de données crus (RAW) ou normaux (ASCII) provenant de mesures de diffractions des neutrons, de rayons X (rayonnement conventionnel ou synchrotron) ou de logiciels d'affinements de structure de type Rietveld tels que Fullprof. Winplotr est souvent employé pour déterminer la position angulaire des pics de diffraction. Ces positions angulaires sont ensuite utilisées par des logiciels d'analyse de données de diffraction des poudres afin de calculer la structure équivalente la plus probable (ex : FullProf, DICVOL04)[76].

### III-6-1-4-2-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 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 :

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

$$M_n = \frac{Q_{Calc}^{max}}{2N_{Calc} \mathbf{p d f}}$$

$N_{calc}$  : 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 :

$$F_N = \frac{N}{\mathbf{p} |\Delta 2q| \mathbf{f} N_{Possible}}$$

$N_{Possible}$  : Nombre de diffractions observées jusqu'au pic numéro N [77].

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 [78].

### III-6-2- Microscopie électronique à balayage

#### III-6-2-1-Introduction

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variable sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

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

### III-6-2-2-Principe de fonctionnement

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Une source fournit un faisceau d'électrons qui est focalisé sur un diaphragme par un jeu de lentilles. Une lentille objectif refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<5 à 20nm) . Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon.

Les électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau ;

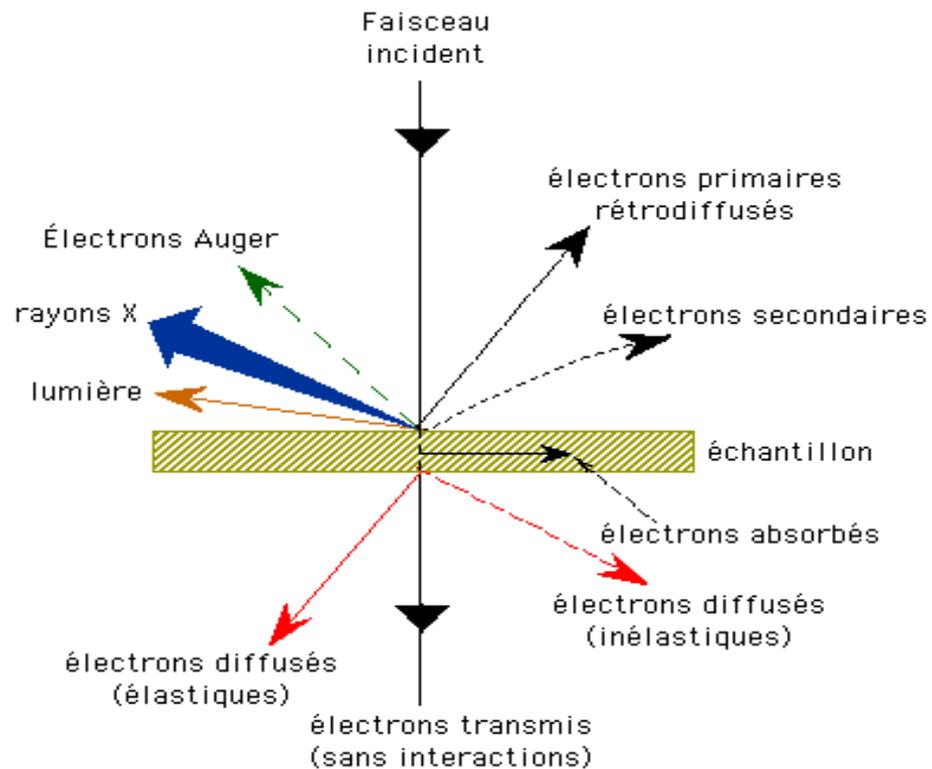
Les émissions qui ont lieu sous l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon sont par exemple :

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

La figure III.7 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. : des inclusions sur une surface de rupture).

Le MEB utilise, avant tout, les électrons secondaires et rétrodiffusés pour former les images. Il existe principalement deux modes de travail : **Le mode composition** fondé principalement sur les électrons rétrodiffusés et **Le mode topographie** pour lequel l'information est apportée principalement par les électrons secondaires. Ces derniers, faiblement liés, sont éjectés des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils sont de faible énergie (<50 eV),

avec un maximum d'intensité vers 5 à 10 eV. Par conséquent, ils ont un libre parcours moyen et



**Fig. III.7.** Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [79].

une profondeur d'échappement très faible, de 5 à 20 nm. La résolution du MEB est donnée par cette dernière. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine l'agrandissement [79].

### III-6-2-3-Description du M.E.B utilisé

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de marque Philips XL30 avec:

- Un voltage d'accélération variant de 25 à 3 KV ;
- Un agrandissement entre 1400 à 4000 fois. Pour une meilleure résolution nous avons utilisé un tilt de  $0^\circ$

### III-6-3- Mesure 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 0.01mm, d'une part et leur masse avec une balance électrique de sensibilité 0.0001g, 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, ou degré de densification, 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  $6.5\text{g/cm}^3$ :

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

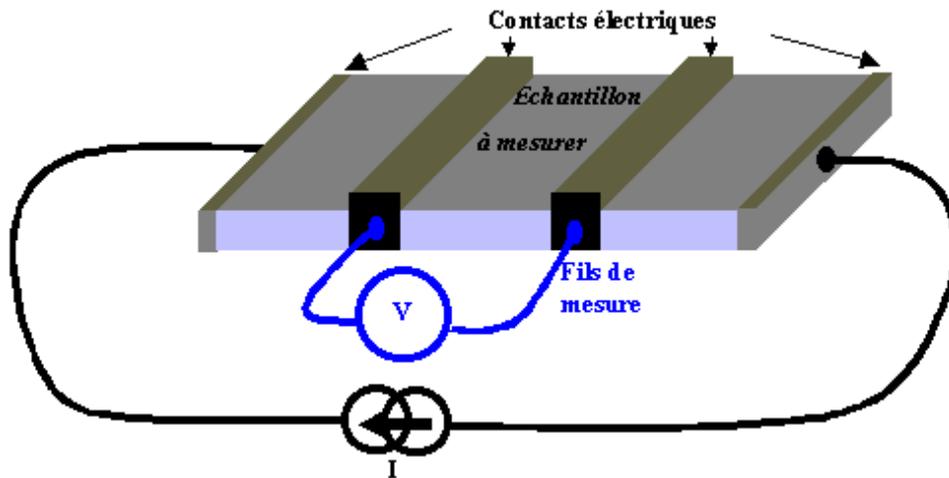
### III-6-4- Mesure de la résistivité

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

#### III-6-4-1-Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés comme suit:

- Découpe des échantillons sous forme de parallélépipède ;
- Préparation de quatre pistes par un léger décapage mécanique de la surface, deux fines sur la surface supérieure et deux couvrant les faces extrêmes ;
- Dépôt de laque d'argent sur les quatre pistes ;
- Traitement thermique des échantillons afin de permettre à la laque d'argent de diffuser : chauffage à  $400^\circ\text{C}$  pendant une demi heure ;
- Collage (avec de la laque d'argent) des fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.



**Fig. III.8.** Représentation schématique d'une mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

#### III-6-4-2- Principes et conditions de la mesure

Le principe de la mesure repose sur la loi d'Ohm. L'échantillon est alimenté par un courant gardé constant pendant que la température varie. L'évolution de la résistivité de l'échantillon est obtenue directement de la variation de la tension mesurée. La détermination de la résistivité est alors soit directe, lorsque la géométrie de l'échantillon et les pistes de mesure de tension sont parfaites, soit relative. Dans les deux cas la détermination de la température critique et l'analyse qualitative du niveau de dopage peuvent être faites avec une erreur très réduite. Si  $I$  est l'intensité du courant électronique traversant l'échantillon de section  $S$ , et  $V$  est la tension mesurée entre des pistes distantes de  $l$ , la résistivité électrique est calculée en utilisant la relation:

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

Dans notre montage, un courant alternatif d'amplitude constante 1mA traverse l'échantillon. La tension est mesurée en utilisant un amplificateur sélectif couplé à une détection synchrone à verrouillage de phase ou « lock-in amplifier ». Ce dispositif permet d'une part d'ignorer les résistances de contact et, d'autre part, d'extraire un signal faible du bruit.

La pastille est accolée à une plaquette de cuivre dont elle est isolée électriquement par du papier à cigarette. Le thermomètre utilisé est une résistance de platine de  $100\Omega$  placée près de l'échantillon. La lecture de la température s'effectue en mesurant la résistance du thermomètre avec quatre fils. Le courant alimentant la résistance de platine est gardé constant à 1 mA et la

mesure de la tension permet de déduire la résistance du thermomètre. La température est obtenue en utilisant une fonction ajustée sur les mesures de calibrage données par le fabricant de la résistance de platine. La température de l'échantillon est variée grâce au déplacement de l'ensemble échantillon thermomètre au dessus d'un bain d'azote liquide. L'échantillon est maintenu horizontalement pendant son déplacement.

*Chapitre IV*

# *Résultats et discussions*

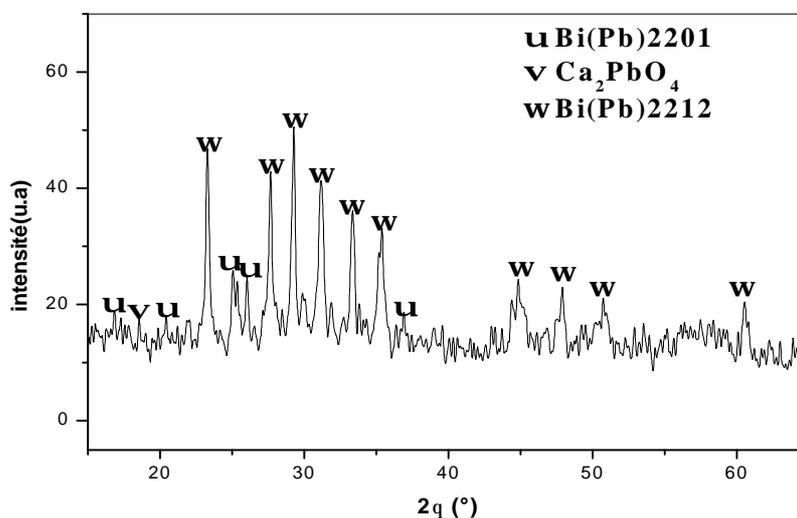
## IV-1-Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation. La diffraction des rayons X (DRX) permet de faire l'analyse des différents échantillons et ainsi de mettre en évidence les phases intermédiaires de réaction et déterminer leur structure cristalline. La détermination structurale est affinée avec le logiciel DICVOL04. L'étude microstructurale a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Ces analyses ont été complétées par des mesures de densité et de résistivité en fonction de la température.

## IV-2-Analyse par DRX

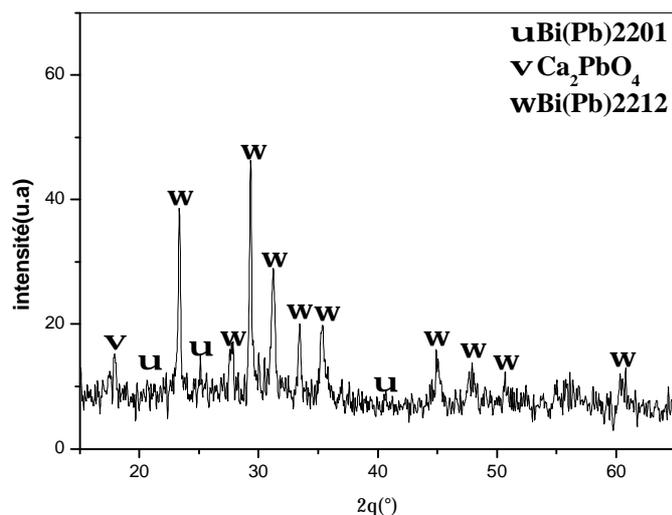
### IV-2-1-Calcination

Tous les échantillons ont été calcinés dans les mêmes conditions : température de 810°C pendant 30h. La figure. IV.1 montre le spectre de DRX de la poudre initiale de Bi(Pb)2212, avec  $y = 0$  (sans Zn), calcinée à 810°C pendant 30h. Le spectre montre l'obtention de la phase Bi(Pb)2212 détectée par les pics à  $2\theta = 23.28 ; 27.79 ; 31.16 ; 33.34$  et  $35.38$ . La phase Bi(Pb)2201 est aussi identifiée grâce aux pics à  $2\theta = 20.42 ; 25.24 ; 26.02 ; 30.04$  et  $39.58^\circ$ . On constate aussi la présence de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  identifiée par son pic principal à  $2\theta = 17,92^\circ$ .



**Fig. IV.1.** Spectre de l'échantillon Bi(Pb)2212 sans zinc ( $y = 0$ ) calciné à 810°C pendant 30h.

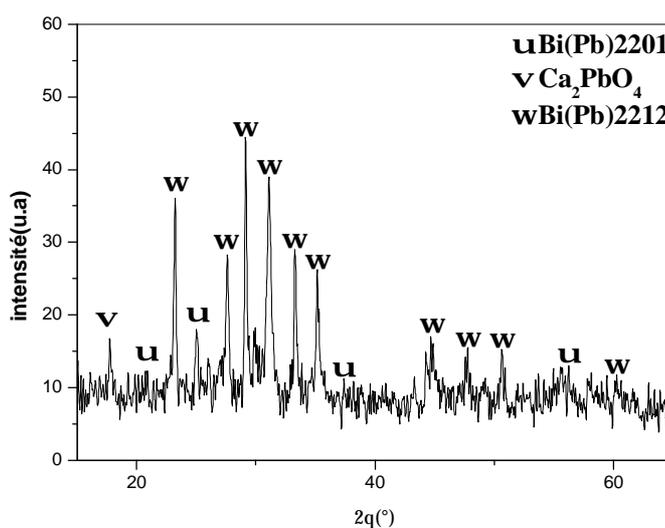
La figure. IV.2. montre le spectre de la poudre avec un taux de zinc  $y = 0.04$  et calcinée à 810°C pendant 30h. Ce spectre révèle une augmentation de l'intensité des pics de la phase Bi(Pb,Zn)2212 par rapport à la poudre sans zinc.



**Fig. IV.2.** Spectre de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.04$ ) et calciné à 810°C pendant 30h.

Le spectre de DRX de l'échantillon dopé avec un taux de zinc  $y = 0.06$  (figure. IV.3.) montre l'obtention de la phase Bi(Pb,Zn)2212 et une diminution de l'intensité de pic de la phase Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>. La phase parasite Bi(Pb,Zn)2201 est toujours présente et son pic à  $2\theta \approx 25^\circ$  a une intensité légèrement supérieure.

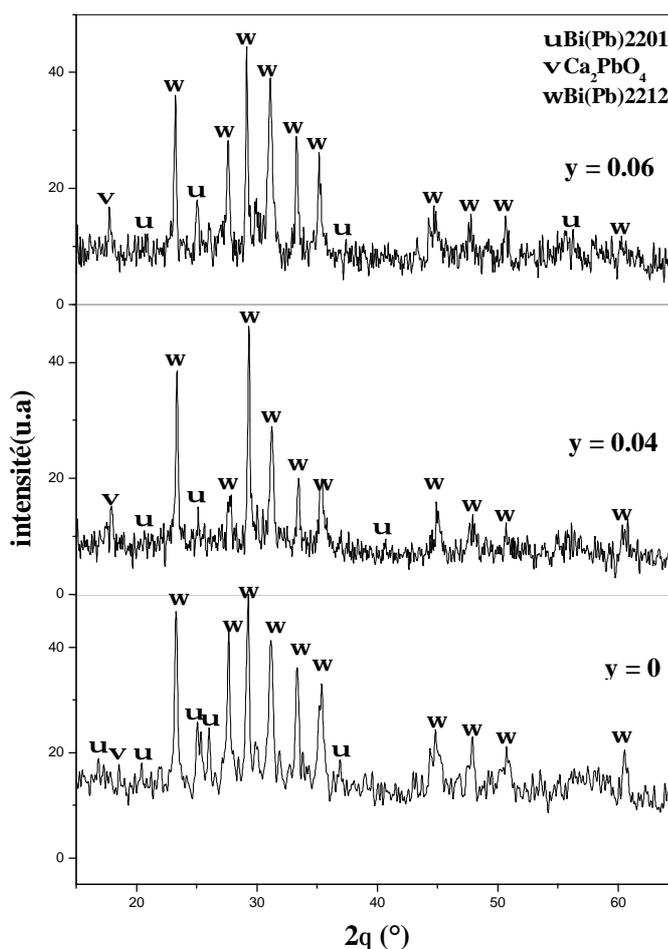
La phase Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, caractérisée par le pic à  $2\theta = 17,92^\circ$  présent dans tous les spectres de calcination, résulte de la transformation des composantes de basse réactivité en présence du plomb utilisé pour la substitution de Bi par Pb. Le rôle du plomb est de transformer les composantes de basse réactivité (comme Ca<sup>+2</sup>) afin d'obtenir la phase Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, de réactivité



**Fig. IV.3.** Spectre de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y=0.06$ ) et calciné à 810°C pendant 30h.

élevée, qui peut réagir avec d'autres éléments du système BSCCO pour produire le composé désiré [80]. L'absence des pics  $\text{PbO}$  et  $\text{SrPbO}_3$  indique que l'atome Pb est introduit dans la structure Bi-Sr-Ca-Cu-O[81].

La superposition des spectres de DRX (Fig. IV.4) permet de voir l'influence de zinc sur la composition des échantillons après la calcination à  $810^\circ\text{C}$  pendant 30 heures. Dans le composé sans zinc, les pics à la phase Bi(Pb)2212 ont une intensité importante avec toutefois un bruit de fond important et la présence non négligeable de la phase parasite Bi(Pb)2201. En ajoutant du zinc, la proportion de la phase parasite Bi(Pb,Zn)2201 semble diminuer dans un premier temps (jusqu'à  $y = 0.04$ ) puis augmenter légèrement ( $y = 0.06$ ). Le bruit de fond diminue avec l'ajout de zinc. Dans les spectres de DRX des échantillons de Bi(Pb,Zn)2212, dopés avec le zinc, la phase ZnO, ou d'autres phases de composés contenant du zinc, n'apparaissent pas. Ceci pourrait être, en ne tenant pas compte de l'évaporation de ZnO, une indication de l'introduction de Zn dans la phase Bi(Pb)2212.



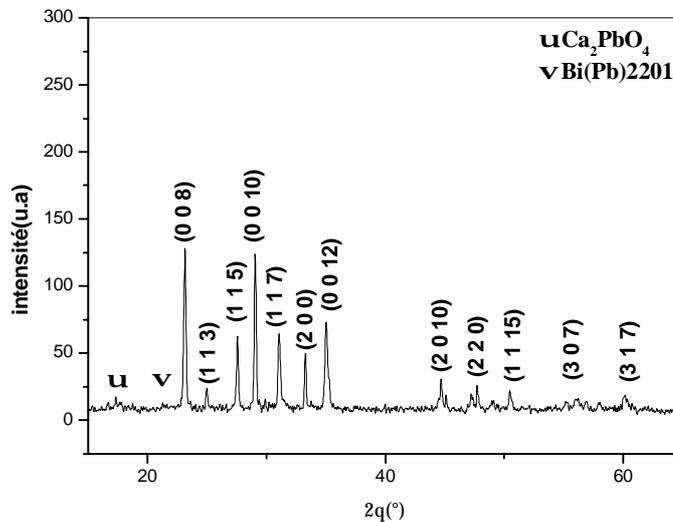
**Fig. IV.4.** Superposition des spectres de DRX d'échantillons de Bi(Pb)2212, deux dopés par Zn ( $y = 0.04$  ;  $0.06$ ) et un non dopé ( $y = 0$ ), calcinés à  $810^\circ\text{C}$  pendant 30h.

## IV-2-2-Frittage

Deux températures ont été envisagées : 835°C pendant 65h et 840°C pendant 50h. La mise sous forme de pastilles a été faite avec une pression de 225 MP.

### IV-2-2-1-Température de 835°C

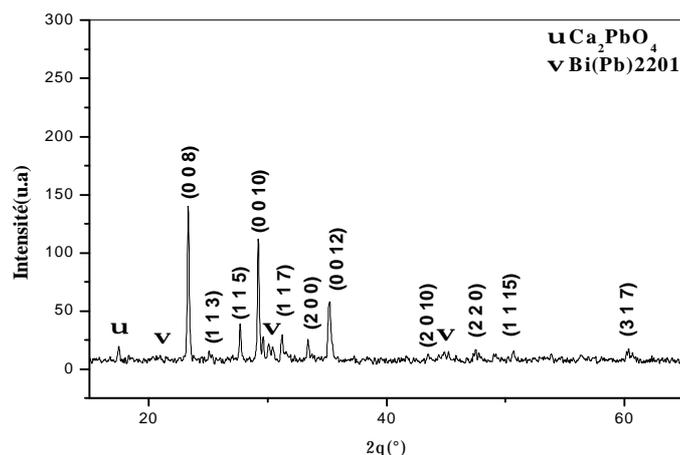
La figure IV.5 représente le spectre de DRX de l'échantillon de Bi(Pb)2212 sans zinc ( $y=0$ ) fritté à 835°C pendant 65h. Ce spectre montre que la phase Bi(Pb)2212 est largement majoritaire avec une texturation suivant (00 $l$ ). Les phases parasites Bi(Pb)2201 et Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> sont présentes sous forme de traces.



**Fig. IV.5.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb)2212 sans zinc ( $y = 0$ ) fritté à 835°C pendant 65h.

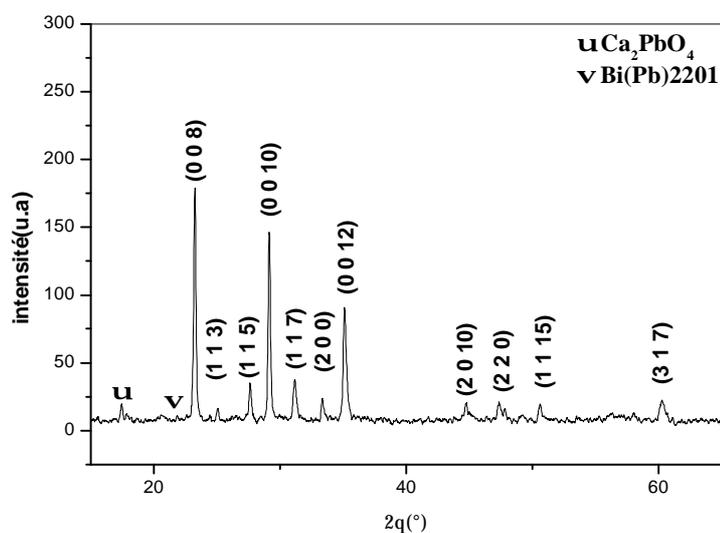
La figure IV.6 représente le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux  $y$  de Zn égal à 0.01 et fritté à 835°C pendant 65h. La phase Bi(Pb,Zn)2212 est largement majoritaire. La proportion de la phase parasite Bi(Pb,Zn)2201 a légèrement augmenté par rapport à l'échantillon sans zinc. Cette phase est identifiée par les pics à  $2\theta=21.32^\circ$ ,  $45.22^\circ$  et ceux proches de la raie (0010) de la phase Bi(Pb,Zn)2212. La proportion de la phase parasite Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> augmente aussi légèrement. Cette phase est identifiée par un pic dont l'intensité a légèrement augmenté et dont la position angulaire  $2\theta$  a décalé de  $17.36^\circ$  à  $17.48^\circ$ .

La figure IV.7 représente le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux  $y$  de Zn égal à 0.02 et fritté à 835°C pendant 65h. Ce spectre montre que la phase Bi(Pb,Zn)2212 est largement majoritaire avec une intensité de ses raies de diffraction significativement plus importante. En particulier, les raies à  $2\theta = 23.26^\circ$ ,  $29.14^\circ$ ,  $35.10^\circ$  augmentent alors que celle à



**Fig. IV.6.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.01$ ) et fritté à 835°C pendant 65h.

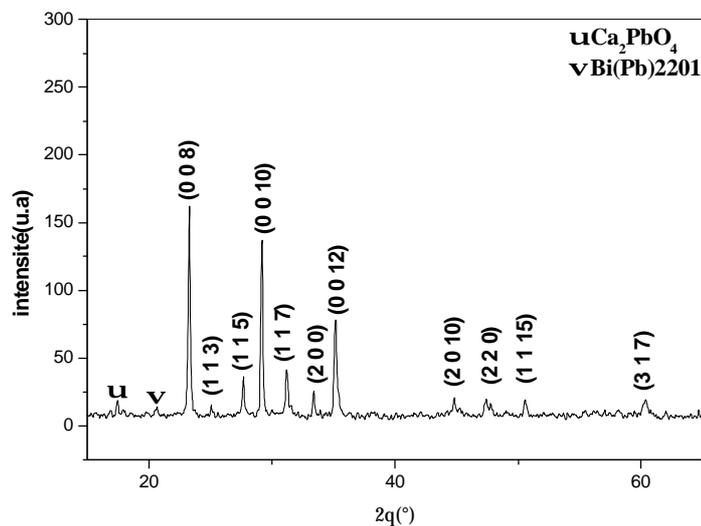
$2\theta=27.62^\circ$  diminue. La phase Bi(Pb,Zn)2201 a pratiquement disparue et n'est identifiée que par une raie de faible intensité à  $2\theta=21.76^\circ$ . L'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  identifiée par le pic  $2\theta=17.46^\circ$  diminue.



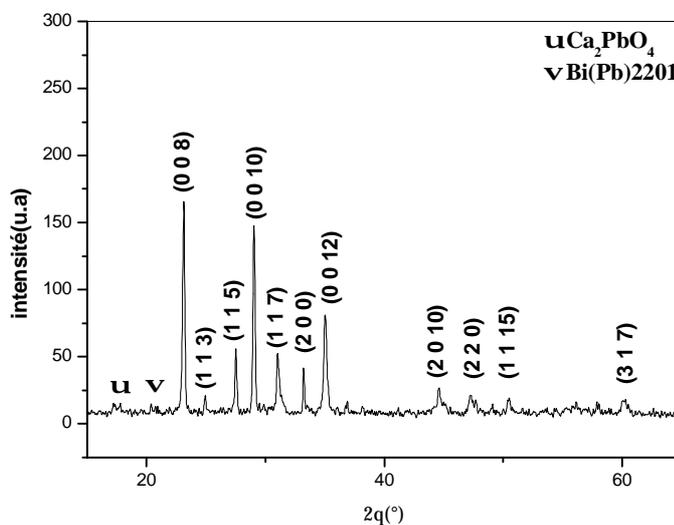
**Fig. IV.7.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.02$ ) et fritté à 835°C pendant 65h.

Les figures IV.8 et IV.9 représentent les spectres de DRX des échantillons frittés à 835°C pendant 65h et contenant un taux de  $y$  Zn égal à 0.03 et 0.04 respectivement. La phase Bi(Pb,Zn)2212 est toujours largement majoritaire. Ses pics ayant les positions angulaires

$2\theta=23.28^\circ, 29.18^\circ, 35.18^\circ$ , augmentent d'intensité indiquant une meilleure texturation suivant les plans correspondants (00 $l$ ). Pour  $y = 0.04$  la raie (115) identifiée à  $2\theta=27.68^\circ$  augmente significativement d'intensité. La phase parasite  $\text{Bi(Pb,Zn)2201}$  est identifiée par sa position angulaire  $2\theta = 20.66^\circ$  avec une intensité qui augmente légèrement tout en restant faible. L'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , identifié à  $2\theta = 17.44^\circ$ , diminue légèrement.

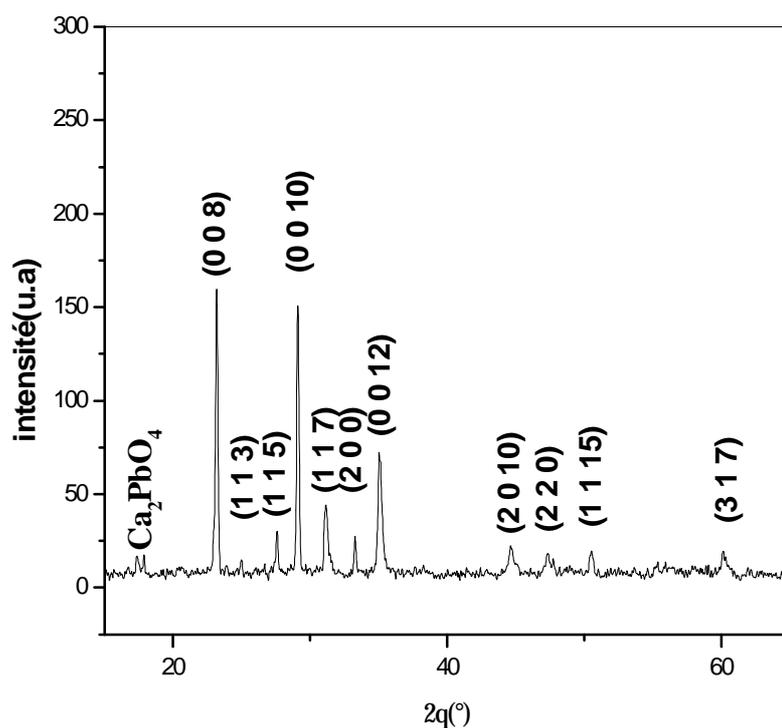


**Fig. IV.8.** Spectre de DRX de l'échantillon  $\text{Bi(Pb,Zn)2212}$  dopé par Zn ( $y = 0.03$ ) et fritté à  $835^\circ\text{C}$  pendant 65h.



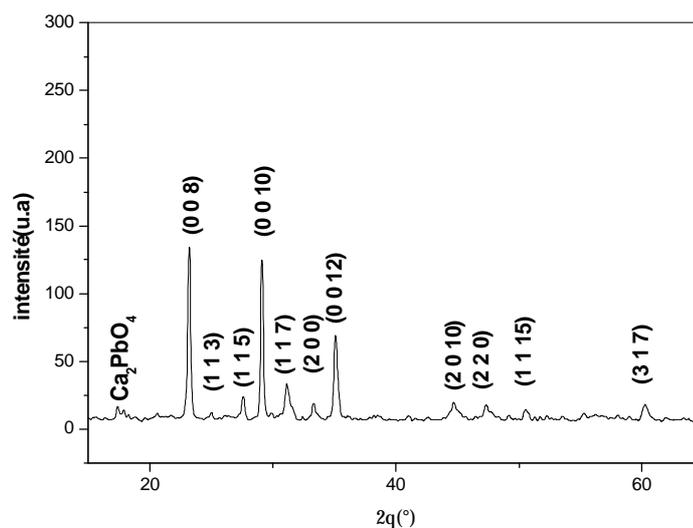
**Fig. IV.9.** Spectre de DRX de l'échantillon  $\text{Bi(Pb,Zn)2212}$  dopé par Zn ( $y = 0.04$ ) et fritté à  $835^\circ\text{C}$  pendant 65h.

Les figures IV.10 et IV.11 représentent les spectres de DRX des échantillons frittés à  $835^\circ\text{C}$  pendant 65h et contenant un taux de  $y$  Zn égal à 0.05 et 0.06 respectivement. La phase  $\text{Bi(Pb,Zn)2212}$  est toujours largement majoritaire. La phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  est présente sous



**Fig. IV.10.** Spectre DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.05$ ) et fritté à  $835^{\circ}\text{C}$  pendant 65h.

forme de traces et l'intensité de son pic a diminué. La phase parasite Bi(Pb,Zn)2201 a totalement disparu. Alors que pour  $y = 0.05$  l'intensité des pics (008) et (0010) est comparable à celle observée pour  $y = 0.03$  et 0.04, pour  $y = 0.06$  une diminution significative peut être observée.



**Fig. IV.11.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.06$ ) et fritté à  $835^{\circ}\text{C}$  pendant 65h.

La superposition des spectres de DRX des échantillons de Bi(Pb,Zn)2212, dopés ou non par le zinc ( $y = 0 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05 ; 0.06$ ) et frittés à 835 °C pendant 65h, est représentée dans la figure IV.12. Cette superposition illustre l'effet du taux  $y$  de zinc sur l'obtention de la phase Bi(Pb,Zn)2212. Avec l'introduction du zinc on observe ce qui suit :

- L'intensité des raies principales (008), (0010) et (0012) diminuent légèrement pour  $y = 0.01$  pour ensuite augmenter avec l'augmentation de  $y$ ; Pour toutes les valeurs de  $y$ , comprises entre 0.02 et 0.06, l'intensité de ces raies est supérieure à celle des mêmes raies de la phase sans zinc ;
- L'intensité des raies (115), (117) et (200), diminue de manière remarquable pour  $y = 0.01$  pour ensuite augmenter lorsque  $y$  augmente ; Pour toutes les valeurs de  $y$ , l'intensité de ces raies est toujours inférieure à celle des mêmes raies de la phase sans zinc ( $y = 0$ ).

L'intensité des pics de la phase parasite Bi(Pb,Zn)2201 diminue jusqu'à disparition pour les concentrations  $y = 0.05$  et  $y = 0.06$ .

Avec l'introduction du zinc, l'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  augmente légèrement ( $y = 0.01$ ) pour ensuite diminuer avec l'augmentation de  $y$ . La position angulaire de ce pic varie.

Les déplacements, en fonction de la concentration  $y$  du zinc, des raies principales (008), (0010) et (0012) sont représentés dans la figure IV.13. Les raies sont déplacées à droite de la raie correspondante à l'échantillon sans zinc ( $y = 0$ ), à l'exception de celles correspondant à  $y=0.04$  qui sont légèrement à gauche. Ces déplacements et les intensités des raies correspondantes ne peuvent pas être corrélés avec le taux  $y$  de zinc. Toutefois, on observe ce qui suit :

- pour  $y$  compris entre 0.01 et 0.03 : les raies ont des positions angulaires extrêmes pour  $y=0.01$ , diminuant légèrement pour  $y = 0.02$  et 0.03, les raies correspondantes à ce dernier taux ayant des positions intermédiaires; l'intensité est maximum pour  $y = 0.02$  ; Le déplacement de raies et la variation de leur intensité ne peuvent pas être corrélés avec le taux  $y$  de zinc ;
- pour  $y$  compris entre 0.04 et 0.06 : les raies se déplacent vers la droite avec l'augmentation du taux  $y$  de zinc ; L'intensité des raies augmente avec le taux  $y$  de zinc ; Le déplacement des raies et la variation de leur intensité peuvent être corrélées au taux  $y$  de zinc.

Dans tous les cas de figure, les largeurs à mi-hauteur des différentes raies varient très peu.

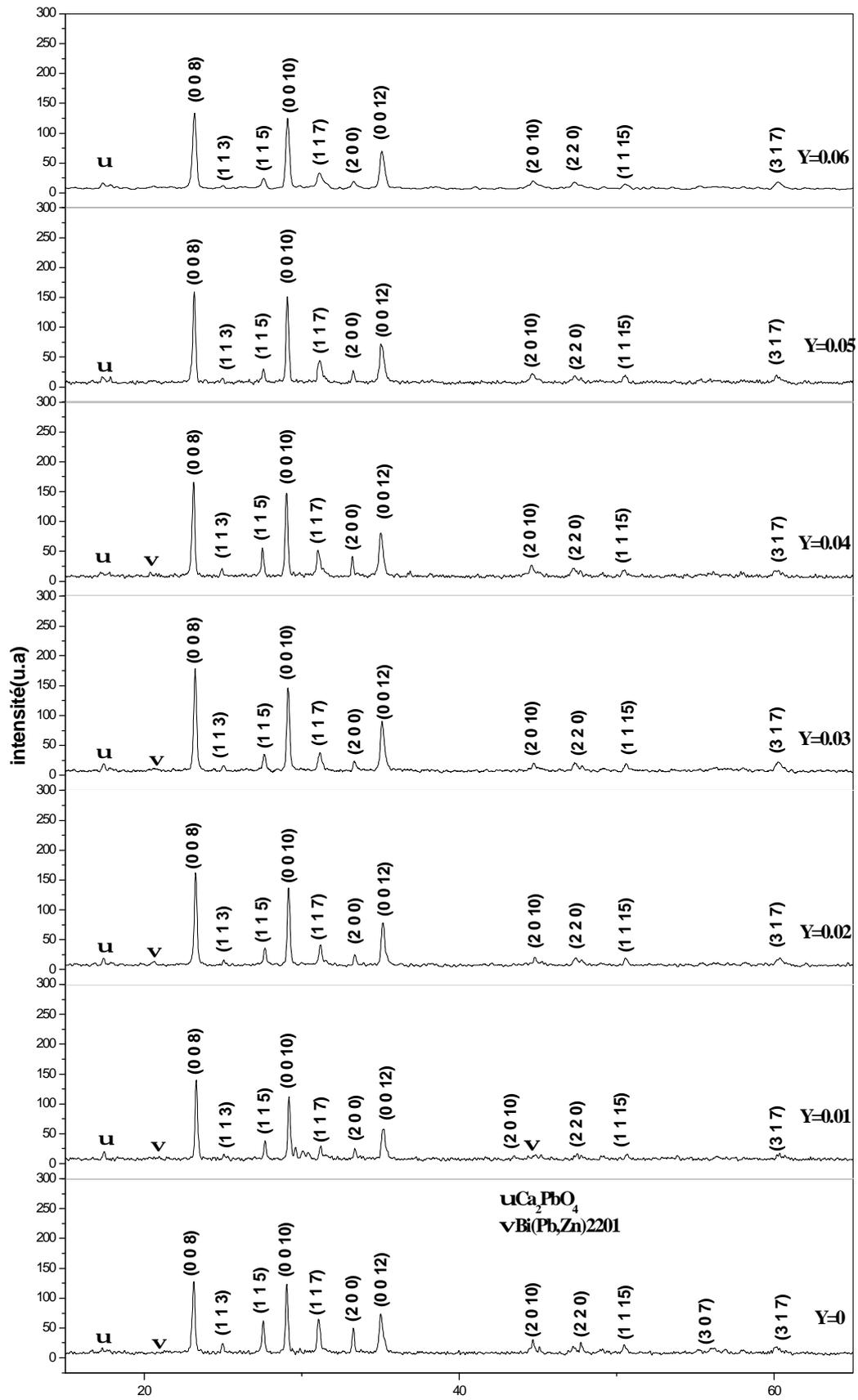
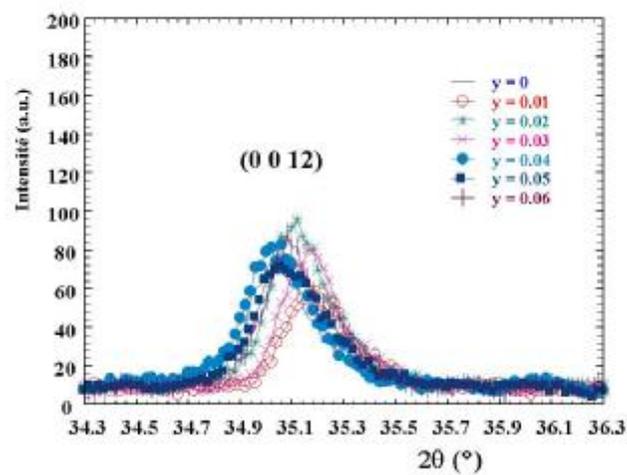
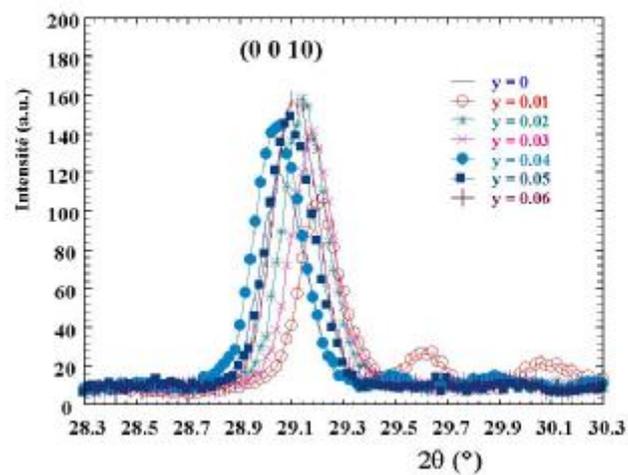
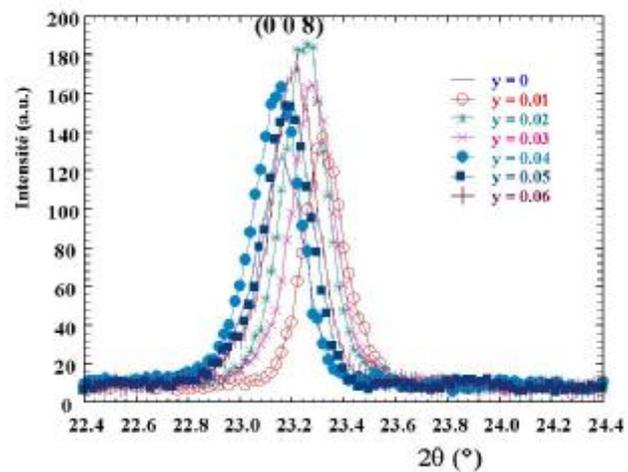


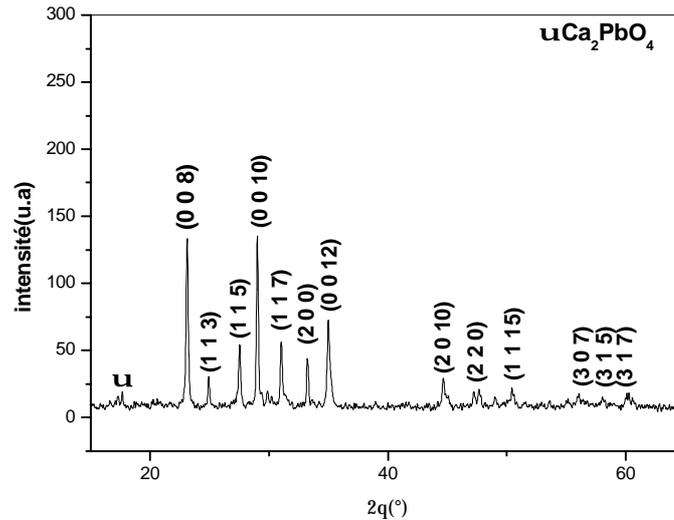
Fig. IV.12. Superposition des spectres des DRX des échantillons frittés à 835°C pendant 65h.



**Fig. IV.13.** Déplacements, en fonction du taux  $y$  de zinc, des raies (008), (0010) et (0012) des échantillons frittés à  $835^\circ\text{C}$  pendant 65h.

#### IV-2-2-2-Température de 840°C :

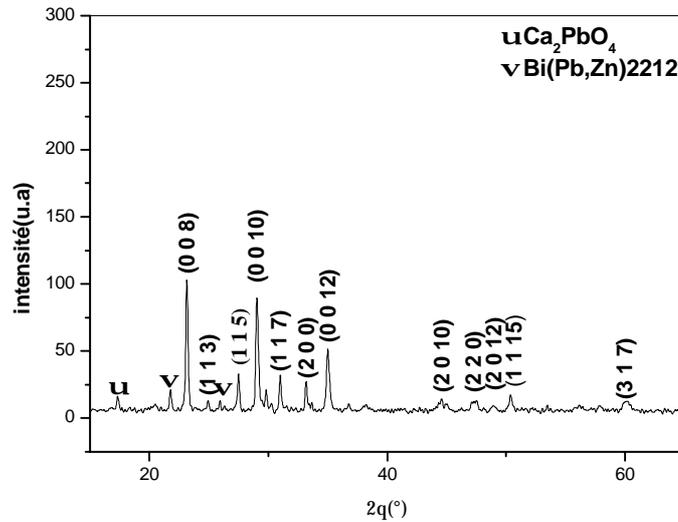
La figure. IV.14. représente le spectre de DRX de l'échantillon sans zinc ( $y = 0$ ) et fritté à 840°C pendant 50h. Les pics identifiés dans ce spectre appartiennent à la phase Bi(Pb)2212. Un pic de faible intensité à  $2\theta=17.68^\circ$  correspond au pic principal de la phase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . La phase Bi(Pb)2201 n'est pas présente à cause de la température élevée du frittage. Une texturation suivant (00 $l$ ) peut aussi être remarquée.



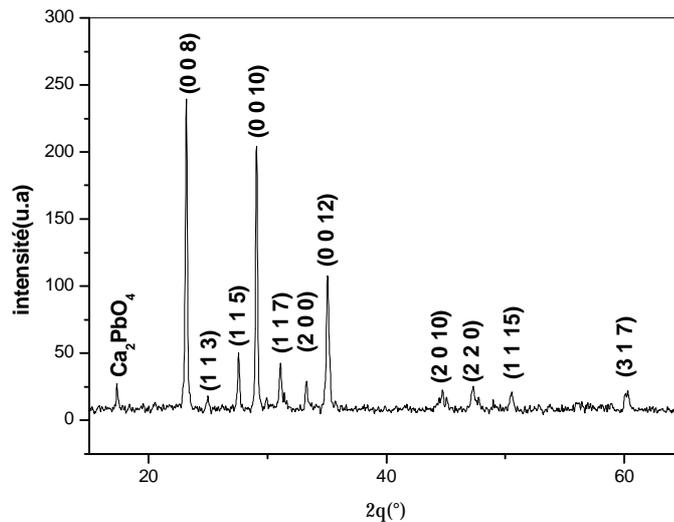
**Fig. IV.14.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb)2212 sans zinc fritté à 840°C pendant 50h.

La figure. IV.15. représente le spectre de DRX de l'échantillon qui contient un taux  $y$  de Zn égal à 0.01. Ce spectre montre l'obtention de la phase Bi(Pb,Zn)2212 accompagnée de la phase Bi(Pb,Zn)2201 avec des pics de faible intensité à  $2\theta = 21.91^\circ, 25.94^\circ$ . L'intensité du pic principal de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  augmente et le pic décale de  $17.68^\circ$  à  $17.32^\circ$ . Une texturation suivant (00 $l$ ) et une diminution de l'intensité des pics de type ( $hhl$ ) peuvent être aussi remarquées. Un décalage des pics (00 $l$ ) est en même temps observé.

La figure. IV.16. représente le spectre de DRX de l'échantillon contenant un taux  $y$  de Zn égal à 0.02. Ce spectre montre l'obtention de la phase Bi(Pb,Zn)2212, la disparition totale de la phase Bi(Pb,Zn)2201 et une diminution de l'intensité du pic principal de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . L'intensité des raies principales (0 0 8),(0 0 10) et (0 0 12) a augmenté par rapport à celle du spectre précédent ( $y = 0.01$ ) et la position angulaire des pics a augmenté de  $2\theta = 0.02^\circ$ .



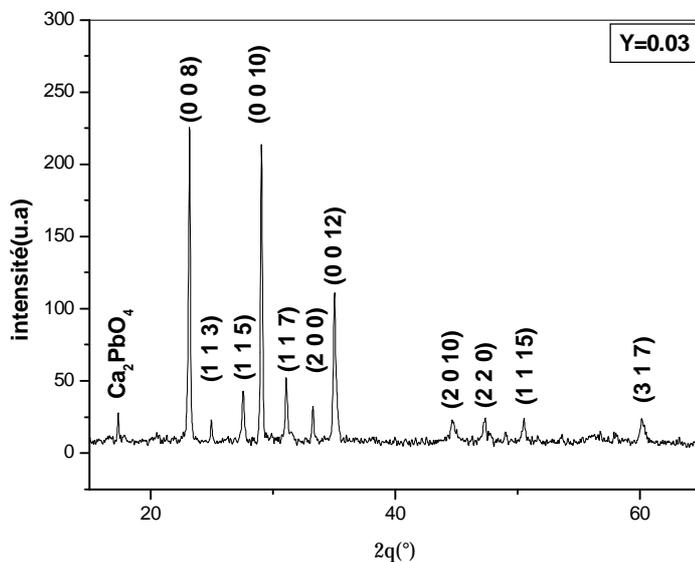
**Fig. IV.15.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.01$ ) et fritté à 840°C pendant 50h.



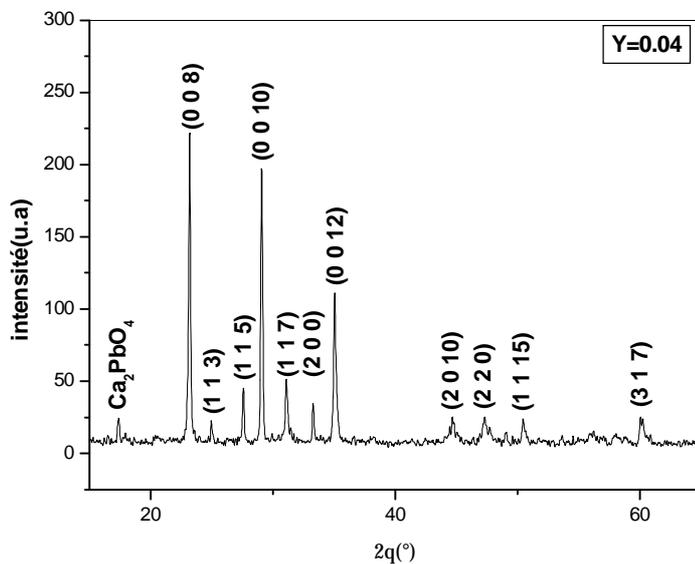
**Fig. IV.16.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y = 0.02$ ) et fritté à 840°C pendant 50h.

Les figures. IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20 représentent des spectres de DRX des échantillons contenant un taux  $y$  de Zn égal à 0.03, 0.04, 0.05 et 0.06 respectivement. Ces spectres montrent l'obtention de la phase Bi(Pb,Zn)2212 accompagnée de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Le même type de texturation suivant (00 $l$ ) peut être observé. Avec l'augmentation du

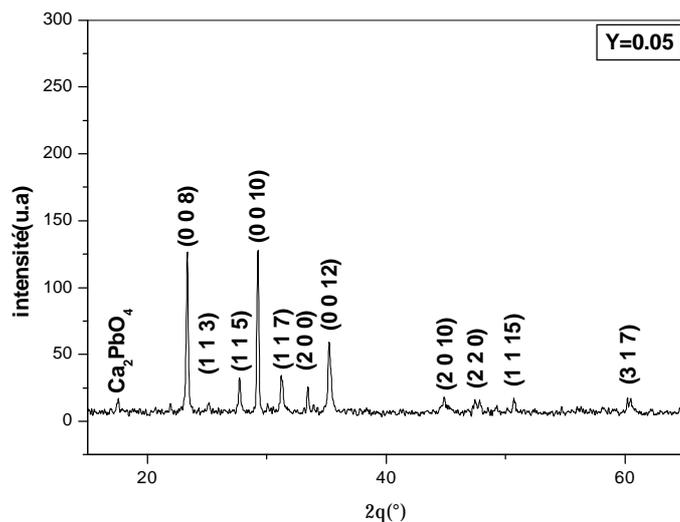
taux  $y$  de Zn, l'intensité des pics ayant une position angulaire  $2\theta$  comprise entre  $40^\circ$  et  $60^\circ$  diminue jusqu'à devenir un bruit de fond.



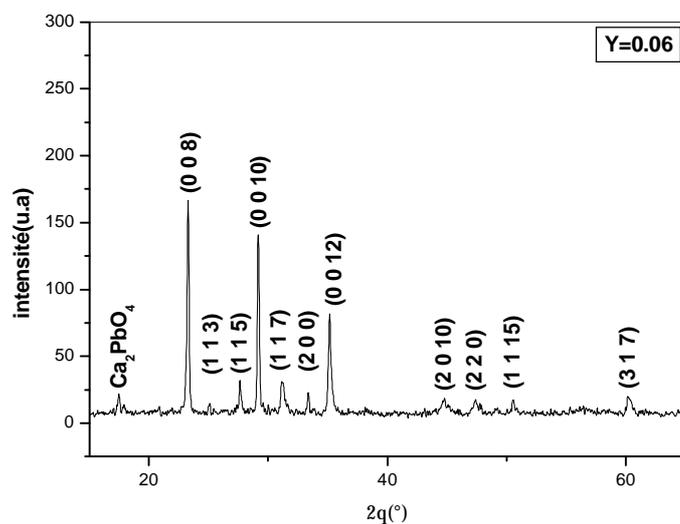
**Fig. IV.17.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y=0.03$ ) et fritté à  $840^\circ\text{C}$  pendant 50h.



**Fig. IV.18.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y=0.04$ ) et fritté à  $840^\circ\text{C}$  pendant 50h.

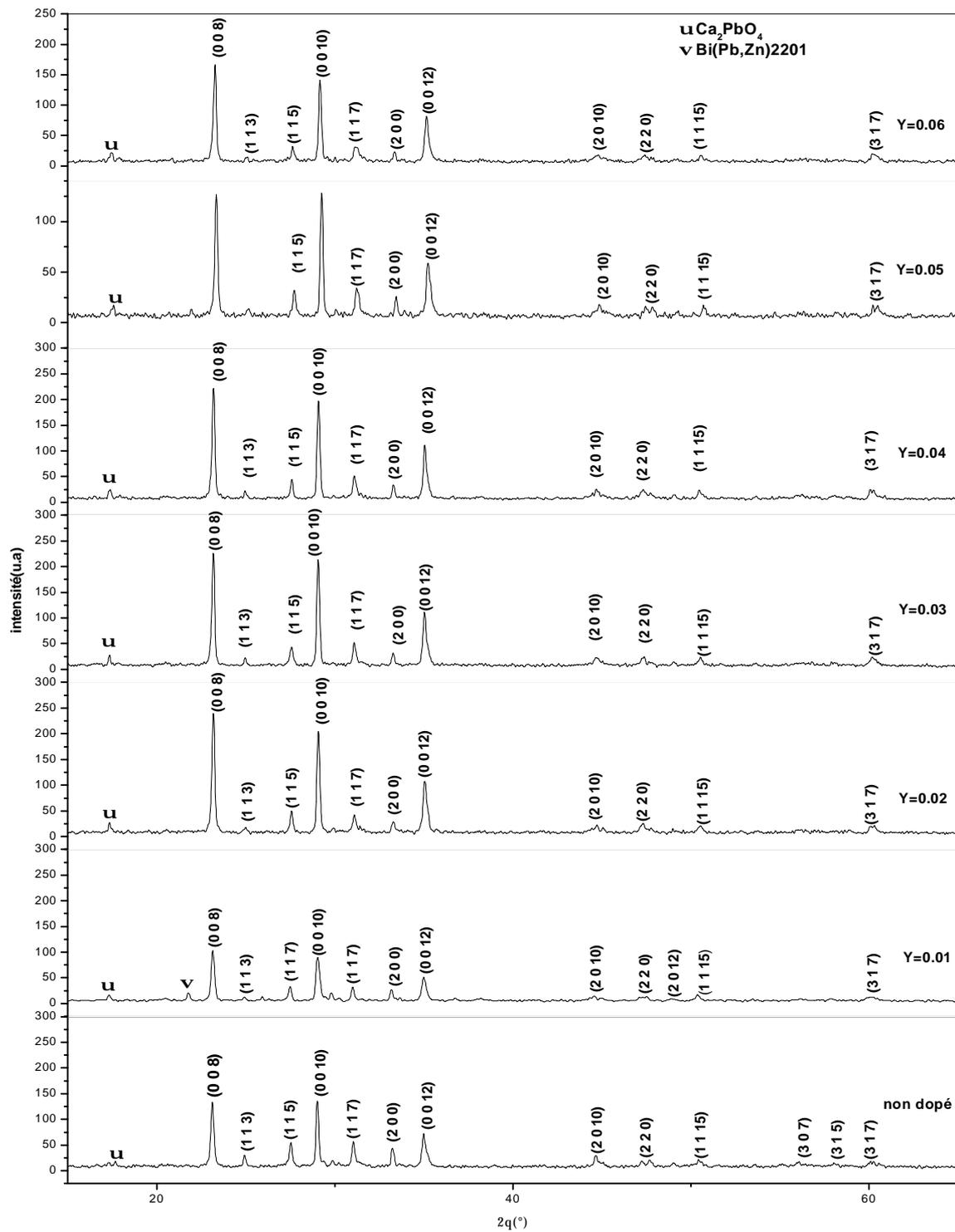


**Fig. IV.19.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y=0.05$ ) et fritté à 840°C pendant 50h.



**Fig. IV.20.** Spectre de DRX de l'échantillon Bi(Pb,Zn)2212 dopé par Zn ( $y=0.06$ ) et fritté à 840°C pendant 50h.

La superposition des spectres de DRX des échantillons de Bi(Pb,Zn)2212, dopés ou non par le zinc ( $y = 0 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05 ; 0.06$ ) et frittés à 840 °C pendant 50h, est représentée dans la figure IV.21. Cette représentation permet d'avoir une idée de l'influence du zinc sur l'obtention de la phase Bi(Pb,Zn)2212. Avec l'introduction d'un taux  $y$  de zinc faible ( $y=0.01$ ), les pics principaux de la phase Bi(Pb,Zn)2212 diminuent en intensité par rapport à ceux de la phase sans zinc. L'augmentation du taux  $y$  de zinc se traduit par une augmentation considérable des pics principaux de la phase Bi(Pb,Zn)2212, dont l'intensité atteint, pour  $y = 0.03$  et  $0.04$ , presque le double de celle des pics de la phase sans zinc pour ensuite diminuer pour

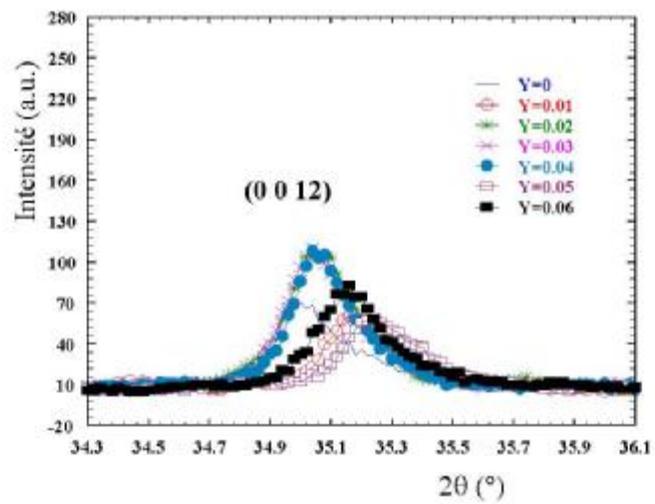
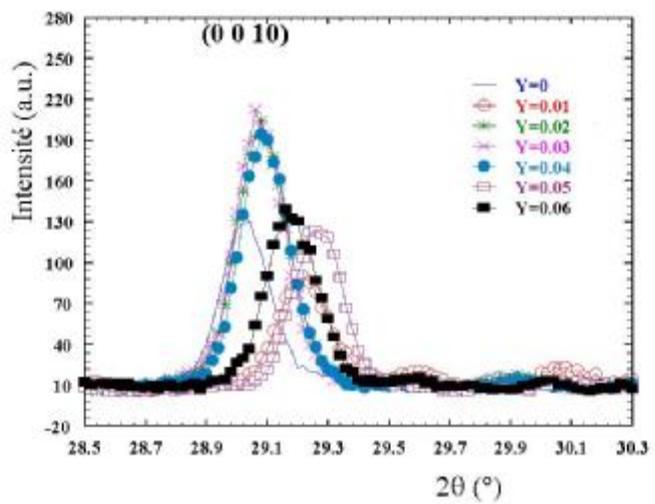
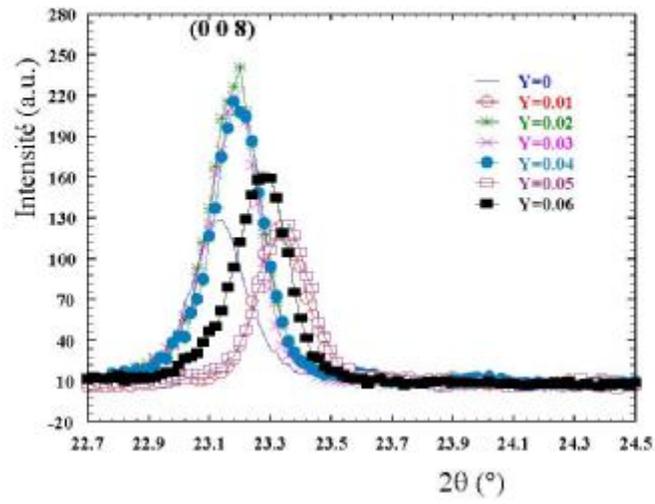


**Fig. IV.21.** Superposition des spectres des DRX des échantillons frittés à 840°C pendant 50h.  $y = 0.05$  et  $0.06$ . Des traces de la phase parasite  $\text{Bi}(\text{Pb,Zn})_{2201}$  sont présentes seulement pour  $y = 0.01$ .

La figure IV.22 montre le déplacement des pics (008), (0010) et (0012) avec le taux  $y$  de zinc. Pour tous les taux  $y$  de zinc, les pics sont à droite de ceux de la phase Bi(Pb)<sub>2212</sub> sans zinc ( $y = 0$ ). Pour les valeurs de  $y$  comprises entre 0.02 et 0.05 un déplacement vers la droite est observé avec l'augmentation de  $y$ . Deux comportements particuliers peuvent être relevés. Pour  $y = 0.01$ , les positions angulaires des pics sont comparables à celles correspondant à  $y = 0.05$ . La quantité de ZnO utilisée pour cet échantillon semble être trop faible afin d'avoir une substitution effective. Toutefois, le déplacement du pic semble suggérer un effet catalyseur, de ZnO à de très faibles proportions, dans l'élaboration de la phase Bi(Pb)<sub>2212</sub>. Pour  $y = 0.06$ , le déplacement du pic est toujours dans le même sens mais sa position angulaire est entre celles correspondant à  $y = 0.04$  et  $y = 0.05$ . Ce comportement semble indiquer un effet de saturation du taux de ZnO utilisable. La substitution par le zinc dans les whiskers de Bi<sub>2212</sub> montre que le taux de zinc substituant effectivement est très inférieur au taux de zinc utilisé [58]. Dans notre cas, nous devons tenir compte de l'effet du plomb sur la cinétique de formation de la phase et de son interaction avec le zinc pendant cette même formation.

Le déplacement des pics est accompagné d'un changement de leur intensité et la largeur à mi hauteur correspondante. Les variations observées ont un comportement identique à celui observé pour les positions angulaires, à savoir :

- pour les intensités :
  - les intensités des raies de diffraction des échantillons contenant du zinc sont pratiquement toutes supérieures à celle de l'échantillon sans zinc ;
  - l'intensité diminue avec le taux  $y$  de zinc lorsque celui-ci est compris entre 0.02 et 0.05 ;
  - pour  $y = 0.01$ , l'intensité est comparable à celle correspondant à 0.05 ;
  - pour  $y = 0.06$ , l'intensité est comprise entre celles correspondant à  $y = 0.04$  et  $y = 0.05$  ;
- pour les largeurs à mi-hauteur : la variation n'est pas très significative avec toutefois une légère diminution par rapport à l'échantillon sans zinc.



**Fig. IV.22.** Déplacements, avec le taux  $y$  de zinc, des raies (008), (0010) et (0012) des échantillons frittés à 840°C pendant 50h.

### IV-2-3-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 et les paramètres de la maille de départ sont introduits au début du calcul.

Les Tableaux IV.1 et IV.2 donnent une idée des résultats obtenus par ce logiciel pour les échantillons, sans zinc ( $y = 0$ ) et dopés par le zinc ( $y = 0.01$ ), frittés à 840°C pendant 50h.

```

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)
*****
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND =      800.00 A**3      HIGHER BOUND =      1000.00 A**3
      T E T R A G O N A L      S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS:      A= 5.40005 C= 30.83579      VOLUME=      899.19
STANDARD DEVIATIONS:      0.00161      0.00731
REFINED ZERO-POINT SHIFT:-0.0841 deg. 2-theta

H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
0   0   8   3.84392  3.84066   0.00326   23.120   23.140  -0.020
1   1   3   3.56738  3.56753  -0.00015   24.940   24.939   0.001
1   1   5   3.23621  3.23679  -0.00058   27.540   27.535   0.005
0   0  10   3.07444  3.07484  -0.00039   29.020   29.016   0.004
1   1   7   2.87882  2.87770   0.00111   31.040   31.052  -0.012
2   0   0   2.69314  2.69339  -0.00025   33.240   33.237   0.003
0   0  12   2.56164  2.56367  -0.00203   35.000   34.971   0.029
2   0  10   2.02742  2.02773  -0.00031   44.660   44.653   0.007
1   1  14   1.90581  1.90474   0.00107   47.680   47.709  -0.029
2   2   0       1.90604  -0.00022       47.674   0.006
1   1  15   1.80781  1.80725   0.00056   50.440   50.457  -0.017
(3  1  7)  1.53457  *****          60.260          -0.227

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT      =    11
.- LINES INDEXED   =    10
.- LINES CALCULATED =   124
* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0006
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                <Q> =0.8708E-04
                                <DELTA(2-THETA)> =0.1037E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01
* FIGURES OF MERIT
1.- M( 10) =    14.2
2.- F( 10) =     7.8(0.0104, 124)

```

-----  
**Tableau. IV.1** : Résultats obtenus par DICVOL04 pour le spectre de DRX de l'échantillon  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED:

=====

LOWER BOUND = 800.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 1000.00 A\*\*3  
 T E T R A G O N A L S Y S T E M  
 DIRECT PARAMETERS: A= 5.41232 C= 30.80399 VOLUME= 902.35  
 STANDARD DEVIATIONS: 0.00079 0.00575  
 REFINED ZERO-POINT SHIFT:-0.0785 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	8	3.83885	3.83763	0.00121	23.151	23.158	-0.007
1	1	3	3.57302	3.57497	-0.00194	24.900	24.886	0.014
1	1	5	3.24083	3.24180	-0.00098	27.500	27.492	0.008
0	0	10	3.07237	3.07226	0.00012	29.040	29.041	-0.001
1	1	7	2.88063	2.88065	-0.00002	31.020	31.020	0.000
2	0	0	2.70143	2.69993	0.00150	33.135	33.154	-0.019
0	0	12	2.56164	2.56142	0.00021	35.000	35.003	-0.003
2	0	10	2.02923	2.02966	-0.00043	44.618	44.608	0.010
2	2	0	1.91064	1.91057	0.00007	47.552	47.554	-0.002
(1	1	15)	1.80480	*****		50.530		-0.063
(3	1	7)	1.52677	*****		60.600		-0.098

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 11

.- LINES INDEXED = 9

.- LINES CALCULATED = 126

\* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0000

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.5516E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.7200E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 9) = 19.7

2.- F( 9) = 9.9(0.0072, 126)

-----

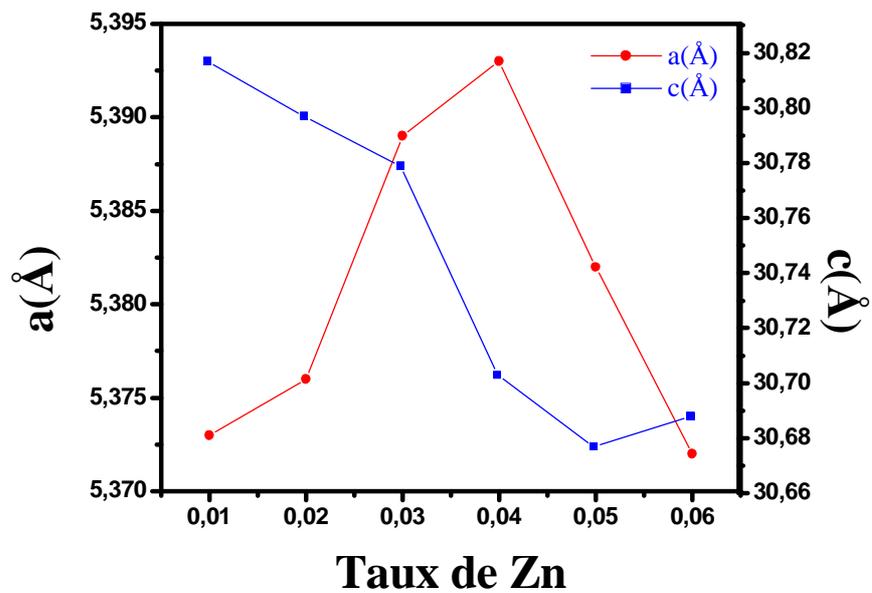
**Tableau. IV.2 :** Résultats obtenus par DICVOL04 pour le spectre de DRX de l'échantillon  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{8+\delta}$ .

Le tableau IV.3 résume les paramètres de maille des échantillons de  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})_{2212}$  frittés à 835°C pendant 65h. L'introduction du zinc se traduit par une diminution des paramètres de maille comparés à ceux de la phase sans zinc.

La figure IV.23 illustre le comportement des paramètres de maille avec le taux  $y$  de zinc. Le paramètre  $a$  passe par un maximum correspondant à une valeur de  $y$  comprise entre 0.03 et 0.04. Par contre, le paramètre  $c$  diminue lorsque le taux  $y$  de zinc augmente. Ce paramètre semble atteindre une valeur de saturation pour les valeurs de  $y$  supérieures à 0.05.

Taux de Zn (y)	a (Å)	c (Å)
0	5.400	30.838
0.01	5.373	30.817
0.02	5.376	30.797
0.03	5.389	30.779
0.04	5.393	30.703
0.05	5.382	30.677
0.06	5.372	30.688

**Tableau. IV.3 :** Paramètres de maille **a** et **c** des échantillons frittés à 835°C pendant 65h.



**Fig. IV.23.** Variations des paramètres de maille **a** et **c** en fonction du taux  $y$  de zinc.

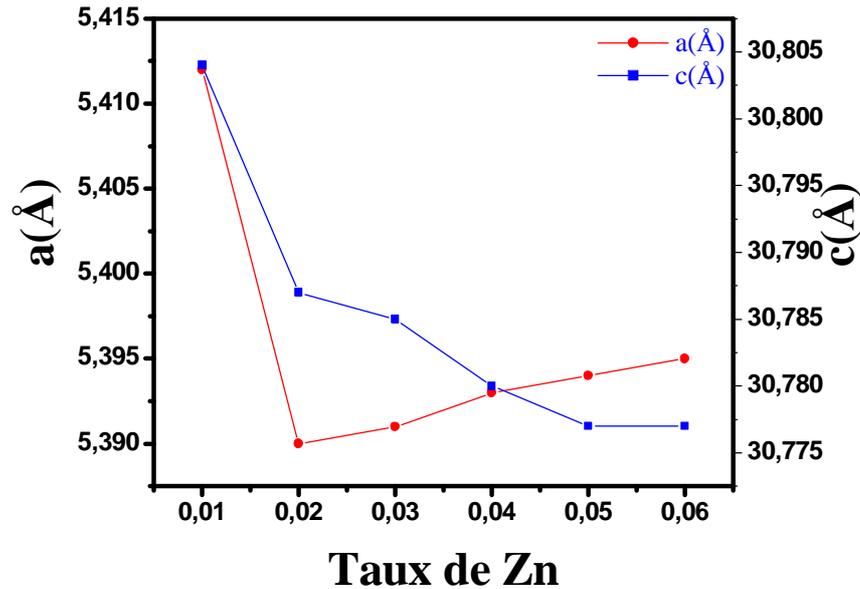
Le tableau IV.4 résume les paramètres de maille des échantillons de Bi(Pb,Zn)2212 frittés à 840°C pendant 50h. L'introduction du zinc se traduit par une diminution des paramètres de maille comparés à ceux de la phase sans zinc. Le taux  $y = 0.01$  représente une exception avec un paramètre **a** légèrement supérieur à celui de la phase sans zinc.

<b>Taux de Zn (y)</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
<b>0</b>	<b>5.400</b>	<b>30.836</b>
<b>0.01</b>	<b>5.412</b>	<b>30.804</b>
<b>0.02</b>	<b>5.390</b>	<b>30.787</b>
<b>0.03</b>	<b>5.391</b>	<b>30.785</b>
<b>0.04</b>	<b>5.393</b>	<b>30.780</b>
<b>0.05</b>	<b>5.394</b>	<b>30.777</b>
<b>0.06</b>	<b>5.395</b>	<b>30.777</b>

**Tableau. IV.4 :** Paramètres de maille **a** et **c** des échantillons frittés à 840°C pendant 50h.

La figure IV.24 illustre les variations des paramètres de maille **a** et **c** en fonction du taux  $y$  de zinc. Le paramètre **a** semble passer par un minimum alors que le paramètre **c** diminue de manière continue. Il nous semble plus correct de suggérer que pour les paramètres de maille correspondant à  $y = 0.01$  sont à écarter et de considérer seulement les valeurs de  $y$  comprises entre 0.02 et 0.06. Dans ce cas, le paramètre de maille **a** augmente avec l'augmentation de  $y$ . Ce dernier résultat est cohérent avec la taille de l'atome de zinc légèrement supérieure à celle de l'atome de cuivre. Le taux de zinc  $y = 0.01$  semble trop faible pour avoir une substitution effective dans les plans  $\text{CuO}_2$  bien que la variation des paramètres de maille laisse suggérer le contraire. Comme cela a été dit plus haut, un effet catalyseur pourrait être en cause. La nature de cet effet catalyseur n'est pas encore bien claire.

Les variations des paramètres de maille sont de l'ordre de quelques centièmes d'angströms, c'est-à-dire inférieures à 1% en valeur relative des paramètres de maille. Toutefois ces variations sont largement supérieures à la marge d'erreur du calcul par DICVOL04 et sont donc à prendre en considération. D'autre part, dans la supraconductivité toute variation aussi



**Fig. IV.24.** Variations des paramètres de maille **a** et **c** en fonction du taux de zinc.

minime soit-elle des paramètres de maille est à prendre en considération. Ainsi l'introduction du zinc se traduit par une diminution du paramètre **c** quelle que soit la température de frittage utilisée. La diminution de **c** semble indiquer une diminution de la distance séparant les deux plans  $\text{CuO}_2$ . Ceci serait cohérent avec la perturbation de l'ordre antiferromagnétique, et donc du couplage, des plans  $\text{CuO}_2$  par les atomes non magnétiques de zinc. Le paramètre de maille **a** montre par contre un comportement différent suivant la température de frittage utilisée. Ainsi, une température de frittage voisine de  $835^\circ\text{C}$  se traduit par un maximum de ce paramètre en fonction de **y**.

Ces résultats montrent que des variations de structure importantes peuvent être obtenues avec des taux modérés de zinc. Le problème essentiel est de pouvoir maîtriser les taux de substitutions effectifs. Des substitutions par addition de  $\text{ZnO}$  ont été effectuées par d'autres auteurs sur des composés de  $\text{Bi(Pb)2223}$  [82]. Ces travaux montrent que, d'une part, le taux effectif de zinc substituant ne dépasse pas les 2% en masse du composé et que, d'autre part, le paramètre **a** augmente alors que **c** diminue. Ces résultats, quoique obtenus sur un composé différent, sont en accord avec les nôtres sauf pour le cas particulier du paramètre **a** des échantillons frittés à  $835^\circ\text{C}$ .

### IV-3-Densité

Les variations des dimensions et des formes des pores sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines. La porosité est déduite directement des valeurs de la densité mesurée expérimentalement [4]. Les tableaux suivants résument les valeurs de densité, exprimées en pourcentage de la densité théorique, mesurées avant ( $d_{av}$ ) et après frittage ( $d_{ap}$ ).

Le tableau IV.5 représente les valeurs de la densité des échantillons de  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{2-y}Zn_yO_{8+\delta}$  frittés à 835°C pendant 65h. Ce tableau montre que la densité diminue après le frittage lorsque le taux  $y$  de zinc est inférieur 0.05.

<b>Taux de Zn (y)</b>	<b><math>d_{av}</math> (%)</b>	<b><math>d_{ap}</math> (%)</b>
<b>0</b>	<b>69.29</b>	<b>69.24</b>
<b>0.01</b>	<b>69.30</b>	<b>67.28</b>
<b>0.02</b>	<b>72.87</b>	<b>70.30</b>
<b>0.03</b>	<b>73.44</b>	<b>73.25</b>
<b>0.04</b>	<b>74.52</b>	<b>73.96</b>
<b>0.05</b>	<b>74.59</b>	<b>74.58</b>
<b>0.06</b>	<b>74.86</b>	<b>75.15</b>

**Tableau. IV.5 :** Densité des échantillons de  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{2-y}Zn_yO_{8+d}$  formés sous une pression de 225 MP et frittés à 835°C pendant 65h.

Le tableau IV.6 présente les valeurs de la densité des échantillons de  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{2-y}Zn_yO_{8+d}$  frittés à 840°C pendant 50h. Ces valeurs indiquent une augmentation de la densité avec le taux  $y$  de Zn. Elles montrent aussi une légère diminution, inférieure à 2%, de la densité après le frittage.

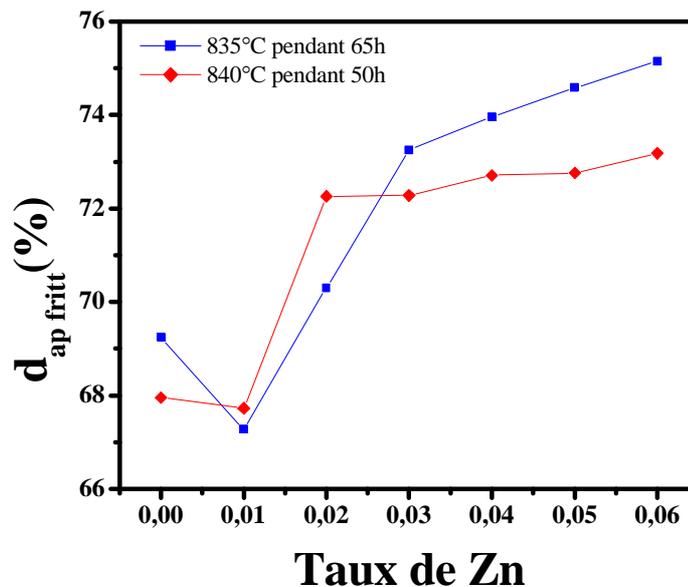
Les deux tableaux montrent que l'introduction du zinc à un taux  $y$  supérieur à 0.02 se traduit par une augmentation significative de la densité après frittage. La perte de densité après frittage est observée pour les deux types d'échantillons. Cette perte de densité, souvent observée dans la phase Bi2212 [83], est généralement causée par la croissance rapide et désordonnée des grains. Les effets conjugués du plomb et du zinc semblent limiter cette perte de densité. On observe toutefois un effet particulier de la température de frittage sur cette perte de densité. A 835°C la perte de densité n'est pas observée dans la phase sans zinc alors qu'elle l'est dans les phases contenant du zinc à l'exception des échantillons avec  $y = 0.05$  et  $0.06$  où la densité après

frittage augmente. A 840°C la perte de densité est observée aussi bien dans la phase sans zinc qu'avec zinc.

Taux de Zn (y)	d <sub>av</sub> (%)	d <sub>ap</sub> (%)
0	70.22	67.96
0.01	69.49	67.73
0.02	73.79	72.26
0.03	73.65	72.28
0.04	74.51	72.71
0.05	74.15	72.76
0.06	74.75	73.18

**Tableau. IV.6 :** Densité des échantillons de  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+d}$  formés sous une pression de 225 MP et frittés à 840°C pendant 50 h.

La figure. IV.25 montre, pour les deux températures de frittages utilisées, l'effet du taux y de zinc sur la densité. Dans les deux cas, l'introduction du zinc se traduit par une augmentation



**Fig. IV.25.** Variations, en fonction du taux y de zinc, de la densité après frittage des échantillons frittés à 835°C (■) et 840 °C (◊).

de la densité après frittage comparée à celle de la phase sans zinc. Les densités obtenues après un frittage à 835°C sont plus grandes que celles obtenues après un frittage à 840°C. D'autre part, la densité augmente avec l'augmentation de  $y$ . Un effet de saturation est observé et il est plus prononcé lorsque la température de frittage est de 840°C.

Ces courbes et les tableaux précédents suggèrent que la température de 835°C est proche de la température optimum pour l'obtention de la phase  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$ .

#### **IV-4-Observations au MEB**

La figure IV.26 représente les microphotographies au MEB des échantillons, sans zinc ( $y=0$ ) et dopé au zinc ( $y=0.01$ ), mis en forme de pastille sous une pression de 225 MPa et frittés à 835°C pendant 65h.

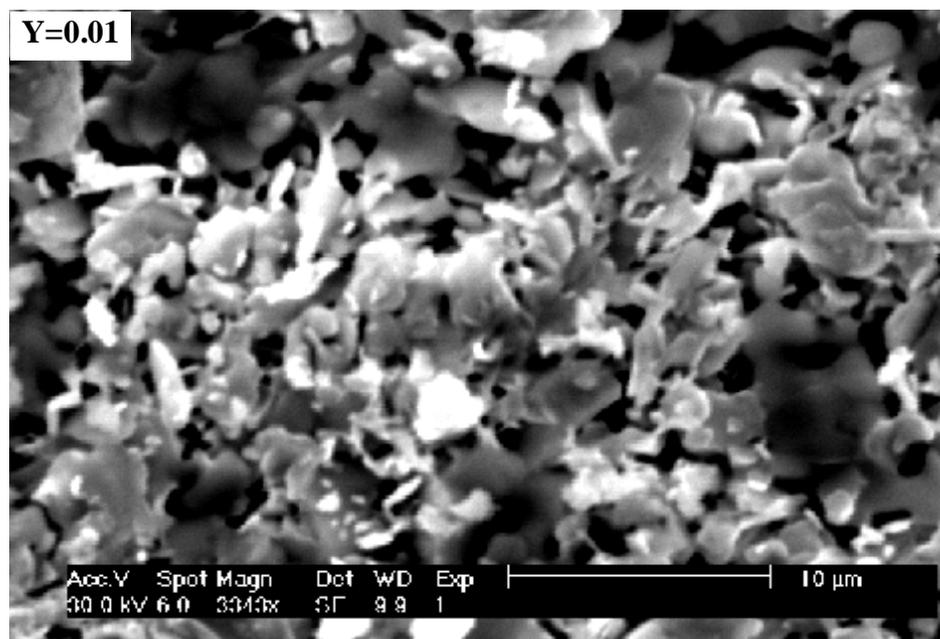
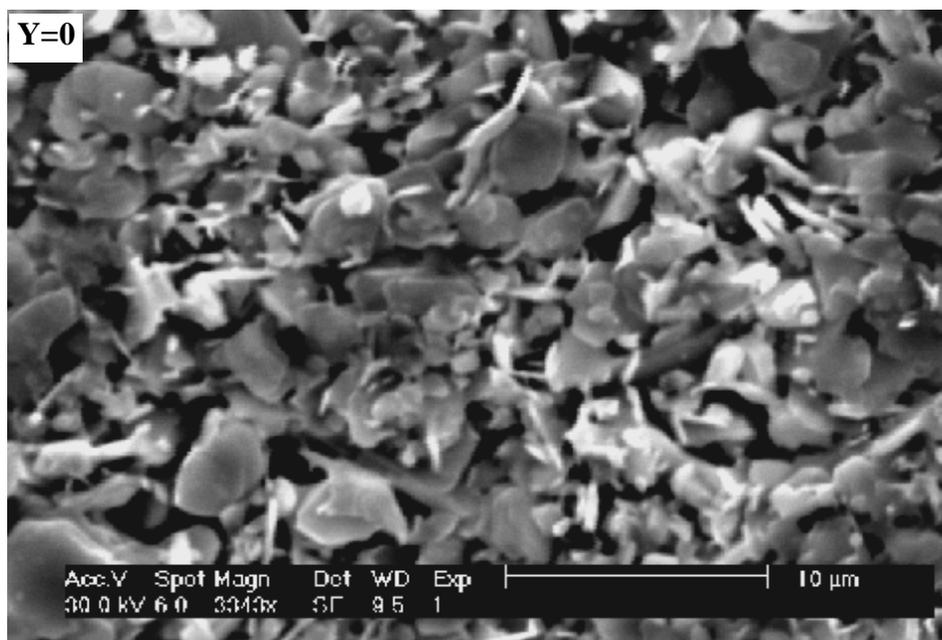
Les grains de l'échantillon sans zinc ont une forme aplatie et sont alignés dans le même sens. Leur taille maximale est inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . La structure lamellaire, caractéristique des supraconducteurs à haute température critique, est aussi visible dans de nombreux grains. La porosité apparaît importante. Des amas blancs, de taille inférieure au micron, peuvent être remarqués. Ils indiquent la probable mauvaise décomposition de composés intermédiaires ou de la phase parasite  $\text{Bi}(\text{Pb})2201$ .

L'échantillon dopé par le zinc ( $y=0.01$ ) présente les mêmes caractéristiques que le précédent avec une légère diminution de la taille des grains. La présence d'amas blancs est toutefois plus importante.

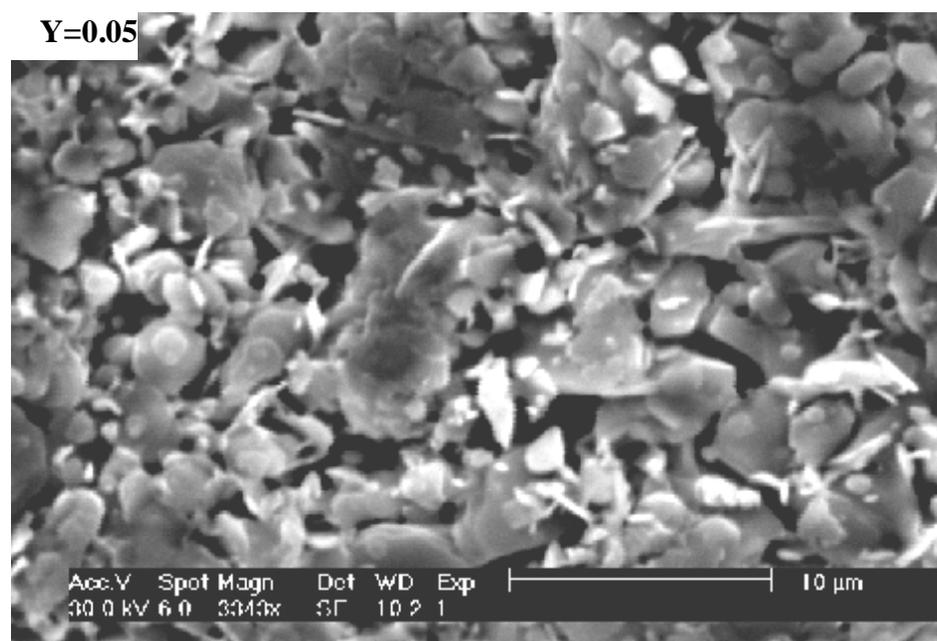
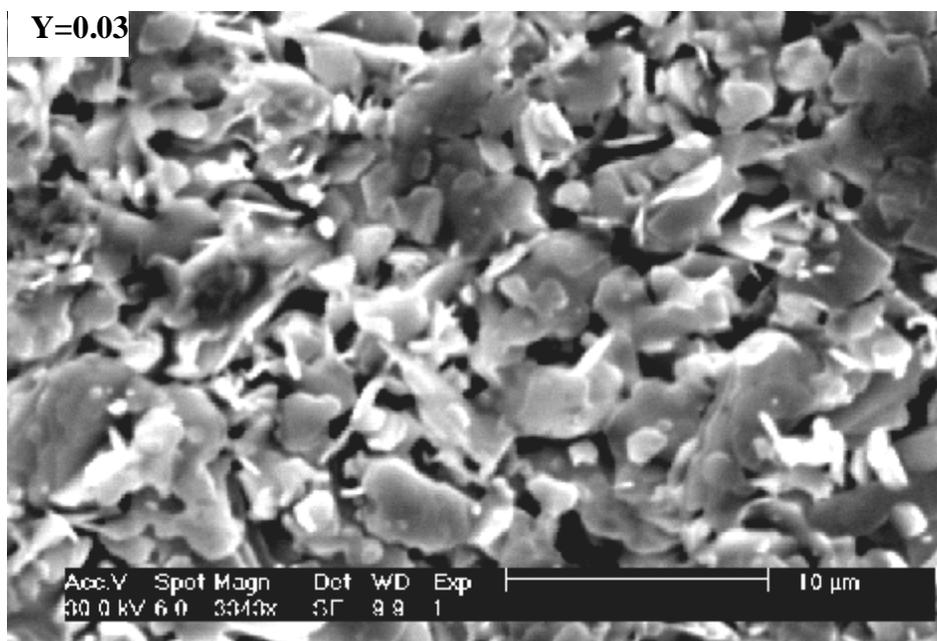
La figure IV.27 représente les microphotographies au MEB des échantillons, dopés avec le zinc ( $y=0.03$  et  $y=0.05$ ), mis en forme de pastille sous une pression de 225 MPa et frittés à 835°C pendant 65h. Les grains ont la même morphologie et le même alignement que ceux observés plus haut. La taille a légèrement augmenté et des grains de taille supérieure à 5  $\mu\text{m}$  peuvent être remarqués. La porosité semble avoir légèrement diminué. Pour  $y=0.05$ , les amas blancs ont pratiquement disparu.

La figure IV.28 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon sans zinc ( $y=0$ ) mis en forme de pastille sous une pression de 225 MPa et fritté à 840°C pendant 50h. La taille des grains a une distribution aléatoire avec quelques grains dépassant 5  $\mu\text{m}$ . Les grains sont assez denses et bien connectés. C'est ce que confirme la relativement faible porosité apparente qui peut être observée. La forme des grains est aplatie et une structure lamellaire peut être remarquée dans beaucoup d'entre eux. Les grains semblent avoir le même alignement. Le frittage à une température proche de celle de formation de la phase et un temps de maintien important sont des

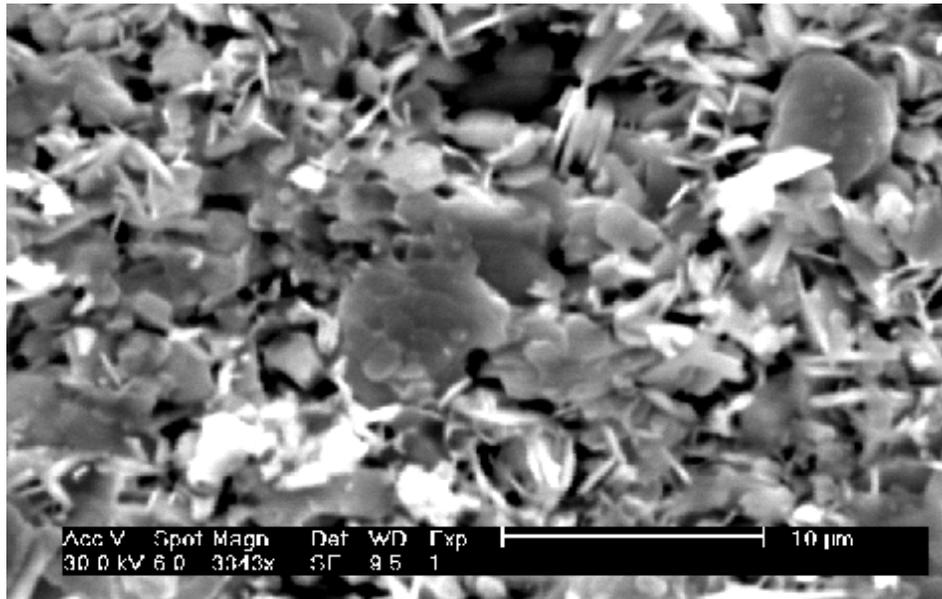
facteurs favorables à une bonne croissance, une densification et une texturation des grains. La présence de nombreux « whiskers » (croissances sous formes d'aiguilles) confirme que les conditions d'élaboration sont proches de l'optimale.



**Fig.IV.26.** Microphotographies au M.E.B des échantillons sans zinc ( $y = 0$ ) et dopé par le zinc ( $y = 0.01$ ) frittés à 835°C pendant 65h.

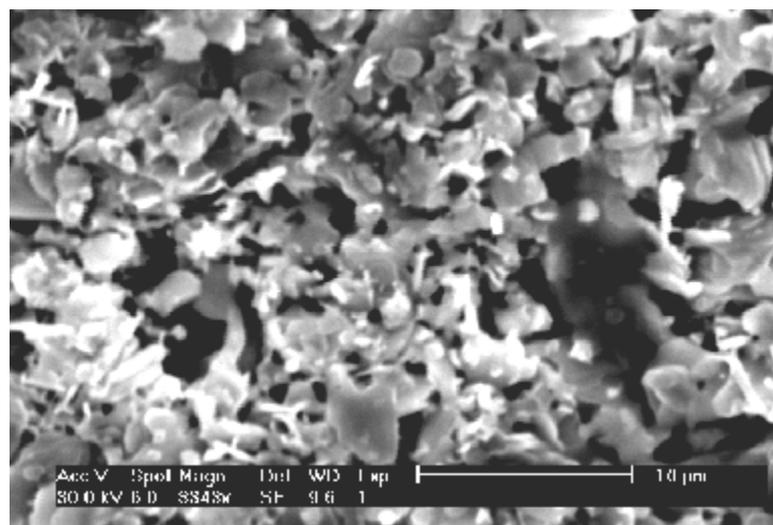


**Fig. IV.27.** Microphotographies au M.E.B des échantillons dopés par le zinc ( $y = 0.03, 0.05$ ) frittés à  $835^{\circ}\text{C}$  pendant 65h.



**Fig.IV.28.** Microphotographie au M.E.B de l'échantillon sans zinc ( $y = 0$ ) fritté à 840°C pendant 50 h.

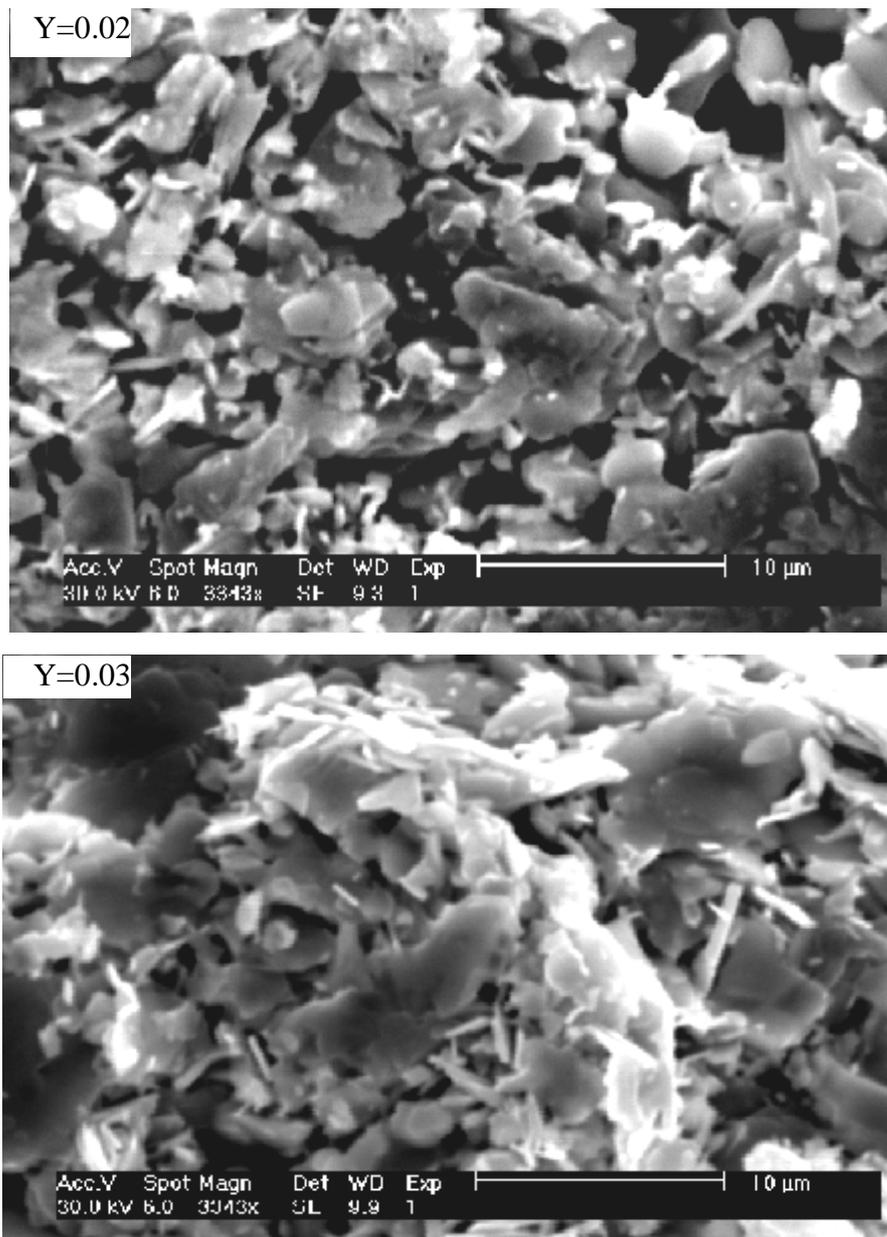
La figure IV.29 représente la microphotographie au MEB de l'échantillon avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.01 mis en forme de pastille sous une pression de 225 MPa et fritté à 840°C pendant 50h. Les grains sont de forme aplatie, assez denses et bien connectés. La tailles des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon sans zinc avec toutefois une distribution moins aléatoire. La taille moyenne des grains a légèrement augmenté. La porosité semble la même que celle observée dans l'échantillon sans zinc. Des amas blancs peuvent être remarqués. Le plus remarquable est la disparition presque totale des whiskers.



**Fig. IV.29.** Microphotographie au M.E.B de l'échantillon dopé par le zinc ( $y = 0.01$ ) fritté à 840°C pendant 50h.

La figure IV.30 montre les microphotographies au MEB des échantillons avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.02 et 0.03 mis sous forme de pastilles avec une pression de 225 MPa et frittés à 840°C pendant 50h.

L'échantillon ayant un taux  $y$  de zinc égal à 0.02 présente une porosité beaucoup plus importante que dans les échantillons précédents. Les grains ont la même forme aplatie et la structure lamellaire observée plus haut. Leur orientation semble plus aléatoire et leur morphologie a aussi changé. La taille a une distribution plus proche de la moyenne avec de nombreux grains de l'ordre de 5 $\mu$ m. De petits amas blancs peuvent être aussi remarqués.



**Fig. IV.30.** Microphotographies au M.E.B des échantillons dopés par le zinc ( $y = 0.02$  et  $0.03$ ) frittés à 840°C pendant 50h.

Avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.03 un changement radical de morphologie est observé. La taille des grains a beaucoup augmenté en atteignant parfois 10  $\mu\text{m}$ . Les grains sont plus denses, mieux connectés avec une porosité beaucoup plus réduite que dans l'échantillon précédent. Par contre l'orientation des grains est très aléatoire. Ceci est une confirmation de la croissance rapide et désordonnée de ces mêmes grains. De nombreux whiskers sont aussi apparus.

La figure IV.31 montre les microphotographies au MEB des échantillons avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.04 et 0.05 mis sous forme de pastilles avec une pression de 225 MPa et frittés à 840°C pendant 50h.

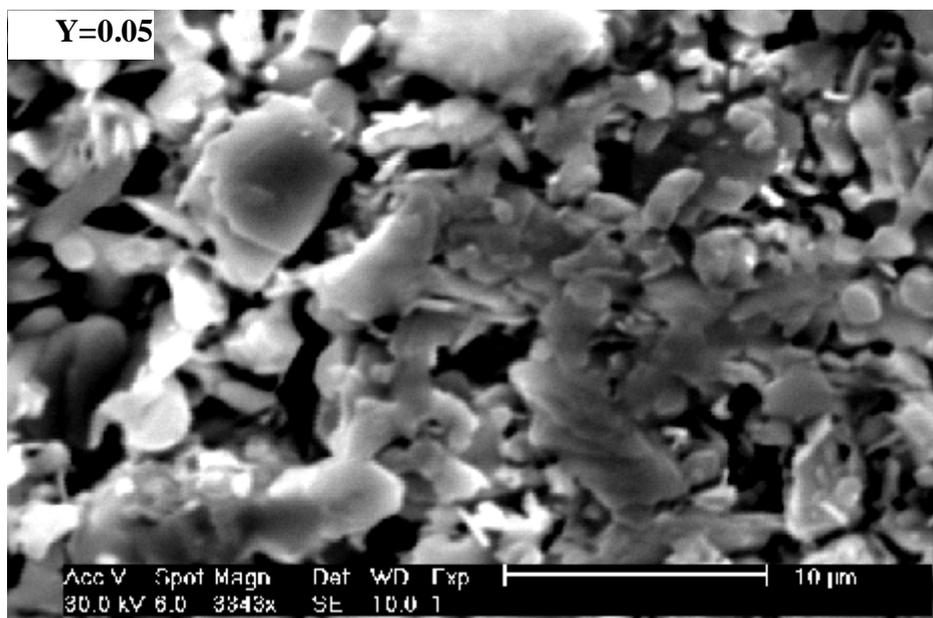
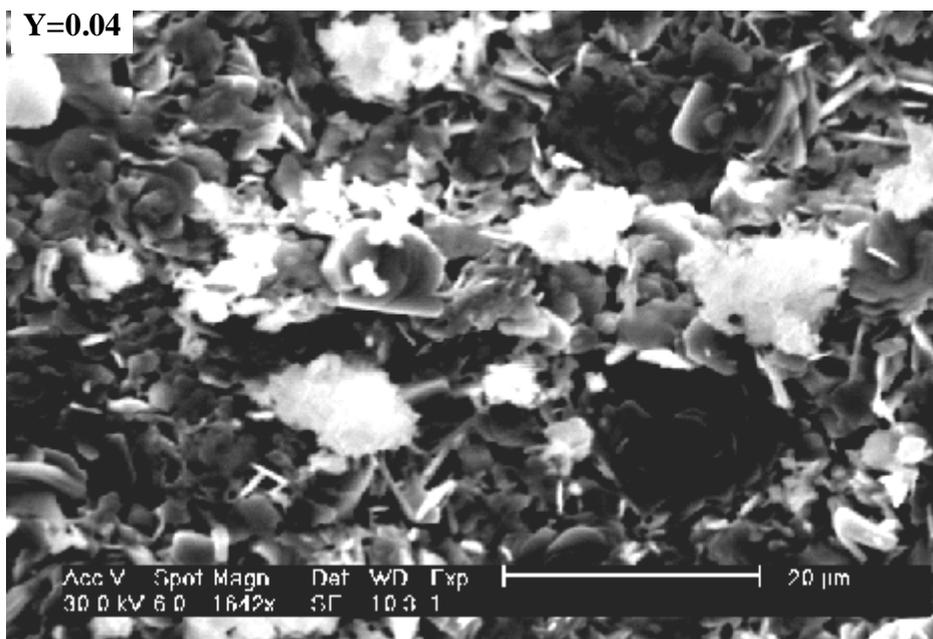
Avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.04 la porosité diminue encore. La morphologie des grains est comparable à celle observée dans l'échantillon précédent. La taille des whiskers a augmenté jusqu'à atteindre environ 5  $\mu\text{m}$ . Les amas blancs ont une taille beaucoup plus importante dépassant les 10  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le taux  $y$  de zinc devient égal à 0.05 la porosité semble augmenter légèrement par rapport à l'échantillon précédent. La taille des grains a une distribution proche de 5  $\mu\text{m}$  avec de nombreux grains dépassant cette taille. Les grains semblent avoir la même orientation. La connectivité est moins bonne. Un seul amas blanc, de taille assez importante, peut être remarqué alors que les whiskers ont pratiquement disparu.

L'influence de la température de frittage se traduit par ce qui suit :

- Dans les échantillons sans zinc, l'augmentation de la température de frittage donne une distribution de la taille des grains beaucoup plus aléatoire ; à 840°C de nombreux grains supérieurs à 5  $\mu\text{m}$  sont présents ; les whiskers, avec une taille pouvant atteindre 2  $\mu\text{m}$ , sont beaucoup plus nombreux dans l'échantillon fritté à 840°C ;
- Avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.01, la morphologie des grains semble ne pas changer avec la température de frittage ; par contre, la porosité semble diminuer à 840°C ;
- Avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.03, l'augmentation de la température de frittage se traduit par une augmentation plus importante de la taille des grains ; en même temps l'orientation des grains devient plus aléatoire ; les whiskers sont plus nombreux avec un frittage à 840°C ;
- Avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.05, l'augmentation de la température de frittage se traduit par une augmentation significative de la porosité et de la taille des amas blancs ; la distribution de la taille des grains est beaucoup plus aléatoire avec un frittage à 840°C et les whiskers ont pratiquement disparu.

Ainsi une température de frittage à 840°C semble plus favorable à l'obtention de grains de taille importante. L'augmentation du taux de zinc se traduit à cette température de frittage par



**Fig. IV.31.** Microphotographies au M.E.B des échantillons dopés par le zinc ( $y = 0.04$  et  $0.05$ ) frittés à  $840^{\circ}\text{C}$  pendant 50h.

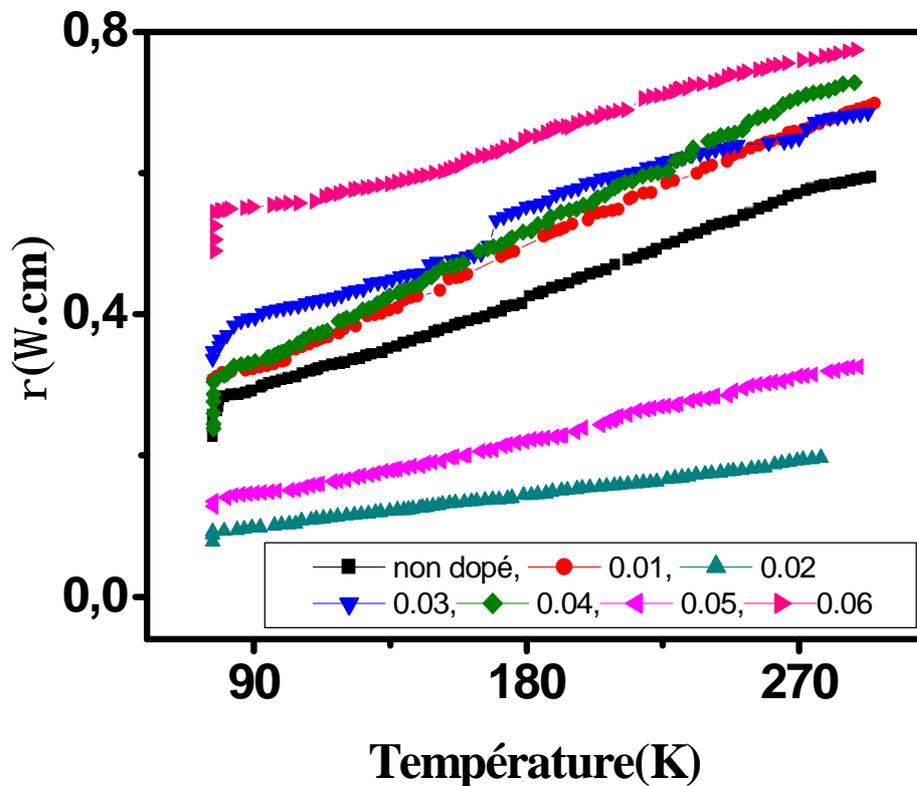
une perte de la texturation et une distribution plus aléatoire de la taille des grains. Ce n'est pas le cas avec une température de frittage de  $835^{\circ}\text{C}$  où l'augmentation du taux de zinc amène une meilleure texturation une distribution moins aléatoire de la taille des grains. Ces résultats montrent que l'introduction du zinc a un effet certain sur la cinétique de formation de la phase  $\text{Bi(Pb)2212}$  à préciser avec une étude plus poussée.

#### IV-5-Résistivité électrique

L'introduction du zinc a une influence sur deux paramètres : le niveau de dopage et la température de transition  $T_C$ . 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  $T_{Con}$ . La température  $T_{Con}$  donne une indication assez précise de la température  $T_C$  du matériau sans défauts.

La figure IV.32 montre les courbes de résistivité en fonction de la température des échantillons frittés à 835 °C. L'analyse des parties des courbes de résistivité correspondant à l'état normal donne ce qui suit :

- Le niveau de dopage est supérieur à celui de l'échantillon sans zinc pour  $y = 0.02$  et  $y=0.05$  ;
- Les autres valeurs de  $y$  correspondent à un régime sous dopé ;
- Pour les valeurs de  $y$  égales à 0, 0.01, 0.03, 0.04 et 0.05 des inflexions de la courbe vers le bas peuvent être remarquées ; ces inflexions sont à peu près à la même température, aux environs



**Fig. IV.32** Résistivités en fonction de la température des échantillons frittés à 835°C pendant 65h ayant un taux  $y$  de zinc égal à 0 ( $\square$ ), 0.01 ( $\rightarrow$ ), 0.02 ( $\bullet$ ), 0.03 ( $\cdot$ ), 0.04 ( $\otimes$ ), 0.05 ( $f$ ) et 0.06 ( $\cdot$ ).

de 170K, pour  $y$  égal à 0.01, 0.03 et 0.04 ; pour les autres valeurs de  $y$  elles sont à des températures plus élevées et différentes ; elles semblent indiquer l'ouverture d'un régime de pseudo gap ;

- La courbe correspondant à  $y = 0.06$  montre que l'échantillon a une moins bonne texturation ; en effet la conduction suivant les plans **ab** est beaucoup plus importante et linéaire que suivant l'axe **c** où elle a un caractère semi conducteur[84] ; l'augmentation de la résistivité et son aspect semi conducteur montrent que beaucoup plus de grains sont traversés suivant l'axe **c** par le courant.

Le tableau IV.7 reporte les valeurs mesurées de  $T_{Con}$  pour les différents taux  $y$  de zinc des échantillons frittés à 835°C. L'introduction du zinc se traduit par une diminution de la  $T_{Con}$ . Ces résultats montrent que les échantillons avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.02 et 0.05 sont sur dopés par rapport à l'échantillon sans zinc qui présente donc un niveau de dopage proche de l'optimum.

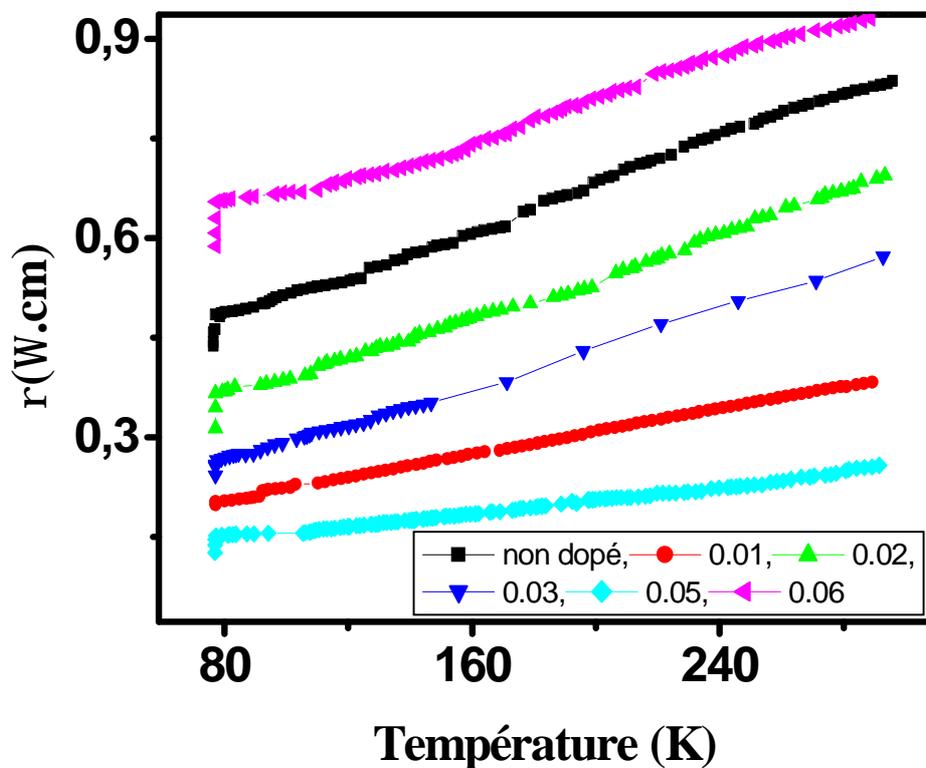
Taux de Zn $y$	$T_{Con}$ (°K)
<b>0</b>	<b>94.9</b>
<b>0.01</b>	<b>79.7</b>
<b>0.02</b>	<b>89.2</b>
<b>0.03</b>	<b>84.2</b>
<b>0.04</b>	<b>83.4</b>
<b>0.05</b>	<b>83.4</b>
<b>0.06</b>	<b>82</b>

**Tableau IV.7 :** Valeurs de  $T_{Con}$  en fonction du taux  $y$  de zinc mesurées pour les échantillons frittés à 835°C.

La figure IV.33 montre les courbes de résistivité des échantillons frittés à 840°C. L'analyse des parties de ces courbes correspondant à l'état normal donne ce qui suit :

- Le niveau de dopage de l'échantillon sans zinc est inférieur à celui des échantillons ayant un taux  $y$  de zinc égal à 0.01, 0.02, 0.03 et 0.05 ;
- Le niveau de dopage de l'échantillon ayant un taux  $y$  de zinc égal à 0.06 est inférieur à celui de l'échantillon sans zinc ;

- Les courbes de l'échantillon sans zinc et celles des échantillons ayant un taux  $y$  de zinc égal à 0.01, 0.02 et 0.05 présentent une assez bonne linéarité ;
- La courbe de l'échantillon avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.03 présente une inflexion vers le bas à une température voisine de 200K ; ceci semble indiquer l'ouverture d'un régime de pseudo gap ;
- La courbe de l'échantillon avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.06 présente les mêmes caractéristiques que celle de l'échantillon avec le même taux de zinc mais fritté à 835°C ; cette courbe indique donc une mauvaise texturation de l'échantillon.



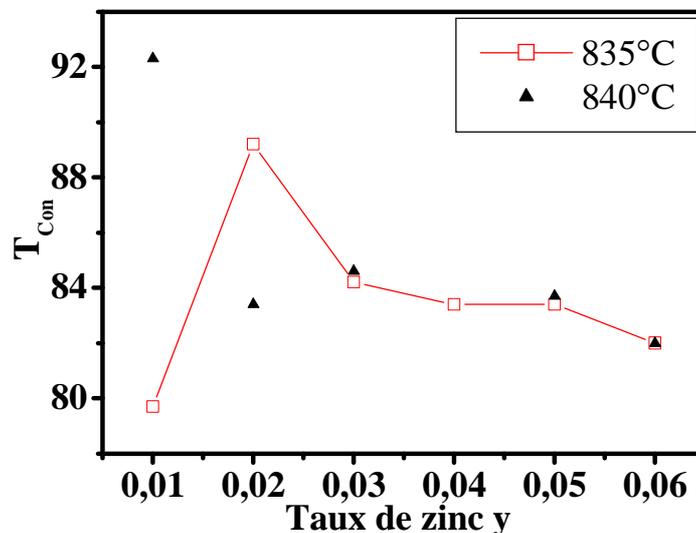
**Fig. IV.33** Résistivités en fonction de la température des échantillons frittés à 840°C pendant 50h ayant un taux  $y$  de zinc égal à 0 ( $\blacksquare$ ), 0.01 ( $\bullet$ ), 0.02 ( $\blacktriangle$ ), 0.03 ( $\blacktriangledown$ ), 0.05 ( $\blacklozenge$ ) et 0.06 ( $\blacktriangledown$ ).

Le tableau IV.8 reporte les valeurs mesurées de  $T_{Con}$  pour les différents taux  $y$  de zinc des échantillons frittés à 840°C. L'introduction du zinc se traduit, ici aussi, par une diminution de la  $T_{Con}$ . Ces résultats montrent que les échantillons avec un taux  $y$  de zinc égal à 0.01, 0.02, 0.03 et 0.05 sont sur dopés par rapport à l'échantillon sans zinc qui présente, ici aussi, un niveau de dopage proche de l'optimum.

Taux de Zn y	T <sub>Con</sub> (°K)
0	96.8
0.01	92.3
0.02	83.4
0.03	84.6
0.05	83.7
0.06	82

**Tableau IV.8 :** Valeurs de T<sub>Con</sub> en fonction du taux y de zinc mesurées pour les échantillons frittés à 840°C.

La figure IV.34 illustre la variation de T<sub>Con</sub> en fonction du taux y de zinc des différents échantillons. Cette figure montre que T<sub>Con</sub> passe par un maximum lorsqu'on augmente y. Ce maximum est atteint pour une valeur de y comprise entre 0.01 et 0.03 lorsque le frittage est effectué à 835°C. Lorsque le frittage est effectué à 840°C, le maximum a lieu pour une valeur de y comprise entre 0.03 et 0.05. L'augmentation de la température de frittage se traduit donc par une augmentation du taux de zinc nécessaire pour obtenir une valeur maximum de T<sub>Con</sub>. Pour les valeurs de y comprise entre 0.03 et 0.06, l'augmentation de la température de frittage se traduit aussi par une légère augmentation de T<sub>Con</sub>. Ce comportement de T<sub>Con</sub> en fonction de y n'est pas celui habituellement observé dans le dopage avec le zinc. Il faut tenir compte de l'effet conjugué du plomb qui permet en quelque sorte d'atténuer l'effet destructeur de T<sub>C</sub> du zinc.



**Fig. IV.34.** Variation de T<sub>Con</sub> en fonction du taux y de zinc des échantillons frittés à 835°C (□) et 840°C (▲).

# *Conclusion Générale*

# Conclusion Générale

Le travail exposé dans cette thèse 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 zinc.

Nous avons consacré notre travail, d'une part, à la synthèse et la caractérisation de céramiques supraconductrices  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$  ( $y = 0 \div 0.06$ ) et, d'autre part, à l'étude de l'effet de la substitution du Zn, dans le site Cu, 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  $\text{ZnO}$ , avec la méthode usuelle de réaction à l'état solide. La calcination des mélanges de départ a été effectuée avec les mêmes conditions de température et de temps pour les différents échantillons. Par contre, le frittage a été réalisé en utilisant les températures de  $835^\circ\text{C}$  et  $840^\circ\text{C}$  avec des temps de maintien de 65 et 50 h respectivement. 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  $\text{Bi(Pb)2212}$ , avec une fraction majoritaire, accompagnée des phases parasites  $\text{Bi(Pb)2201}$  et  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . En ajoutant du zinc, la proportion de la phase parasite  $\text{Bi(Pb)2201}$  semble diminuer dans un premier temps (jusqu'à  $y = 0.04$ ) puis augmenter légèrement ( $y = 0.06$ ). Le bruit de fond diminue avec l'ajout de zinc.

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

- pour les échantillons frittés à  $835^\circ\text{C}$  :
  - Pour les valeurs de  $y$ , comprises entre 0.02 et 0.06, l'intensité des raies principales (008), (0010) et (0012) est supérieure à celle des mêmes raies de la phase sans zinc.
  - L'intensité des raies (115), (117) et (200) augmente lorsque  $y$  augmente tout en restant inférieure à celle des mêmes raies de la phase sans zinc ( $y = 0$ ) ;
  - L'intensité des pics de la phase parasite  $\text{Bi(Pb)2201}$  diminue jusqu'à disparition pour les concentrations  $y = 0.05$  et  $y = 0.06$  ;
  - Avec l'introduction du zinc, l'intensité du pic de la phase parasite  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  augmente légèrement ( $y = 0.01$ ) pour ensuite diminuer avec l'augmentation de  $y$ . La position angulaire de ce pic varie ;
- pour les échantillons frittés à  $840^\circ\text{C}$  :

- L'augmentation du taux  $y$  de zinc, pour  $y > 0.01$ , se traduit par une augmentation considérable des pics principaux de la phase Bi(Pb)2212, dont l'intensité atteint, pour  $y = 0.03$  et  $0.04$ , presque le double de celle des pics de la phase sans zinc pour ensuite diminuer pour  $y = 0.05$  et  $0.06$  ;
- Des traces de la phase parasite Bi(Pb)2201 sont présentes seulement pour  $y = 0.01$  ;

Dans tous les cas de figure, les raies principales sont toutes déplacées à droite par rapport à celles de la phase sans zinc et leurs largeurs à mi-hauteur varient peu. Ces déplacements et les intensités correspondantes sont difficilement corrélables avec  $y$ .

L'indexation par le logiciel DICVOL04 confirme la structure tétragonale pour les différents échantillons. Le paramètre de maille  $c$  diminue lorsque le taux  $y$  de zinc augmente, alors que  $a$  montre des variations différentes selon les types d'échantillons : passage par un maximum lorsque les échantillons ont été frittés à  $835^{\circ}\text{C}$ , augmentation avec  $y$  lorsque les échantillons ont été frittés à  $840^{\circ}\text{C}$ .

Avec l'introduction du zinc, la densité des échantillons est supérieure à ceux ne contenant pas de zinc. Lorsque le taux  $y$  de zinc augmente, la densité augmente et semble tendre vers une saturation de manière beaucoup plus évidente pour les échantillons frittés à  $840^{\circ}\text{C}$ .

Les microphotographies au MEB mettent en évidence la structure lamellaire caractéristique des grains de Bi(Pb)2212. Une température de frittage à  $840^{\circ}\text{C}$  semble plus favorable à l'obtention de grains de taille importante. L'augmentation du taux de zinc se traduit à cette température de frittage par une perte de la texturation et une distribution plus aléatoire de la taille des grains. Ce n'est pas le cas avec une température de frittage de  $835^{\circ}\text{C}$  où l'augmentation du taux de zinc amène une meilleure texturation une distribution moins aléatoire de la taille des grains. Ces résultats montrent que l'introduction du zinc a un effet certain sur la cinétique de formation de la phase Bi(Pb)2212 à préciser avec une étude plus poussée.

Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent ce qui suit :

- Les échantillons frittés à  $835^{\circ}\text{C}$  sont sur dopés pour  $y = 0.02$  et  $0.05$  et sous dopés pour les autres valeurs de  $y$  ;
- Les échantillons frittés à  $840^{\circ}\text{C}$  sont sur dopés pour toutes les valeurs de  $y$  à l'exception de  $y=0.06$  où l'échantillon est sous dopé ;
- L'échantillon sans zinc présente un dopage proche de l'optimum ;
- La température de début de transition présente un maximum en fonction de  $y$  ; ce maximum se déplace vers une valeur de  $y$  plus importante lorsque la température de frittage est augmentée ;
- Le plomb semble atténuer l'effet destructeur du zinc sur la  $T_C$ .

# *Références*

- [1] Ph. Mangin, «Supraconductivité : un condensât de physique», Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux, (2000).
- [2] F.Gervais, « Les nouveaux Supraconducteur», pp.6-7, Ed Lavoisier, France (1991).
- [3] Marie et C.Gosselin, «L'ABC de la supraconductivité», L'Attracteur N°11, ISSN1207-0203 (2001).
- [4] A.M.Tremblay, « Supraconductivité : L'ancien et le nouveau », Institut canadien de recherches avancées, CERPEMA SHERBROOKE (1998).
- [5] J.Matrimon, G.Waysand, «La guerre du froid, une histoire de la supraconductivité», Ed Seuil Paris (1994).
- [6] W.M.Nicolas, L.Julien, S.Edouard, «Les Matériaux Supraconducteurs», pp.5-10, Rapport d'Epistemologie, Juillet (2002).
- [7] P.Zweiacker, «Matériaux Supraconducteurs», Faculté Science et Techniques de L'ingénieur (STI), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, May (2003).
- [8] Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin, Russian Chemical Rev 11, 1-34 (2000).
- [9] W.Mercoureff, «Aspects modernes physique des solides», pp125, Massons et Cie, Editeurs, Paris (VI), (1969).
- [10] E.C.Morelli, «Supraconductivité HTc et Flux magnétiques», pp.4-9, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, octobre (1999).
- [11] P.Papon, J. Le Blond, «Physique de transition de Phase concepts et application 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles», Ecoles d'ingénieurs, Dunod, Paris, (1999).
- [12] T.Junquera, «Supraconductivité et Cryogenie», Ecole Vide et Cryogénie Aussois, (2003).
- [13] P.Papon, J. Le Blond, « Physique de transition de Phase concepts et application 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles», pp.230, Ecoles d'ingénieurs, Dunod, Paris, (1999).
- [14] Christian de Boeck, «Thèse de doctorat», université de Bruxel libre, (1997).
- [15] Stefan Köbel, «Thèse de doctorat of Technical Science», Swiss Federal Institute of Technology Zürich, (2001).
- [16] A.David, N.Fabien, «La Supraconductivité», Département de Physique, Printemps des Sciences (2002).
- [17] Thierry Klein, «Transition de phase dans l'état mixte des supraconducteurs de type II», Laboratoire d'études des propriétés électroniques des Solides (LEPES), UPR11 CNRS, Grenoble, France.
- [18] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933).

- [19] M.Brousseau, «Physique du solide-propriétés électroniques», pp.313-337, Masson et Cie Editeurs, Paris, France (1992).
- [20] W.Mercoureff, «Aspects modernes de la physique des solides», pp.126, Masson et Cie Editeurs, Paris, France (1969).
- [21] M.Tinkham, «Introduction To Superconductivity», pp.4-5, 2<sup>nd</sup> Ed International Series in Pure and Applied Physics (1996).
- [22] A. B. Pippard; Proc. Roy. Soc. **A216**, 547 (1953).
- [23] B.B.Goodaman, «Type II Superconductors», Rep.Prog.Phs.**39**, 445 (1966).
- [24] P.Papon, J. Le Blond, « Physique des transitions de Phase : Concepts et application. 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles», pp.231, Ecoles d'ingénieurs, Dunod, Paris, (1999).
- [25] Dirk Geilenberg , «Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)», Universität Dortmund, Allemagne, (2000).
- [26] M.Tinkham, «Introduction to Superconductivity», pp120, 2<sup>nd</sup> Ed International Series in Pure and Applied Physics, (1996).
- [27] A.A.Abrikosov,Zh.Eksperim.i Teor.Fiz **32**,1442 (1957).
- [28] Peroz.Christophe, «Thèse de doctorat», Université Grenoble I-Joseph Fourier,(2003).
- [29] M.Tinkham,«Introduction To Superconductivity», pp175-176, 2<sup>nd</sup> Ed International Series in Pure and Applied Physics(1996).
- [30] A.I.Larkin et Yu.M.Ovchinnikov, J.Low.Temp.Phys **34**, 409 (1979).
- [31] C. P. Bean et J. D. Livingston, Phys.Rev.lett **12**, 14 (1964).
- [32] P.W. Anderson et Y.B. Kim, Rev.Mod.Phys **36**, 39 (1964).
- [33] Daniel Schneider, «Thèse de doctorat», Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, (2000).
- [34] D.L.Feng,A.Damascelli,K.M.Shen, et al, Phys.Rev.Lett **88**, 107001 (2002).
- [35] S.Chu,Michael E.McHenry, J.Mater.Res **13**, 589-595 (1998).
- [36] T. J. Lee, C. F. Huang, C. C. Teo, T. S Khor, H. C. Ku, K. W. Yeh, Y. Huang, H. H. Hung, Kiwako Sakabe, and Noriyoshi Sakabe, Chinese. Journal of Physics **38**,243-261 (2000).
- [37] Zorica Konstantinovi, « Thèse pour obtenir Le Grade de docteur en Science» Université Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (2000).
- [38] N.N.Kovaleva, A.V.Boris, T.Holden, C.Ulrich, B.Liang, C.T.Lin, B.Keimer, et C.Bernhard, Physical. Rev B, **69**, 054511 (2004).
- [39] <http://www.wmi.badw.de/groups/raman/Raman/01>.
- [40] Philippe Bourges, «Thèse de doctorat», Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2003).

- [41] Julien Bobroff, «Thèse pour obtenir Le Grade de Docteur en Science», Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (1997).
- [42] M. Opel, F. Venturini, A. Erb, R. Hackl, H. Berger, and L. Forró, Korrelationstage Poster, Dresden, (2001).
- [43] Julien Bobroff, «Recherches, Spécialité Sciences Physiques», Université Paris-Sud, Centre d'Orsay Habilitation, (2004).
- [44] F.C.Zhang & T.M.Rice, Phys.Rev.B **37**, 3759-3761 (1988)
- [45] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, and G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel and M. Giroud, Phys. Rev.B **38**, 8885–8892 (1988).
- [46] Ivan K. Schuller, Arun Bansil, Dimitri N. Basov, Malcolm R. Beasley, Juan C. Campuzano, Jules P. Carbotte, Robert J. Cava, George Crabtree, Robert C. Dynes, Douglas Finnemore, Theodore H. Geballe, Kenneth Gray, Laura H. Greene, Bruce N. Harmon, David C. Larbalestier, Donald Liebenberg, M. Brian Maple, William T. Oosterhuis, Douglas J. Scalapino, Sunil K. Sinha, Zhixun Shen, James L. Smith, Jerry Smith, John Tranquada, Dale J. van Harlingen, David Welch, «A Snapshot View of High Temperature Superconductivity 2002», (2002).
- [47] J.Bobroff, H.Allou, W.A.MacFarlane, P.Mendels, N.Blanchard, G.Collin et J.F. Marucco, Phy.Rev.Lett **86**, 4116-4119 (2001).
- [48] Reynald. Passerini, «Thèse pour obtenir Le Grade de Docteur en Science», Université de Genève, Faculté des Sciences Genève, (2002).
- [49] Sh.Meretliv, K.B.Sadykov, A.Beerkeliev, Turk.J.Phy, **24**, 39-48 (2000).
- [50] M.W.Hooker et L.Martin, «Preparation and Properties of High-Tc, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Thick Film Superconductors on YSZ Substrates » NASA Contractor Report 4761, Engineering & Sciences Company, Hampton, Virginia, (1996).
- [51] S.Printin, E.Sahin et N.Basturk, Turk.J.Phy **25**, 257-263 (2001).
- [52] I.Chong, Z.Hiroi, M.Izumi, J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kishio, T.Terashima, Y.Bando, M.Takano, Science **276**,770-773 (1997).
- [53] J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, PhysicaC **281**, 69-75 (1997).
- [54] J.Shimoyama, K.Murakami, K.Shimizu, Y.Nakayama, K.kishio, Physica C **357-360**, 1091-1097 (2001).
- [55] H.Salamati, P.Kameli, F.S.Razavi, Supercond. Sci. Technol **16** 922-925 (2003)

- [56] H.L.Liu, M.A.Quijada, A.M.Zibold, Y.D.Yoon, D.B.Tanner, G.Cao, J.E.Crow, H.Berger, G.Margaritondo, L.Forrk, B.Hoan, J.T.Markert, R.J.Kelly et M.Onellion, *J.Phys.Condens.Matter* **11**, 239–264 (1999).
- [57] X. F. Sun, X. Zhao, X.-G. Li, and H. C. Ku; *Phys. Rev. B* **59**, 8978-8983 (1999).
- [58] Y.K.Kuo, C.W.Schneider, M.J.Skove, M.V.Nevitt et G.X.Tessema, *Phy.Rev.B* **56**, 6201-6205 (1997).
- [59] [http:// x x x.lanl.gov/pdf/ cond-mat/9902355](http://x x x.lanl.gov/pdf/cond-mat/9902355) (1999).
- [60] H.L.Liu, D.B.Tanner, H.Berger, G. Margaritondo, *Physica C* **311**, 197–210 (1999).
- [61] D.T.Verebelyi, C.W.Schneider, Y.K.Kuo, M.J.Skove, G.X.Tessema, J.E.Payne, *Physica C* **328**, 53-59 (1999).
- [62] Y.K.Kuo, C.W.Schneider, D.T.Verebelyi, M.V.Nevitt, M.J.Skove, G.X.Tessema, HeLi, J.M.Pond, *Physica C* **319**, 1–11 (1999).
- [63] H.Berger, D.Ariosa, R.Gaal, A.Saleh, G.Margaritondo, S.F.LEE, S.H.Huang, H.W.Chang, T.M.Chuang, Y.Liou, Y.D.Yao et Y.Hwu, *Surface Rev. & Let* **9**, 1109-1112 (2002).
- [64] M.K.Yu et J.P.Franck, *Phys.Rev.B* **48**, 939- 944 (1993).
- [65] Yurii D Tretyakov, E A Goodilin, *Russ. Chem.Rev* **69**, 1-34 (2000).
- [66] Peter Majewski, *J.Mater.Res* **15**, 854-868 (2000).
- [67] [http://www.agmat.asso.f r/ Les céramiques\\_ techniques/ pdf /\(2002\)](http://www.agmat.asso.fr/Les_ceramiques_techniques/pdf/(2002)).
- [68] I. Shimono, S.Nagata, H.Konishi and Y.Hamaguchi, *J.Ceram.Soc.Jap* **101**, 1018 (1993).
- [69] Chimie–Physique du frittage, «Les mécanismes de la densification en phase solide», Chapitre 9, pp.164.
- [70] Chimie–physique du frittage, «Les mécanismes de la densification en phase solide», chapitre 9, pp.177.
- [71] K.R. Venkatachari and R. Raj, Enhancement of Strength Through Sinter Forging, *J. Amer. Ceram. Soc* **70**, 514-520 (1987)
- [72] N.J. Shaw, Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. *Powder Metallurgy International*, **21**, 16-29 (1989).
- [73] Christophe Muller, «Thèse de Doctorat», Université J.Fourier, Grenoble, (1996).
- [74] Méthode Spectrométriques D’analyse et de Acterisation Ditraction X, pp.7-8, Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [75] Alain Zaragoza, «Thèse de Doctorat», Université J.Fourier, Grenoble, (1996).
- [76] T.Roisnel et J.Rodriguez-Carvajal, « WinPLOTTR, a graphic tool for powder diffraction», Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS), CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

- [77] 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).
- [78] Ali Boultif and Daniel Louër, J. Appl. Cryst **37**, 724–731, (2004).
- [79] C.L.Gressus, « Microscopie électronique à balayage », Vol P1, pp.865 1-3, Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France (1995).
- [80] A.Poddar, P.Mandal, A.N.DAS et B.Ghosh Physica. C **161**, 567-573 (1989).
- [81] G.Aliprandi, «matériaux réfractaires et céramiques techniques», pp-86-87, Ed SEPTIMA Paris (1996).
- [82] T. Kozuka, H. Ogawa, A. Kan, A. Suzumura, J.Am.Ceram.Soc **21**,1913-1917,(2001).
- [83] C. Joong Kim and S. Joong, L. Kang, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 570-574 (1992).
- [84] S. Martin, A. T. Fiory, M. Fleming, L. Schneemeyer, and J. V. Wozzack; Phys. Rev. B **41**, 846 (1990).

## **Abstract**

In the present work, we prepared and characterized superconductive compounds  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+d}$  ( $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$ ), with  $y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$  et  $0.06$ , in order to study the effect of replacement of Cu by Zn 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/Cu/Zn corresponding to  $1.6/0.4/2/1/2-y/y$  have been used. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and measurements of density and resistivity versus temperature.

After calcination, the XRD spectras show the obtaining of the  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$  phase together with the  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2201$  phase, with a fraction depending on the rate  $y$  of Zn and an intermediate phase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . The sintering have been made at two temperatures: 835 and 840 °C. For the first temperature the XRD spectras show the obtaining of the  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$  phase accompanied by the  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2201$  and  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  phases. The  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2201$  phase disappears completely, in the samples containing Zn, when the temperature of sintering is increased.

The angular positions of the diffraction peaks have been affined by use of Winplotr software. This has allowed the indexing of these peaks by DICVOL04 software. The cell parameters calculated by this software show that the structure of the various samples is tetragonal. The cell parameters  $c$  and  $a$  do not vary in the same way with the rate  $y$  of Zn.

Increasing the rate of Zn leada to an increase of the density of the material. In general, a loss of density is observed after sintering. This loss caused by the rapid and random growth of the grains of the  $\text{Bi}2212$  phase seems to be limited by zinc and lead. SEM Micrographics show the characteristic lamellar structure of high critical temperature superconductors. The size of the grains seems to be not influenced by the rate  $y$  of zinc but is higher than in the free zinc sample. On the other hand, the porosity seems to decrease with zinc. Measurements of resistivity versus to the temperature confirm the superconductive character of the prepared samples. The effect of Zn results in a reduction of  $T_c$ . The parts of the resistivity curves corresponding to the normal state show an influence of Zn on the doping level. This effect of Zn, non magnetic compound, when it replaces the copper magnetic but with the same valency, highlights the particular play of the  $\text{CuO}_2$  plans in the high critical temperature superconductivity.

## ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير عينات من اجل دراسة خصائص البنية البلورية و النقل الفائق للمركبات الفائقة الناقلية ( $Bi(Pb,Zn)2212$ )  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{2-y}Zn_yO_{8+\delta}$  مع  $y = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$  و هذا من اجل دراسة تأثير مفعول إبدال ذرات Cu بذرات Zn 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  $Bi/Pb/Sr/Ca/Cu/Zn$  الموافقة:  $1.6/0.4/2/1/2-y/y$

منحنيات الانعراج الأشعة السينية بعد الكلسنة كلها تبين وجود الطور  $Bi(Pb,Zn)221$  و الطور الوسيط  $Ca_2PbO_4$  و  $Bi(Pb,Zn)2201$  عملية التليد تمت في درجتي حرارة مختلفة  $835^\circ C$  و  $840^\circ C$ . من اجل الدرجة الأولى، منحنيات الانعراج الأشعة السينية تبين وجود الطور  $Bi(Pb,Zn)2212$  مع الأطوار الوسيطة  $Bi(Pb,Zn)2201$  و  $Ca_2PbO_4$ . الطور  $Bi(Pb,Zn)2201$  يختفي نهائيا، في العينات التي تحتوي على الزنك، وهذا عند درجة الحرارة العالية لتليد.

تم تحسين وضعيات زوايا قمم الانعراج عن طريق برنامج Winplotr. هذا مكن من إيجاد قرائن ميلر عند استعمال برنامج DICVOL04. وضحت ثوابت الشبكة المعينة انطلاقا من برنامج DICVOL04 أن البنية البلورية لمختلف العينات هي بنية رباعية. يختلف تغير ثابت الشبكة  $a$  عن الثابت  $c$ .

الزيادة في نسبة Zn تؤدي إلى الزيادة في نسبة كثافة المادة. في أعظم الحالات، بعد التليد، لوحظ ضياع بسيط في الكثافة. هذا الضياع الناتج عن نمو سريع و غير منظم لحبيبات الطور  $Bi2212$  يمكن أن يكون محدود عن طريق الزنك و الرصاص. مكنت المشاهدة بالمجهر الإلكتروني الماسح من ملاحظة البنية الطبقيّة التي تتميز بها المركبات فوق الناقلية ذات درجة حرارة. لم تتأثر أبعاد الحبيبات بزيادة نسبة الزنك و أصبحت أكبر مما كانت عليه من دون إضافة، على عكس الفراغات التي تناقصت بزيادة الزنك. تؤكد نتائج قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلية الفائقة للعينات المحضرة، مفعول Zn يؤدي إلى إنقاص  $T_c$ . إن أجزاء منحنيات الناقلية الفائقة في الحالة العادية تبين تأثير نسبة الزنك على مستوى التطعيم. عند استبدال عنصر النحاس المغناطيسي بعنصر الزنك اللا مغناطيسي بنفس التكافؤ يظهر الدور الكبير لمستويات  $CuO_2$  في الناقلية الفائقة عند درجة حرارة عالية.

## Résumé

Dans le présent travail, nous avons élaboré et caractérisé des composés supraconducteurs  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$  ( $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$ ), avec  $y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$  et  $0.06$ , dans le but d'étudier l'effet du remplacement de Cu par Zn sur les propriétés structurale et supraconductrice. 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/Cu/Zn correspondant à  $1.6/0.4/2/1/2-y/y$  ont été utilisées. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de densité et mesure de résistivité en fonction de la température

Après calcination, les spectres de DRX montrent l'obtention de la phase  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$  accompagnée de la phase  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2201$ , avec une fraction différente suivant le taux Zn, et de la phase intermédiaire  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Le frittage a été effectué à deux températures différentes : 835 et 840 °C. Pour la première température, les spectres de DRX montrent l'obtention de la phase  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2212$  accompagnée des phases  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2201$  et  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . La phase  $\text{Bi}(\text{Pb},\text{Zn})2201$  disparaît complètement, dans les échantillons contenant du zinc, lorsque la température du frittage est élevée.

Les positions angulaires des pics de diffraction ont été affinées grâce au logiciel Winplotr. Cela a rendu possible l'indexation de ces mêmes pics par le logiciel DICVOL04. Les paramètres de maille déterminés par ce logiciel montrent que la structure, des différents échantillons, est tétragonale. Les paramètres de maille **c** et **a** ne varient pas de la même manière avec le taux y de zinc.

L'augmentation du taux de Zn conduit à l'augmentation de la densité du matériau. Dans la majorité des cas, une légère perte de densité est observée après le frittage. Cette perte due à la croissance rapide et désordonnée des grains de la phase  $\text{Bi}2212$  semble être limitée par le zinc et le plomb. 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 y de zinc mais est plus grande que celle de l'échantillon sans zinc. Par contre la porosité semble diminuer avec le zinc. Les mesures de résistivité en fonction de la température confirment le caractère supraconducteur des échantillons préparés. L'effet du Zn se traduit par la diminution de  $T_c$ . Les parties des courbes de résistivité correspondant à l'état normal montrent une influence du taux y de zinc sur le niveau de dopage. Cet effet du zinc, composé non magnétique, lorsqu'il remplace le cuivre magnétique mais avec la même valence, met en relief le rôle particulier des plans  $\text{CuO}_2$  dans la supraconductivité à haute température critique.