

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° : Ph /MAT/23/2020



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: OUALI ZAHRA

Intitulé

Etude des propriétés structurales des matériaux
supraconductrices à base de Bi

Soutenu le /06 /2020 devant le jury composé de:

Dr.Mezahi Fatima Zohra	Université MOHAMED BOUDIAF -M'SILA	Présidente
Dr.Menassel Sihem	Université MOHAMED BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Dr.Ghellab Torkia	Université MOHAMED BOUDIAF -M'SILA	Examinatrice

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

On remercie ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens énormément à remercier ma directrice de mémoire Mrs.S.Menassel d'avoir proposé et dirigé ce travail, qui par ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement les membres du jury Mrs.F Mezahi et Mrs.T.Ghellab pour L'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

Mes remerciements à mon père et ma mère et mes frères et mes collègues et amis pour leur soutien, leur encouragement. Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'aide de près ou de loin.

Ouali Zahra

SOMMAIRE

Introduction général.....	1
Chapitre I : Introduction générale sur les Supraconducteurs	
I.1. Histoire de la supraconductivité.....	3
I.2. Caractéristiques des Supraconducteurs.....	5
I.2.1. Résistivité nulle.....	5
I.2.2. Effet Meissner et Ochsensfeld ou (Daimagnétisme parfait)et Champ Critique.....	6
I.2.3. Température critique.....	7
I.2.4. Champ critique.....	7
I.2.5. Densité du courant critique.....	7
I.2.6. Surface critique.....	8
I.3. Les Différents type de Supraconducteurs.....	9
I.3.1. Supraconducteurs de type I.....	9
I.3.2. Supraconducteurs de type II	9
I.4. Les théories de la supraconductivité	10
I.4.1. L'équation de London.....	10
I.4.2. La théorie de Ginsburg-Landau	11
I.4.3. La théorie d'Abrikosov.....	12
I.4.4. La théorie BCS (Bordeen, Cooper, Schriffer).....	13
I.5. Propriétés supraconductrices des cuprates.....	15
I.5.1. Les cuprates supraconducteurs.....	15
I.5.2. Diagramme de phase des cuprates.....	15

Sommaire

I.5.3. Structure cristalline des cuprates à base de Bismuth.....	19
 Chapitre II : Elaboration et Techniques Expérimentales	
II.1. Effet de dopage	23
II.1.1. Substitutions dans la phase bismuth (Bi2212)	23
II.1.1.1. Effet de substitution dans le site Bi	23
II.1.1.2. Effet de substitution dans le site Sr	24
II.1.1.3. Effet de substitution dans le site Ca	24
II.1.1.4. Effet de substitution dans le site Cu	24
II.2.Elaboration des échantillons et techniques.....	24
II.2.1. Introduction.....	24
II.2.2. Synthèse de nos échantillons.....	25
II.2.2.1. Préparation des mélanges.....	25
II.2.2.2. Broyage	25
II.2.2.3. Calcination	26
II.2.2.4. La Mise en forme	27
II.2.2.5. Frittage.....	27
II.2.3. Techniques de caractérisation et les appareillages	30
II. 2.3.1. Diffraction des rayons X	30
II.2.3.1.1. Description du diffractomètre	31
II.2.3.1.2. Traitement des données	32
II.2.3.1.3. Logiciel Jana 2006.....	33
II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage	33
II.2.3.3. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X(EDAX).....	34
II.2.3.4. Mesure de la résistivité	35
 Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1. Etude des propriétés structurales.....	37
III.1.1. Diffraction des rayons X.....	37

Sommaire

III.1.2. Evolution des paramètres de maille.....	39
III.1.3. Observations de la microstructure au MEB.....	40
III.2. Propriété électrique.....	42
III.2.1. Résistivité électrique.....	42
Conclusion général	44

.

Introduction Général

Introduction Générale

La supraconductivité est un domaine fascinant et stimulant de la physique. Les scientifiques et les ingénieurs à travers le monde se sont efforcés de développer une compréhension de ce phénomène remarquable depuis de nombreuses années [1]. Ainsi la supraconductivité est l'un des plus fascinants chapitres de la physique moderne [2]. Nous traçons brièvement sa trajectoire historique, où nous citerons les plus importantes étapes de sa découverte.

En 1901, Kamerlingh Onnes fut le premier à liquéfier de l'hélium. Ceci lui permit de découvrir en 1911 que le mercure perdait toute résistance électrique en dessous de 4,15 K. Par la suite, de nombreux matériaux se révélèrent supraconducteurs à très basse température (moins de 20 K) [3]. Onnes a découvert que la résistance électrique de différents métaux, comme par exemple le mercure et le plomb, disparaissait lorsque leur température était en dessous d'une température critique T_c . A cette température, une transition de l'état normal à celui supraconducteur a lieu dans le matériau [2,4].

En 1933 W. Meissner et R. Ochsenfeld découvrent le diamagnétisme parfait dans les supraconducteurs [5]. En 1935 F.London et H.London proposent une première explication un modèle phénoménologique avec les équations qui portent leurs noms [6].

Ce n'est qu'en 1957 que J. Bardeen, L. Cooper et J. R. Schieffer présentèrent la première théorie dite « BCS » qui permit de déterminer le mécanisme de la supraconductivité [3]. Cette théorie donne la première explication cohérente et microscopique de la supraconductivité.

La supraconductivité se fit peu à peu oublier du grand public alors que son utilisation restait limitée aux laboratoires. La découverte, par Bednorz et Muller en 1986, de la supraconductivité à 30 K dans un oxyde à base de baryum, lanthane et cuivre LaBaCuO relança l'intérêt de la communauté scientifique pour le phénomène [7].

Cette découverte fut suivie, en 1987, par celle de l' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (appelé aussi YBCO, $T_c = 90$ K). Mais le défi portait sur la découverte d'autres matériaux supraconducteurs à des températures critiques plus élevées. Par la suite Maeda *et al* [8] ont découvert la supraconductivité dans le système BSCCO. Des recherches ont été basées sur la synthèse de ces céramiques, qui sont des composés multi phases, avec l'utilisation de divers dopants pour

augmenter la T_c et augmenter la fraction volumique des phases à température critique élevée. D'autres études se sont intéressées à la substitution par des éléments de terres rares ou à l'incorporation des 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 Titane (Ti) sur le site calcium (Ca) de la phase Bi 2212 et de son effet sur les propriétés structurales et supraconductrices. Le mémoire comporte trois chapitres.

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

On trouve dans Le deuxième chapitre l'effet des substitutions dans les différents sites des phases Bi2212 et es différentes techniques de caractérisation de nos échantillons ainsi que la procédure utilisée pour l'élaboration de la phase Bi 2212 substituée par Ti.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations et d'analyse et une brève discussion. Les échantillons ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et mesure de la résistivité en fonction de la température.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 9

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.1. Histoire de la supraconductivité

En 1908, un physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes a réussi à liquéfier l'hélium à des températures inférieures à 4 kelvins [10].

En 1911, Heike Kamerlingh Onnes a refroidi le mercure par l'hélium liquide à la température de (4.2 K = -268.8°C), il a observé que sa résistance est nulle en dessous de cette température : c'est le premier qui a remarqué la supraconductivité, c'est-à-dire que si on refroidit un matériau à une température inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_c), la résistance de ce matériau doit être nulle.

En 1933 les physiciens allemands Walther Meissner et Robert Ochsenfeld découvrent qu'un échantillon supraconducteur soumis à un champ magnétique extérieur expulse celui-ci : c'est l'effet Meissner, aussi appelé diamagnétisme parfait.

En 1935, Fritz et Heinz London [11] développèrent, en s'appuyant sur ces différentes observations, la première théorie phénoménologique satisfaisante de la supraconductivité, en ajoutant aux équations de Maxwell de l'électromagnétisme des équations constitutives prenant en compte les résultats expérimentaux concernant la résistance nulle et l'effet Meissner. Ils déduisirent ainsi que le champ extérieur appliqué *est* H ne disparaissait pas brutalement à la surface du supraconducteur, mais diminuait progressivement dans la profondeur des matériaux.

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 [12].

En 1957, les trois chercheurs ' John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer' ont découvert une nouvelle théorie (théorie de BCS) (tous les trois prix Nobel de physique, en 1972

[13]) Cette théorie décrit la supraconductivité comme un phénomène quantique (qui peut être mesuré et chiffré) [14].

En 1962, le physicien britannique Brian Josephson [15] a montré que des paires de Cooper peuvent franchir, par effet tunnel, une fine couche d'isolant séparant deux supraconducteurs. Cet effet, spécifiquement quantique, appelé effet Josephson, constitue le point de départ d'une technologie des supraconducteurs hautement prometteuse notamment dans le domaine de l'électronique.

En 1986, Johannes Bednorz et Alex Müller [16] découvrent dans des matériaux de structure pérovskite de cuivre à base de lanthane une supraconductivité ayant une température critique de 35 K, le record était battu. Mais ce n'était qu'un début : 9 mois après, Y-Ba-Cu-O avec une température critique égale à 92 K, Bi-Sr-Ca-Cu-O en 1988 avec une température critique égale à 110 K, puis également en 1988 Tl-Ba-Ca-Cu-O avec une température critique égale 125 K furent découverts. Cette découverte apporte un regard nouveau sur la supraconductivité : les supraconducteurs à hautes températures critiques (SHTc). Ceci a fortement renforcé l'intérêt pour les supraconducteurs qui pouvaient désormais être refroidis à l'azote liquide. Ce fluide est moins cher et plus facile que d'autre fluide (hélium liquide par exemple). Cette découverte relance alors la recherche dans ce domaine, et permet la mise en évidence de ce phénomène jusqu'à 164 K, en 1998. Pour leurs travaux, Bednorz et Müller reçoivent le prix Nobel de physique en 1987.

En 2001, un nouveau supraconducteur est découvert, le diborure de magnésium (MgB_2) ; ce supraconducteur permet la fabrication facile de fil supraconducteur grâce à sa structure et à son processus de fabrication PIT (Powder In Tube).

En 2008, le professeur Hosono, à Tokyo, a montré qu'il existe une nouvelle classe de matériaux supraconducteurs « les pnictures » (les pnictures, de type R-OFéAs ; où R est une terre rare) à base de fluor, d'oxygène et d'arsenic ; leur température critique maximale est de 28 K.

En 2012. Des supraconducteurs pour augmenter l'efficacité des éoliennes. Dans le cadre du projet européen SUPRAPOWER, des scientifiques et des industriels se sont associés pour développer une éolienne efficace, robuste et compacte, fonctionnant à l'aide d'un générateur supraconducteur. Cette innovation permet en particulier des économies d'énergie et de matières premières. L'institut de physique technique (ITEP), qui fait partie de l'institut technologique de Karlsruhe (KIT, Bade-Wurtemberg), est chargé de construire un cryostat rotatif. Le cryostat permet de refroidir les bobines supraconductrices utilisées à -253°C , soit

20K. Cette condition est décisive pour la bonne marche du générateur supraconductivité, qui n'occasionne pas de pertes électrique en-dessous d'une certaine température [17].

En 2013, Un matériau artificiel pour amener la supraconductivité à température ambiante. Des scientifique américains ont conçu un matériau multicouche unique qui pourrait conduire à des percées dans la recherche sur la supraconductivité et dans les applications industrielles. Des ordinateurs 500 fois plus rapides ce matériau artificiel, composé d'une structure périodique multicouche de supraconducteur à base de fer (superlattice de pnictide), offer la possibilité d'adapter les propriétés supraconductrices et de comprendre le mécanisme de la supraconductivité lui-même. Il offer notamment la possibilité de transporter beaucoup plus de courant électrique que les matériaux non-artificiels [18].

I.2. Caractéristiques des Supraconducteurs

I.2.1. Résistivité nulle

En absence de champ magnétique, la résistivité électrique d'un matériau supraconducteur chute brutalement à zéro quand il est refroidi à une température plus basse, cette température appelé température critique T_c (Fig.I.1), cette propriété physique est une caractéristique du matériau supraconducteur, la température critique c'est une température de transition de l'état normale vers l'état supraconducteur du matériau dans l'absence de champ magnétique [19].

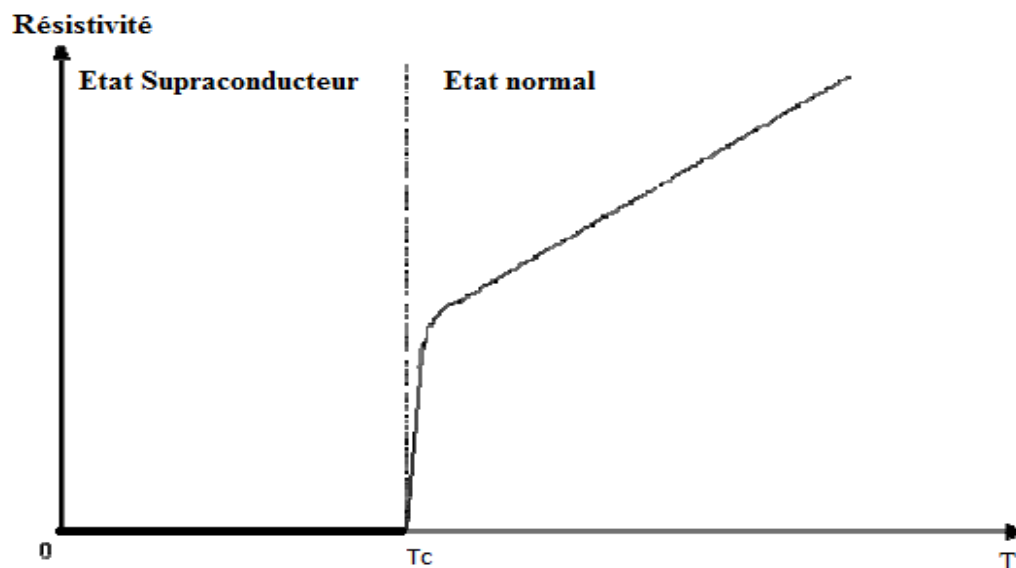


Fig. I.1. Courbe type de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.

I.2.2. Effet Meissner et Ochsensfeld ou (Daimagnétisme 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 [20].

L'effet **MEISSNER**, fut découvert en 1933 par Meissner et Ochsensfeld sur le plomb [21]. 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. 2).

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 λ de l'ordre de quelques milliers d'Angstrom. 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 :

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

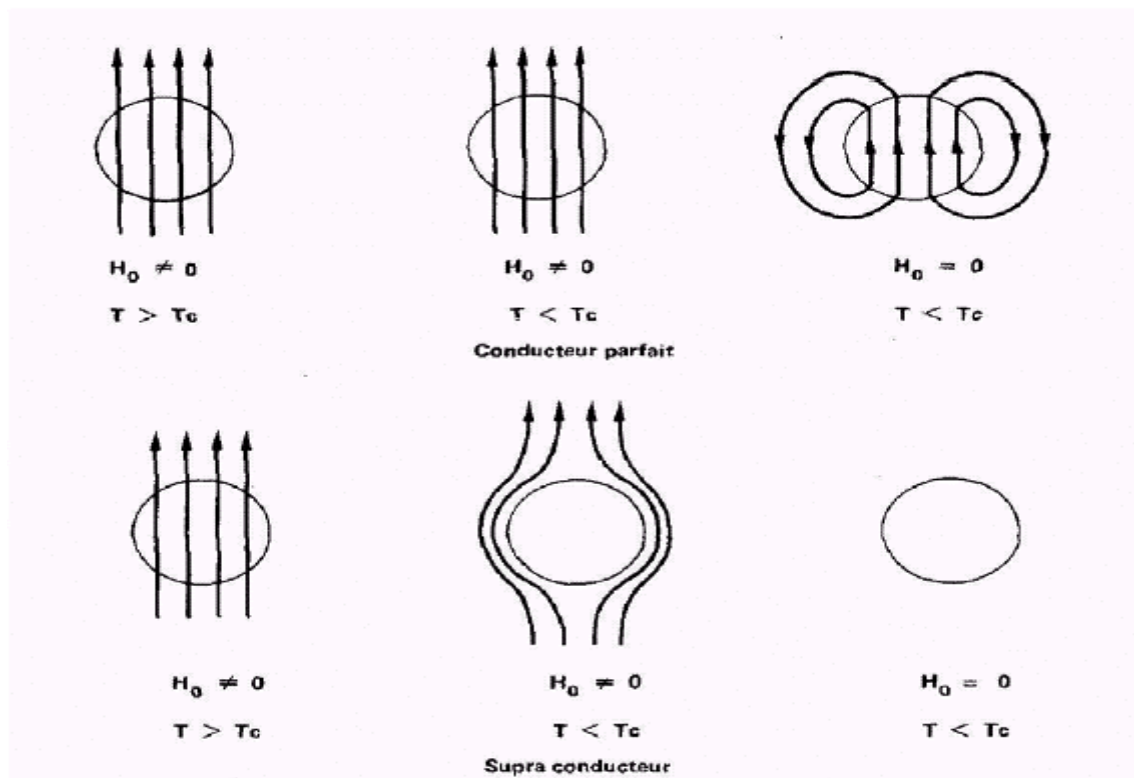


Fig. I.2. Comportement d'un conducteur parfait et d'un supraconducteur en présence d'un champ magnétique [22].

I.2.3. Température critique

La résistance des matériaux conducteurs usuels comme le cuivre et l'or est diminuée avec des basses températures jusqu'à une valeur minimale, comme montre la figure (I.3). Par contre dans les matériaux supraconducteurs cette résistance disparaît définitivement et devient nulle avec de très basses températures inférieures à T_c , qui s'appelle la température critique. Donc les matériaux supraconducteurs sont des matériaux parfaits qui n'ont pas des pertes par effet Joule et ne dissipent aucune chaleur lors du passage d'un courant électrique [14].

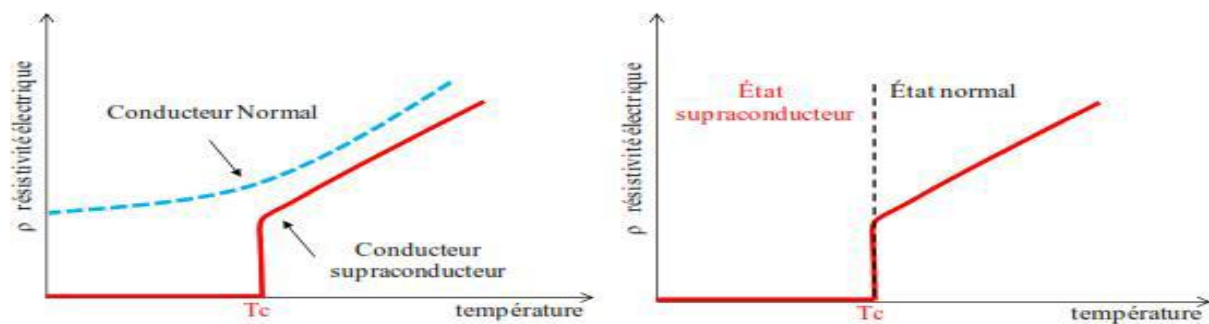


Figure (1.3): Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température [14].

I.2.4. Champ critique

Le champ critique pour lequel la supraconductivité est détruite même si la température est en dessous de sa température critique T_c , pour peu que ce champ soit important. Ce comportement est lié à la pénétration du champ dans ce supraconducteur (Effet Meissner). De plus cette valeur critique dépend du type du supraconducteur, elle est singulière (H_c) pour les types I, tandis que les supraconducteurs de type II possèdent deux champs critiques (H_{c1} et H_{c2}).

I.2.5. Densité du courant critique

La densité de courant critique est la valeur maximale correspondante au de là de laquelle une résistivité apparaît. Des fils relativement fins réalisés de matériaux supraconducteurs peuvent être employés pour transporter de forts courants puisqu'il n'y a aucune perte d'énergie thermique. Cependant, ces matériaux sont conçus pour transporter un certain courant maximum limite. Au-dessus de ce courant critique ils cessent d'être supraconducteurs et passent à l'état normal même s'ils sont au-dessous de la température critique. Ce courant critique représenté par sa densité J est utilisé dans les limiteurs de courant supraconducteurs. La densité de courant critique (J_c) est une fonction non linéaire de la température et du champ magnétique. Plus le supraconducteur est refroidi, plus le courant à transporter sans transition

est élevé. La figure I.4 représente la tension en fonction du courant circulant à travers un fil supraconducteur.

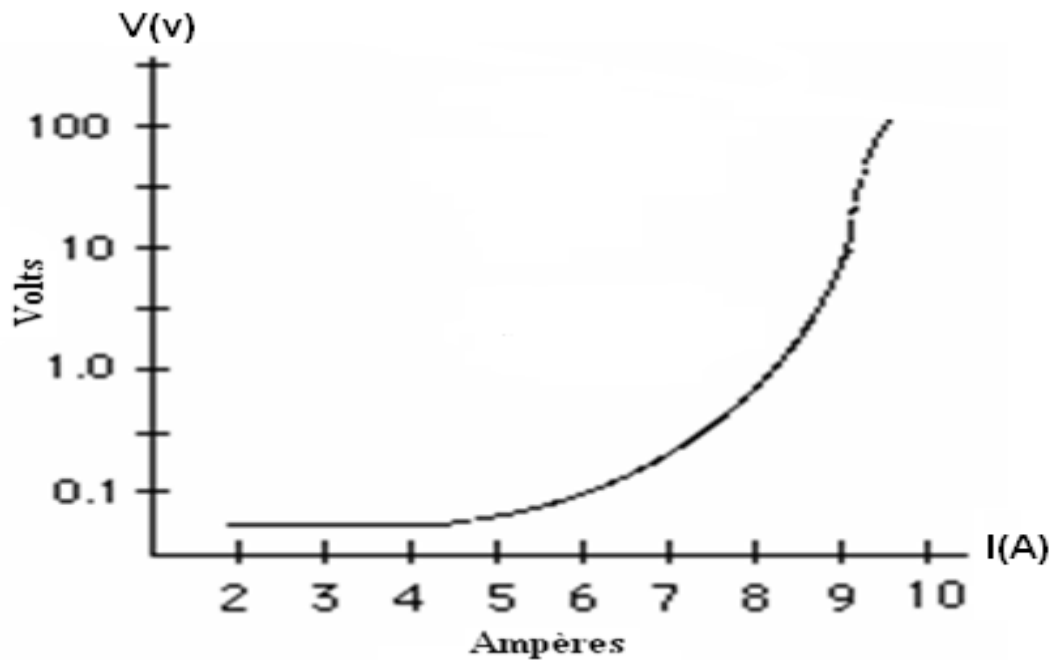


Figure I.4. La caractéristique tension courant pour un fil supraconducteur [23].

I.2.6. Surface critique

La température de transition critique T_c , le champ critique thermodynamique H_c et la densité de courant critique J_c permettent de définir un domaine supraconducteur au delà duquel le matériau retrouve son état normal comme l'illustre la Fig. I.5. Autrement dit, ces trois paramètres critiques forment une surface critique délimitant un volume dans l'espace (T_c, H_c, J_c) au-delà duquel le matériau cesse d'être non dissipatif et retrouve un comportement normal, et à l'intérieur de la surface, le matériau est supraconducteur. On dit qu'il se trouve dans un état supraconducteur non dissipatif.

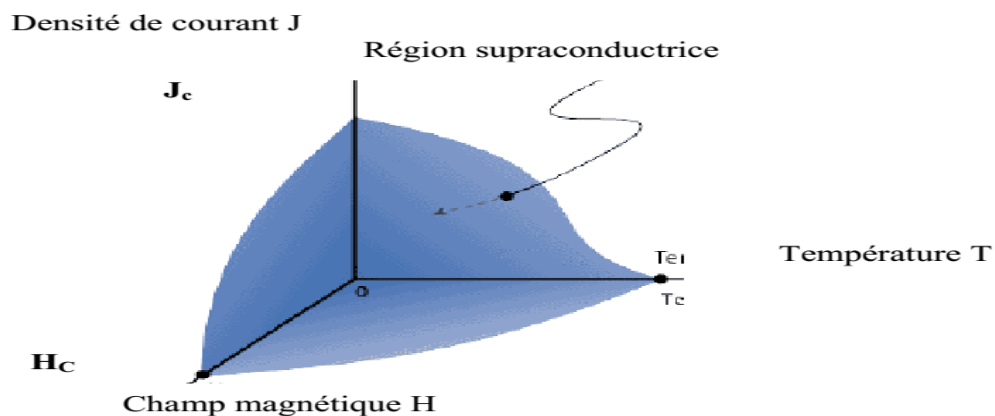


Figure 1.5. Illustration de la dépendance fonctionnelle de l'état supraconducteur en ce qui concerne le champ magnétique, la température et la densité de courant.

I.3. Les Différents type de Supraconducteurs

Les matériaux supraconducteurs n'ont pas les mêmes caractéristiques dans la surface critique (T_c, H_c, J_c) si trois grandeurs sont différentes entre un matériau et un autre ; donc, les matériaux supraconducteurs sont classés en deux types (type I et type II) selon le champ magnétique de ces matériaux.

I.3.1. Supraconducteurs de type I

Ce sont généralement des corps purs. Lorsque l'amplitude du champ magnétique est inférieure à celle du champ critique H_c l'expulsion du champ est totale (effet Meissner parfait). Lorsque l'amplitude du champ est supérieure à H_c , le matériau subit une transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal (Fig.I.6) [24].

I.3.2. Supraconducteurs de type II

Ce sont des composés intermétalliques auxquels se sont ajoutés les supraconducteurs à haute critique (SHTC) après leur découverte. Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques : H_{c1} et H_{c2} . En dessous de H_{c1} le flux magnétique est expulsé (effet Meissner) et le supraconducteur est un diamagnétique parfait. Pour des valeurs de champ appliqué comprises entre H_{c1} et H_{c2} le flux magnétique pénètre partiellement dans le matériau sous forme de vortex.

Dans l'état mixte et tant que les vortex occupent des positions fixes (on dit qu'ils sont piégés) les matériaux de type II restent supraconducteurs en gardant une de leur caractéristique, la résistivité nulle [25].

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.7).

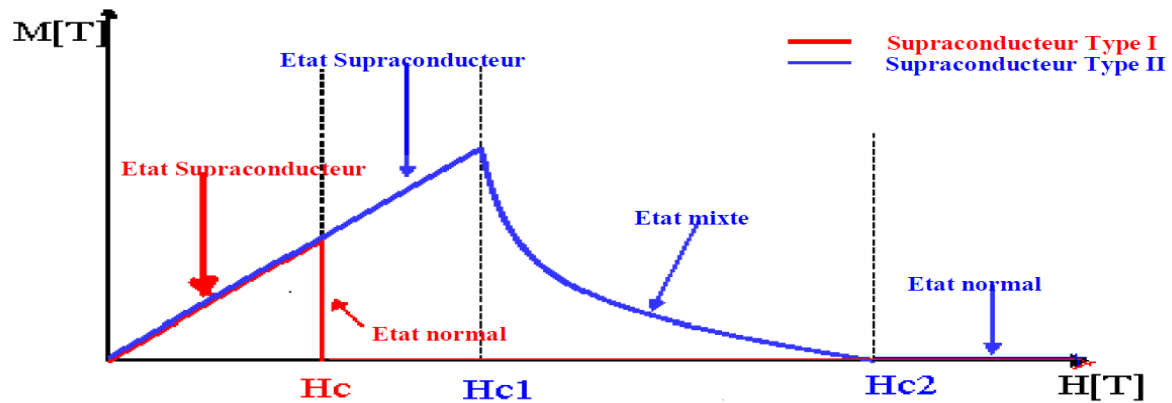


Fig. I.6. Aimantation des supraconducteurs de type I et II en fonction du champ magnétique [26].

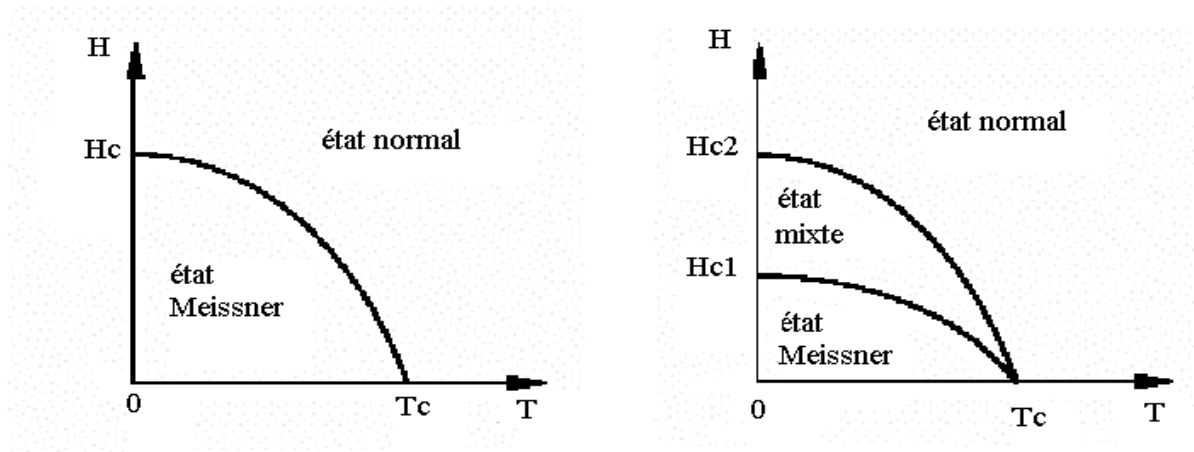


Fig. I.7. Diagrammes de phase (H , T) des supraconducteurs de type I et II [27].

I.4. Les théories de la supraconductivité

I.4.1. L'équation de London

Jusqu'en 1934, 20 ans après la découverte de Karmelringh 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 [28].

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 :

$$q\vec{E} - a\vec{V} = m \frac{d\vec{V}}{dt}$$

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

$$J = Nq\vec{V}$$

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

$$\vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \vec{J}_s)$$

En tenant compte de la 4ème équation de Maxwell :

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

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

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

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 λ_L décrite plus haut [28].

I.4.2. La théorie de Ginsburg-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 $\psi(r)$, 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 $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$. Ce paramètre est pratiquement constant

Lorsque la température varie. Lorsque la température est proche de T_c , deux limites sont définies pour κ :

- 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 [3].

Ce classement fait également intervenir, par l'intermédiaire de κ , 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 λ) et l'énergie de mise en ordre électronique (associée à ξ) 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.4.3. La théorie d'Abrikosov

En 1957, Abrikosov proposa une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II. Partant du fait que l'énergie de surface est négative dans cette phase, cette théorie propose que le supraconducteur se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices. La théorie (comme les expériences) montre que des régions normales ont la forme d'un tube parallèle au champ magnétique. Chacun de ces tubes, appelés vortex, porte un quantum de flux magnétique Φ_0 [29]:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = \frac{\pi\hbar}{|e|} = 2.10^{-7} \text{ Tesla.cm}^2 = 2.10^{-15} \text{ wb}$$

Les vortex n'étant pas indépendants et se repoussent, ils forment un réseau :

Le pas séparant deux vortex est : $a = \left(\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{\frac{1}{2}}$

I.4.4. La théorie BCS (Bordeen , Cooper , Schriffier)

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 [22]. 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.8), 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.

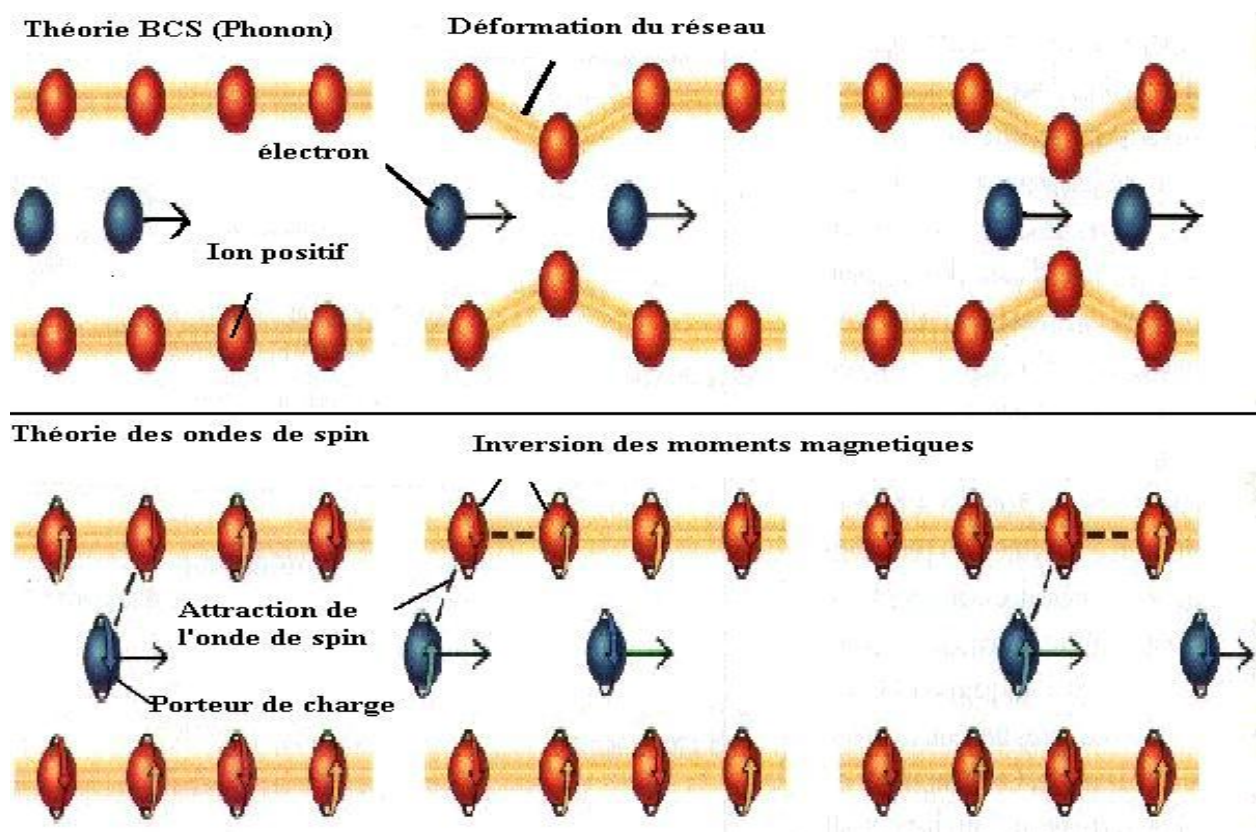


Fig. I.8. Mécanisme de formation des paires de Cooper[22].

I.5. Propriétés supraconductrices des cuprates

La plupart des propriétés électroniques se déroulent dans les plans CuO₂. Ces plans séparés par des plans réservoirs de charge, diffèrent d'un système à un autre.

I.5.1. Les cuprates supraconducteurs

Le plan CuO₂ est considéré par la majorité des auteurs comme responsable de la supraconductivité à haute température critique. Le plan CuO₂ est composé de pyramides [30], formées par les atomes d'oxygène, où le cation de l'atome de cuivre se trouve au centre du plan basique (Fig. I.9). Les atomes de cuivre des plans CuO₂ sont nettement plus proches des atomes d'oxygènes du plan (1.9 Å) que des atomes d'oxygènes à leur verticale (2.4 Å).

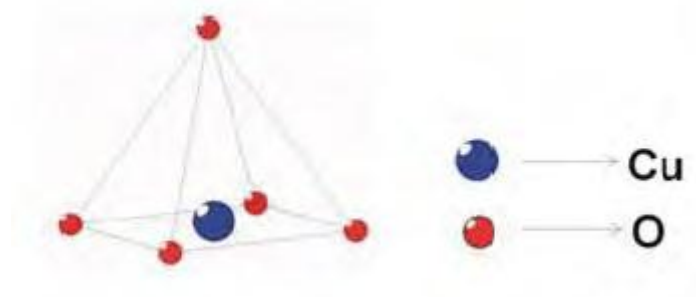


Fig. I.9. Disposition des atomes d'oxygène et de cuivre dans le plan CuO₂ [30].

Le recouvrement entre orbitales des atomes du cuivre et des atomes d'oxygène est important. Il autorise un dopage des plans CuO₂ 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. I.11). Le nombre de trous, transféré des plans réservoirs de charge vers les plans CuO₂ [31,32], contrôle les propriétés électriques de ces matériaux.

I.5.2. Diagramme de phase des cuprates

Selon le nombre de porteurs de charges dans les plans CuO₂, tous les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) à base d'oxyde de cuivre, présentent un diagramme de phase (T, dopage). Les propriétés électroniques varient d'une région antiferromagnétique à un liquide de Fermi en passant par la région supraconductrice. Ce diagramme de phase présente plusieurs zones (Fig. I.10).

En absence de dopage ou pour un dopage très faible, et en dessous d'une température T_N, le composé est un isolant de Mott avec un ordre antiferromagnétique. L'augmentation progressive des trous dans les plans CuO₂, provoque une transition du composé isolant antiferromagnétique à un composé métallique où l'ordre antiferromagnétique est perdu.

A partir d'une certaine valeur de dopage, le composé devient supraconducteur. 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 dans la région sous-dopée, faisant une pointe dans la région, correspondant à un dopage dit « optimal », pour ensuite décroître jusqu'à zéro dans la région sur dopée. Dans la région sous-dopée et au-dessus de la ligne de TC (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^* . Ce passage est connu sous le nom "d'ouverture d'un pseudo gap"[33].

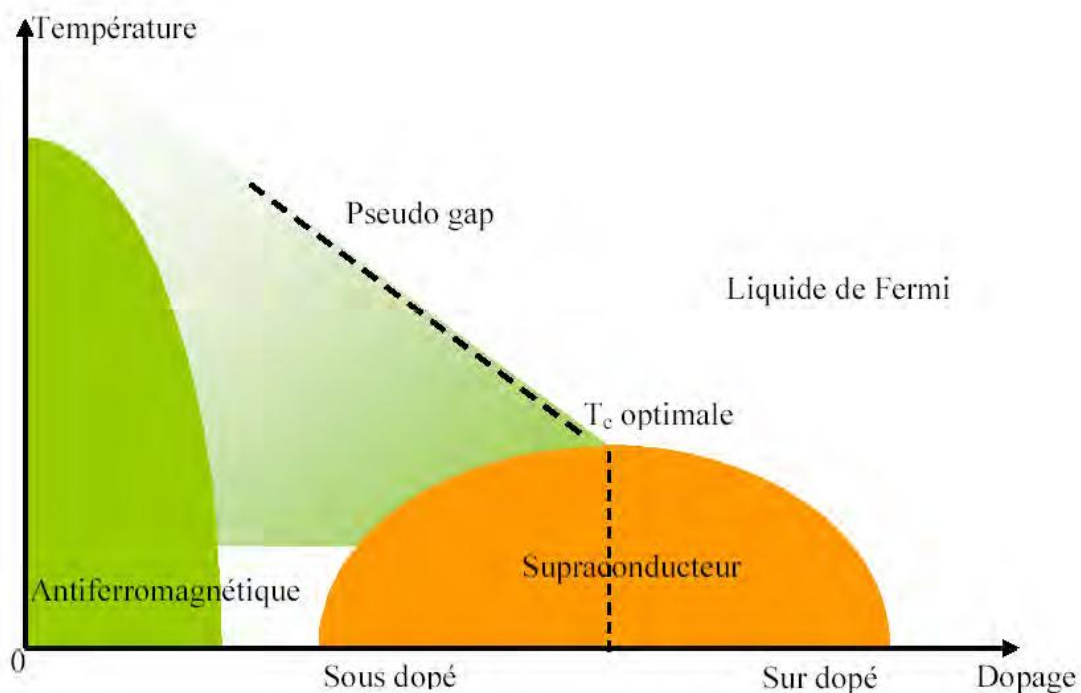


Fig. I.10. Diagramme de phase du cuprates [34].

a. Région antiferromagnétique

Les propriétés magnétiques [35] des cuprates proviennent des électrons d des cations de cuivre des plans CuO_2 et de la manière dont les atomes de cuivre et oxygène sont ordonnés dans la structure pérovskite. Certaines propriétés particulières des plans CuO_2 expliquent l'originalité des SHTC :

- Configuration électronique $3d^9$ des ions de transition Cu^{2+} et leur positionnement dans un octaèdre d'oxygène; ces ions possèdent un trou unique sur une orbitale d de type x^2-y^2 ; la faible valeur $\frac{1}{2}$ du spin de Cu^{2+} renforce les effets de fluctuations quantiques du spin.

-Une très forte covalence entre ions Cu^{2+} et ions 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 de l'oxygène et 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.

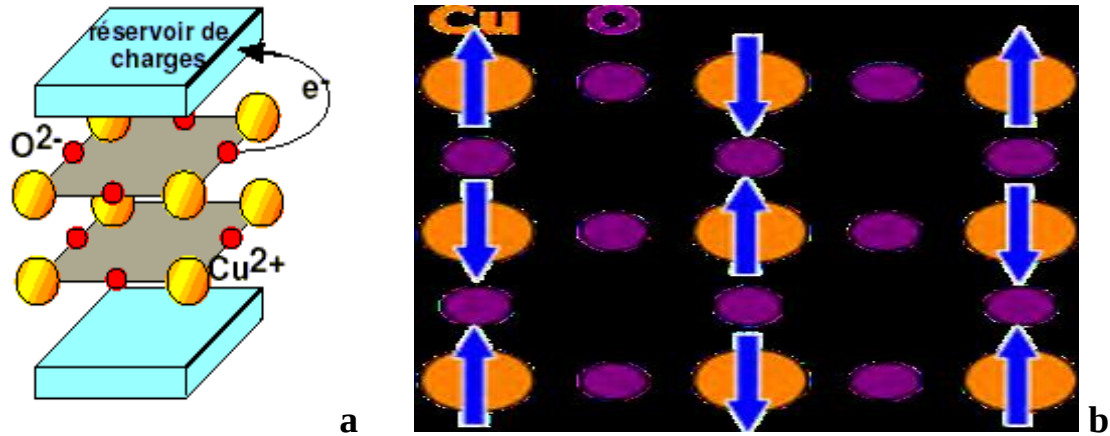


Fig. I.11. Représentations schématiques des plans CuO_2 [31,36]

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

Comme dit plus haut, le cuivre est entouré par cinq oxygènes formant une pyramide à base carrée lorsque la structure est tétragonale. La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche 3d des atomes de cuivre est levée sous l'effet du champ cristallin. La levée de dégénérescence se traduit par l'apparition des orbitales (par ordre décroissant d'énergie) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{yz} , d_{xz} et d_{xy} . Les quatre orbitales d'énergie inférieures, y compris xy , xz , yz , et $3z^2-r^2$, sont entièrement occupées, alors que l'orbitale avec de l'énergie la plus élevée, x^2-y^2 , est à moitié pleine (ou demi remplissage). Les orbitales x^2-y^2 , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} et $3z^2-r^2$ pointant vers des oxygènes voisins.

Le champ cristallin sépare aussi les trois orbitales 2p des oxygènes du plan, donnant lieu (par ordre décroissant d'énergie) à une orbitale π parallèle au plan CuO_2 ; une orbitale π et une orbitale σ pointant vers les cuivres voisins (Fig. I.12). L'énergie de l'orbitale $2p\sigma$ (ou π) est très proche de celle de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre, il y a recouvrement géométrique de ces deux orbitales et donc une forte hybridation entre elles [37,30]. Ainsi, en absence de dopage, si les interactions coulombiennes étaient négligées, les plans CuO_2 devraient constituer un métal avec une bande mi-remplie. En réalité, le matériau est isolant avec un ordre antiferromagnétique.

C'est un cas typique d'isolant de Mott, où les trous ont intérêt à se localiser sur les cuivres pour diminuer les interactions coulombiennes entre trous sur le même site [38].

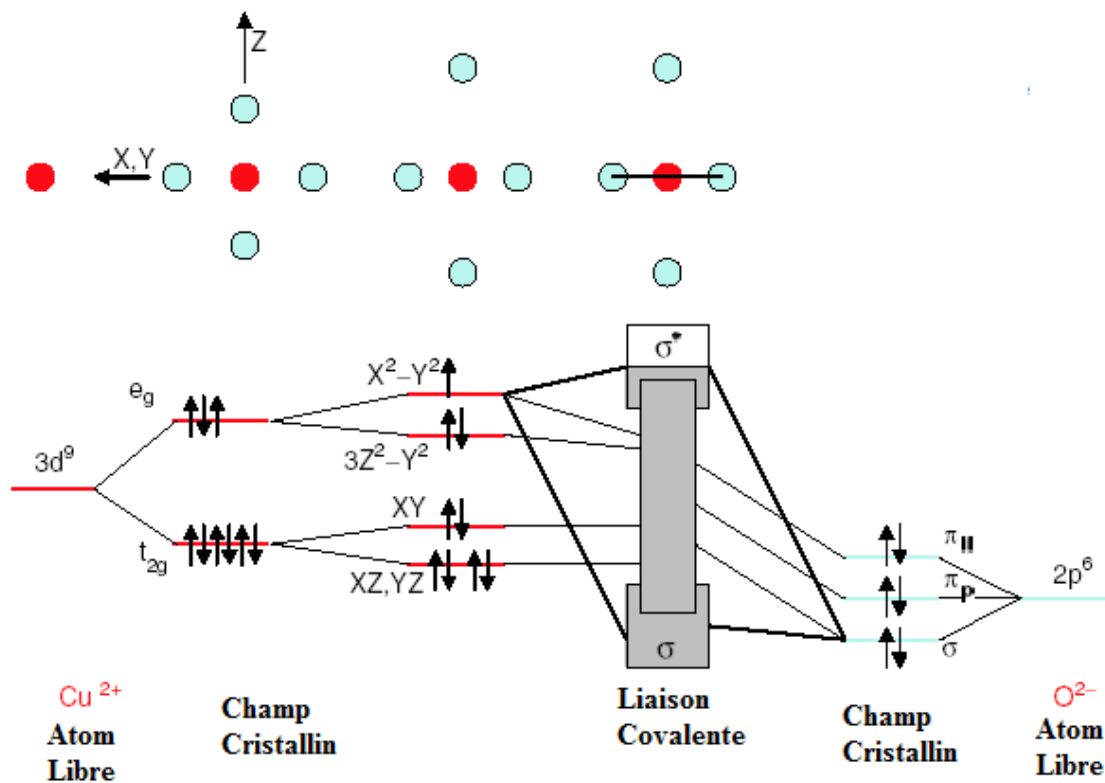


Fig. I.12. Représentation schématique de la levée de dégénérescence des orbitales 3d de Cu et des orbitales 2p de O.

Les trous se déplaçant dans les plans CuO₂ peuvent être décrits par un hamiltonien de Hubbard à deux dimensions et à trois bandes. La figure I.13 résume schématiquement les structures de bandes des plans CuO₂ en absence et en présence des interactions électroniques.

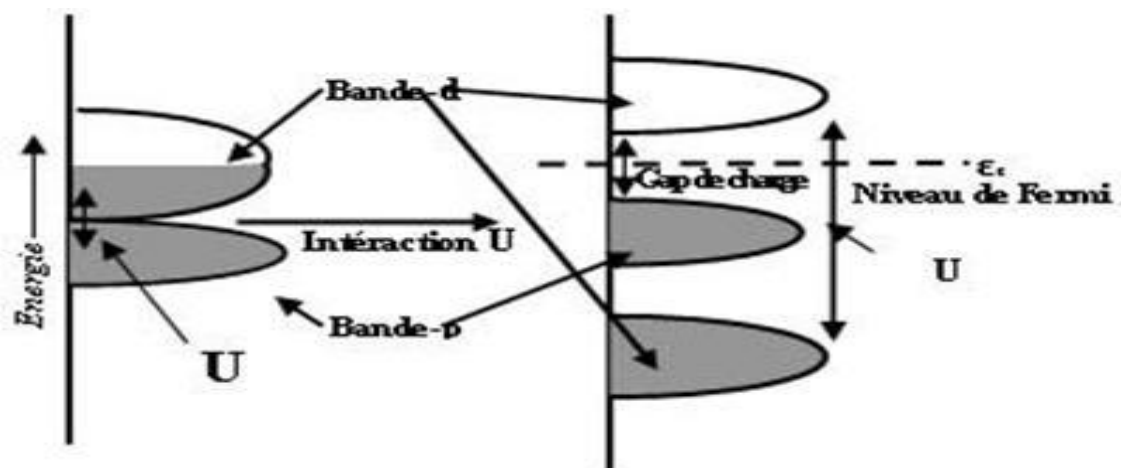


Fig. I.13. Diagramme d'énergie correspondant à la création des niveaux de Hubbard et à l'intercalation de la bande p de l'oxygène.

b. 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.

I.5.3. Structure Cristalline des cuprates à base de bismuth

Ces composés ont pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-2n}\text{Ca}_n\text{CuO}_{4+2n+\delta}$ où n varie de 1 jusqu'à 3. Cette famille, notée par le terme BSCCO, comporte ainsi 3 phases supraconductrices $\text{Bi}_2\text{201}$, $\text{Bi}_2\text{212}$ et $\text{Bi}_2\text{223}$ avec une température critique variant de 20 K à 110 K selon la valeur de n . La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ($\text{Bi}_2\text{201}$) a été synthétisée à Caen par l'équipe du professeur B. Raveau en 1987. Elle possède une température critique de 20K. La phase $\text{Bi}_2\text{212}$, synthétisée par Maeda *et al* en 1988 [20] à une température critique comprise entre 80 et 90K. La phase $\text{Bi}_2\text{223}$, découverte l'année suivante par Tarascon *et al*, a température critique de 110K [39]. La structure lamellaire de cette famille est constituée de plans BiO , SrO et CuO_2 empilés selon l'axe cristallographique c . L'empilement des plans est de type NaCl. Les plans BiO et SrO sont doubles. La succession de l'empilement est constitué de manière que les deux plans SrO sont de part et d'autres des plans CuO_2 et les plans BiO sont positionnés de part et d'autre de l'ensemble. Le calcium, présent dans $\text{Bi}_2\text{212}$ et $\text{Bi}_2\text{223}$, s'intercale entre deux plans CuO_2 . Les plans CuO_2 sont responsables des propriétés supraconductrices, les plans doubles BiO jouent le rôle de réservoirs de charge, alors que les plans supplémentaires SrO assurent la stabilité de la structure [40].

Le **tableau I.1** [41] résume les paramètres de mailles et la T_c des trois phases de la famille BSCCO.

La **figure I. 14** donne une représentation schématique des structures cristallographiques des trois phases de la famille BSCCO dans le cas d'une substitution par le plomb sur le site du bismuth.

La **figure I.15** donne une idée des positions relatives des mailles cristallines adjacentes.

	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	$T_c(^{\circ})$
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	5.36	5.40	5.39	10K
Bi ₂ Sr ₂ CaCuO ₈	5.37	5.42	5.40	85K
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	24.6	30.93	37.0	110k

Tableau I.1: Paramètres de mailles et T_c des trois phases de la famille BSCCO [42].

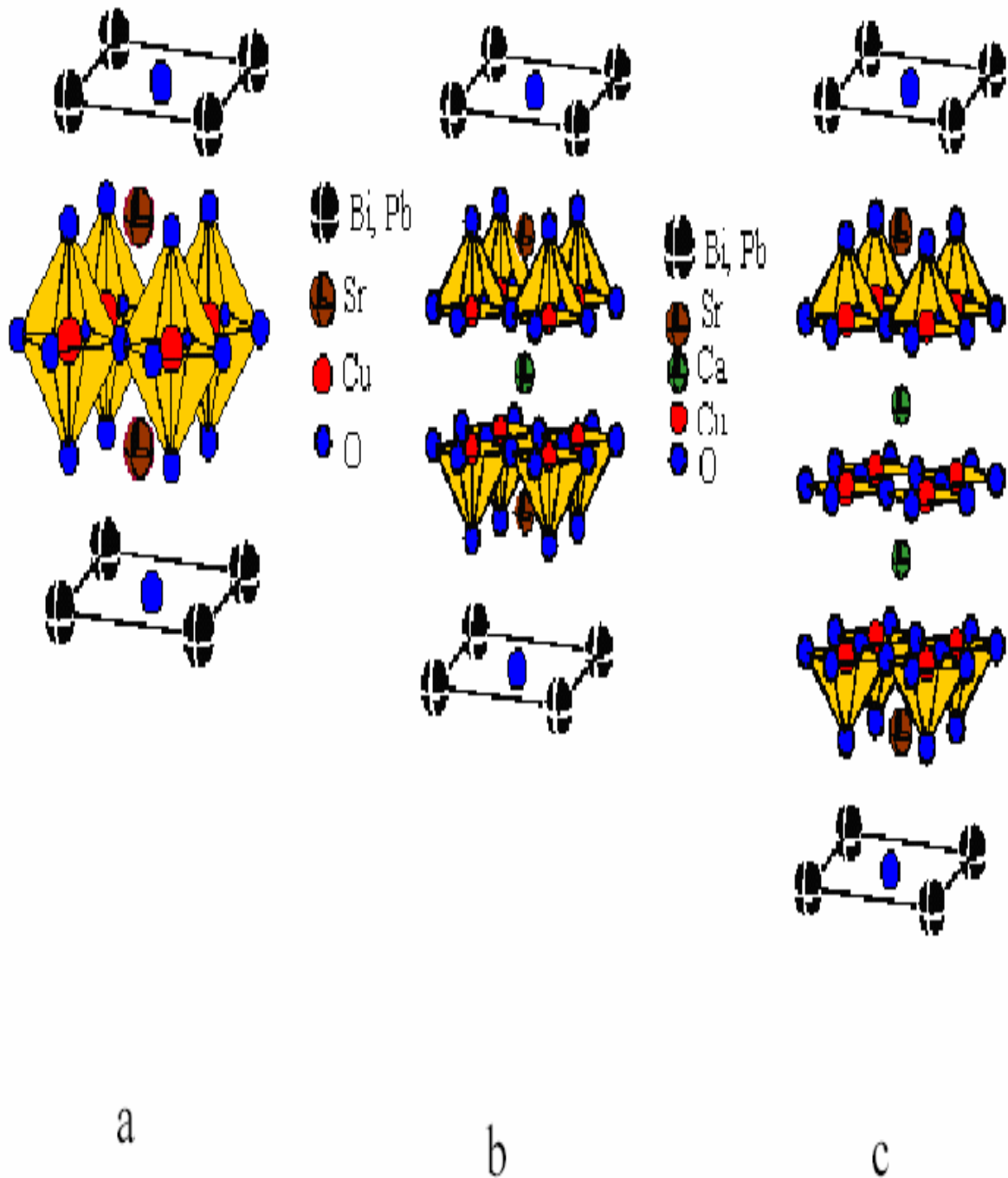


Fig.I.14. Représentation schématique des structures cristallographiques des phases de la famille BSCCO :

- a) (Bi,Pb)2201.
- b) (Bi,Pb)2212.
- c) (Bi,Pb)2223.

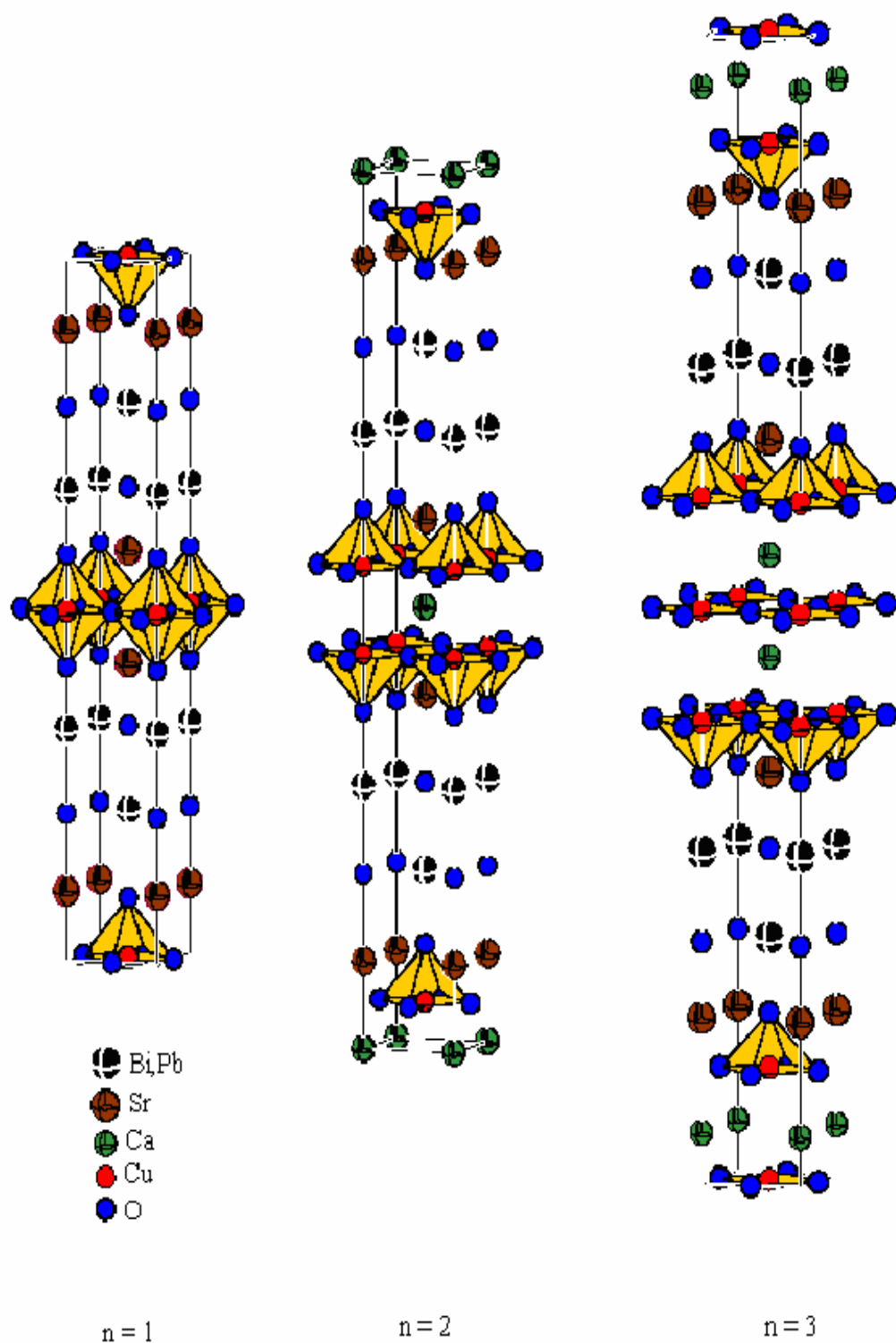


Fig.I.15. Représentation schématique des structures cristallines des composés de la Figure I.14 montrant les positions relatives des mailles adjacentes [43].

Chapitre 99

Introduction

Ce chapitre a pour objet l'exposé de l'effet de dopage et la méthode d'élaboration et ainsi les techniques expérimentales utilisées dans ce travail. La première partie de ce chapitre définit la méthode de synthèse et les étapes d'élaboration des échantillons. La deuxième partie décrit les différents appareillages utilisés pour la caractérisation.

II.1. Effet de dopage

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 devra 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.

II.1.1. Substitutions dans la phase bismuth (Bi2212)

Le composé Bi2212 est l'un des matériaux supraconducteurs à haute température critique ayant été l'objet des plus importantes et plus variées études expérimentales. L'utilisation des substitutions permet de tenir une des clefs de la compréhension de la supraconductivité. Dans ce composé, la substitution, par d'autres éléments influe sur ses propriétés microstructurales et physiques. La substitution peut se faire sur les différents sites des atomes de la phase Bi2212. Elle peut conduire à une légère augmentation de la température critique.

II.1.1.1. Effet de Substitution dans le site Bi

La substitution de Bi par Pb se traduit par une amélioration remarquable des propriétés supraconductrices et une T_c plus élevée. Sous fort champ magnétique, la densité de courant critique est réduite de manière significative à des températures supérieures à 20 K. Hiroi *et al.* Montrent que la densité de courant critique J_c est améliorée dans les composés (Bi, Pb) 2212[44] lorsque le dopage en plomb est élevé. Les nombreux travaux sur ces céramiques indiquent que le dopage par Pb augmente aussi la fraction volumique de la phase Bi2223. Ce

résultat est obtenu aussi avec un dopage par Pb et Sb où une légère augmentation de la T_c est observée [45].

II.1.1.2. Effet de Substitution dans le site Sr

La substitution par Pr modifie de manière importante la supraconductivité et le couplage des plans CuO_2 . La T_c augmente légèrement lorsque le taux de Pr est faible puis diminue brusquement pour des taux plus élevés. La suppression de T_c peut être expliquée par le remplissage des trous. Le volume supraconducteur effectif diminue également avec le taux de Pr [46]. L'effet de la substitution sur les sites de Sr est considéré comme produisant un effet exactement identique à celui sur les sites de Ca [47-48].

II.1.1.3. Effet de substitution dans le site Ca

Plusieurs travaux ont été faits sur l'effet de la substitution dans les sites Ca par des éléments de terres rares [49]. Les résultats montrent que le dopant ne change pas la structure de manière fondamentale et l'augmentation du taux de substitution rend le matériau isolant [50].

II.1.1.4. Effet de substitution dans le site Cu

L'effet de la substitution sur les emplacements de Cu est beaucoup plus fort parce qu'il affecte directement les propriétés supraconductrices par des changements dans les plans CuO_2 alors que la substitution sur Ca concerne le réservoir de charge et le couplage des plans CuO_2 . Une diminution de T_c est observée par Y. K. Kuo et al [51] avec une substitution aussi bien par une impureté magnétique, telle que le nickel, que non magnétique, telle que le zinc. C'est ce qu'a montré aussi A. Mourachkine [52] sur des monocristaux, dopés par Ni ou Zn, élaborés en utilisant la méthode de flux.

II.2. Elaboration des échantillons et techniques

II.2.1. 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, spraydrying, 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 stoechiométrie des cations. Elle donne par ailleurs d'excellents résultats pour certains supraconducteurs comme par exemple $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

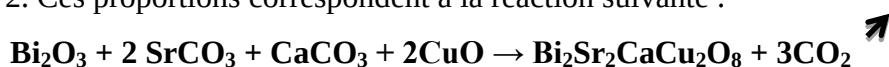
II.2.2. Synthèse de nos échantillons

Les échantillons que nous avons élaborés sont des composés de Bi2212 où nous essayons de substituer le Calcium par de Titane. Le contrôle du taux de substitution de Ti rencontre plusieurs problèmes dont les plus importants sont les pertes de masse, des composés de départ, causés principalement par la volatilisation.

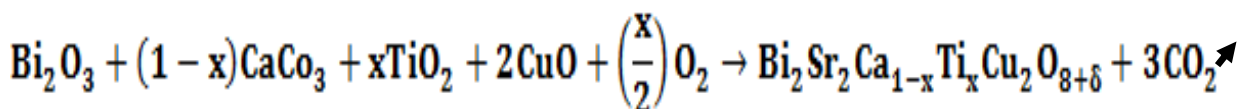
II.2.2.1. Préparation des mélanges

Dans une première étape, les produits de départ (Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO et TiO_2) sont pesés avec une précision de 0.0001 g.

• Bi 2212 : les masses correspondent aux proportions molaires Bi : Sr : Ca : Cu équivalent à 2 : 2 : 1 : 2. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



• Bi2212 dopés avec Ti : les masses correspondent aux proportions molaires Bi : Sr : Ca : Ti : Cu équivalent à 2 : 2 : 1-x : x : 2 avec ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.1). Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



II.2.2.2. Broyage

Après une pesée de ces matériaux avec une précision de 10^{-4} g à l'aide d'une balance électronique, l'ensemble est broyé manuellement dans un mortier en agate (figure II.1) où de l'acétone est ajouté comme liant liquide pour faciliter le broyage et minimiser la taille des grains. 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.



Fig. II.1. Mortier et pilon en agate

II.2.2.3. Calcination

Après le broyage une calcination est faite. Cette opération consiste à chauffer le mélange des produits de départ à des températures élevées sans arriver à l'état de fusion [53]. Elle est utilisée pour éliminer les carbonates du mélange (dégagement du CO_2) 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.

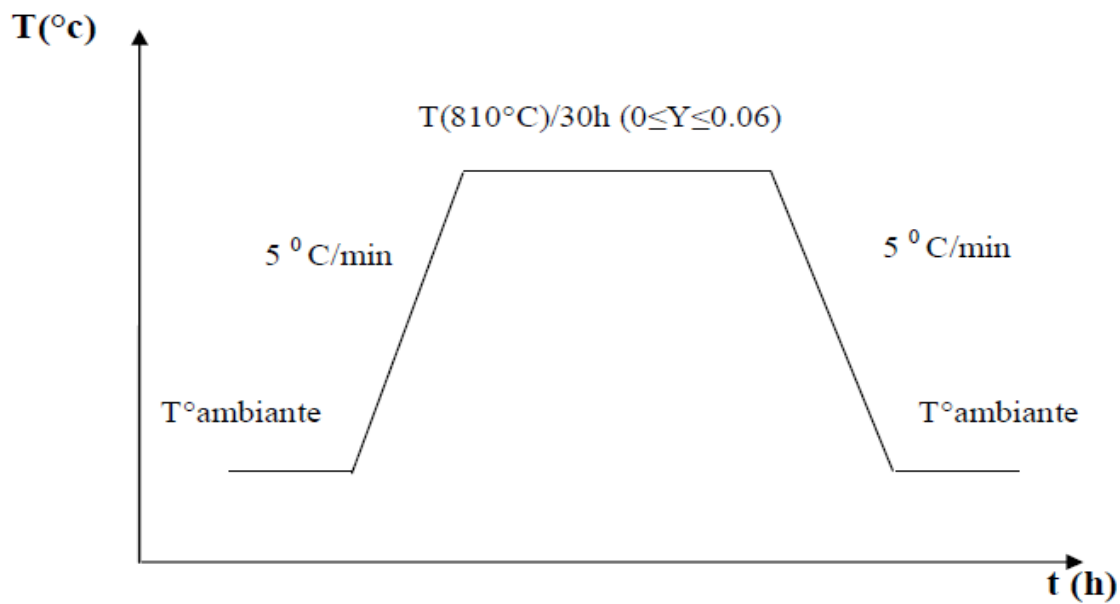


Fig. II.2. Programme thermique d'un cycle de calcination.

II.2.2.4. 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**" [54]. 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 pastille, c'est ce dernier terme que nous utiliserons. Les poudres calcinées sont broyées en ajoutant l'acétone et 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 3t/cm².

II.2.2.5. Frittage

Donner une définition simple et complète du frittage n'est pas aisé. A ce terme sont associées plusieurs définitions. Nous proposons deux définitions du frittage reportées dans la littérature [55] :

■ G.Cizeron : le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines

des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.

▀ J.-M. Haussonne : Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants

Généralement, on distingue deux types de frittage :

- ✓ Frittage en phase solide : si tous ces constituants restent en phase solide ;
- ✓ Frittage en phase liquide : si au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'un au moins des constituants reste en phase solide.

Conditions de frittage de nos échantillons

Les échantillons ont été élaborés avec les mêmes concentrations de Titane correspondant à x variant de 0,025, 0,05, 0,075, 0,1. Le frittage a été effectué, dans un creuset en alumine, à 840°C pendant 50 h.

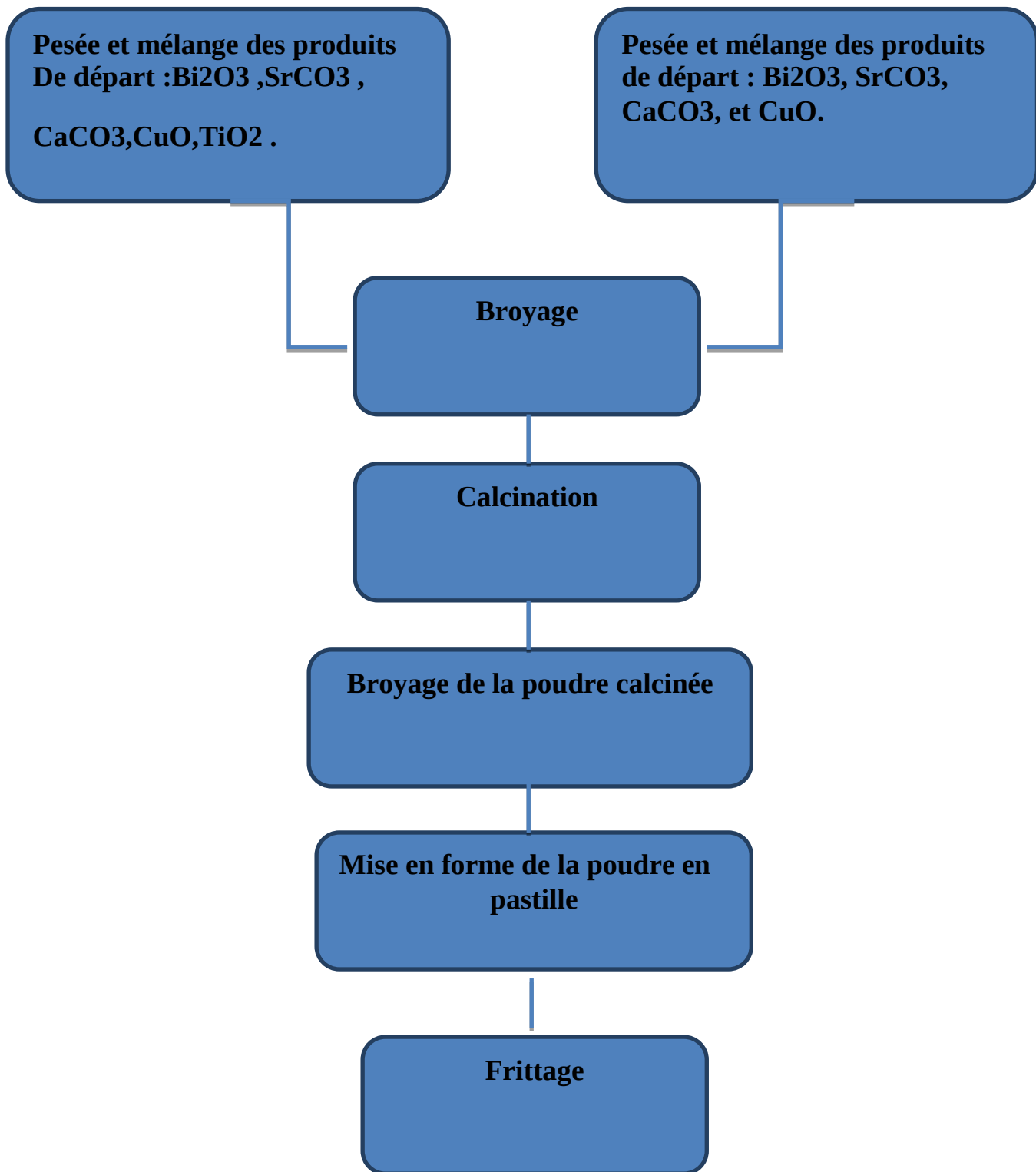


Fig. II.3. Organigramme de la procédure d'élaboration de nos échantillons

II.2.3. Techniques de caractérisation et appareillages

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 Jana2006.
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Mesure de la résistivité en fonction de la température ρ (T).

II.2.3.1. Diffraction des rayons X

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 $0,5\text{\AA} \div 2,5\text{\AA}$. Notons que les rayons X utilisés en radiocristallographie ont en moyenne une longueur d'onde plus courte (de $0,05\text{\AA}$, $1\text{\AA}$).

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 $\mathbf{I} = \mathbf{f}(\mathbf{2\theta})$ 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 θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

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

Où λ 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'identification des phases existantes peut aussi être effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée comme les fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).

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 [56].

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 $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$. 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 [57].

II.2.3.1.1. Description du diffractomètre

Il s'agit d'un diffractomètre de type D8-Avance 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 35 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 [58].

La figure. II.5 montre le schéma de principe d'un diffractomètre. 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. 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 Matériels).

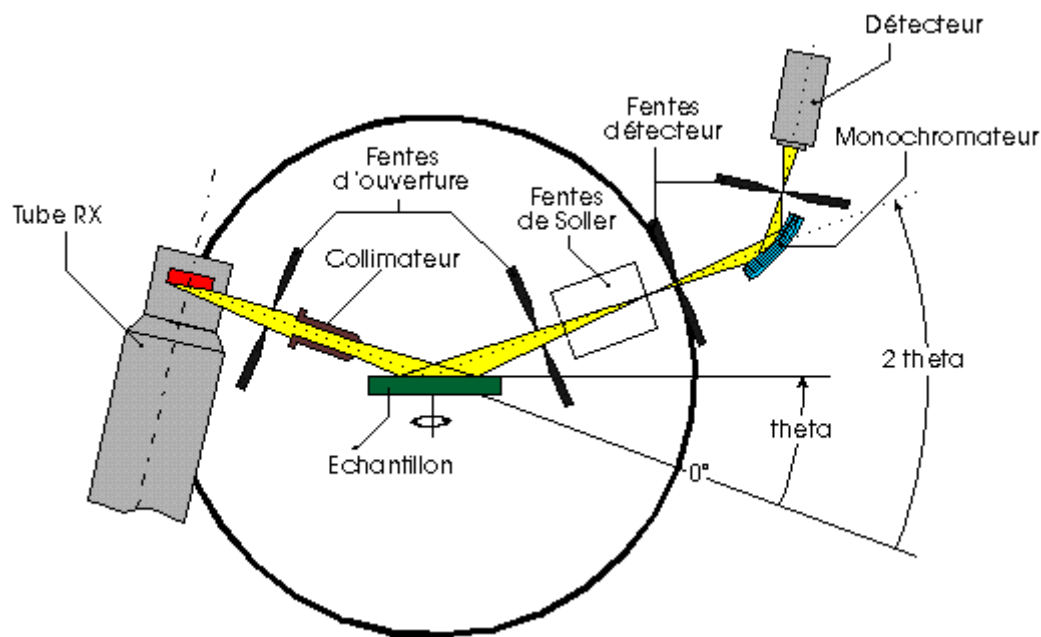


Fig. II.4. Schéma de principe d'un diffractomètre.

II.2.3.1.2. Traitement des données

Les spectres de DRX sont enregistrés dans des fichiers de type RAW où les conditions d'enregistrement sont enregistrés, les différentes intensités supposées être mesurées avec un pas angulaire constant. 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) [59].

II. 2.3.1.3. Logiciel Jana 2006

Le logiciel utilisé pour l'affinement de nos diagrammes de diffraction est le Jana2006 [30]. C'est un programme d'affinement structural en quatre dimensions, qui tient compte la modulation structurale et de l'affinement simultanée de plusieurs phases. Le Jana 2006 est capable de traiter un certain nombre de formats d'entrée : Philips, Brücke, Rietveld, CPI...etc. Avec ce programme on choisit automatiquement les positions angulaires des pics et les indices de Miller correspondant, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et diagramme observé [60].

II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage

Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [61].

Le fonctionnement du microscope 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. Ces 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 ;

La figure II.6 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) [62].

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.

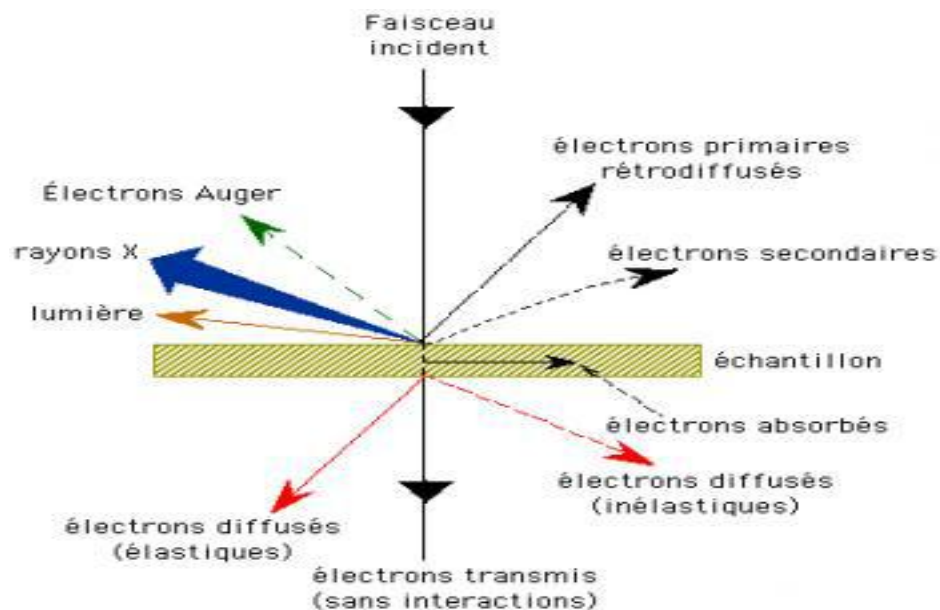


Fig. II.5. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [62].

II.2.3.3. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X(EDAX)

Lorsqu'un électron, provenant de l'interaction entre le faisceau primaire et l'échantillon est éjecté d'une couche atomique interne, l'atome est destabilisé .L'atome libère de l'énergie en remplaçant l'électron éjecté par un électron d'une couche externe. La quantité d'énergie libérée pour passer d'une couche externe à une couche interne se fait sous forme d'un rayon X caractéristique de chaque élément en cause. L'énergie des rayons X est donc fonction de la différence d'énergie entre les couches et sont utilisés principalement pour identifier les éléments constituant les échantillons , c'est le principe de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX : Energie Dispersive Analysis With X ray).Les rayons X sont plus pénétrants et par ce fait parcourent une distance plus grand l'échantillon que les électrons

rétrodiffusés .Ils ont cependant une pauvre résolution spatiale , mais sont très utiles pour déterminer rapidement la composition chimique de l'échantillon analysé .Le calcul de l'aire sous chaque pic , après soustraction du bruit de , permet de remonter aux quantités élément. Les calculs se font par des logiciels appropriés qui utilisent la correction de type ZAF [60].

II.2.3.4. Mesure de la résistivité

A partir de la mesure de la résistivité en fonction de la température en déduire la température critique qui caractérise la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. la technique plus utilisée est celle des quatre point ou quatre fils : deux fils pour le courant qui travers l'échantillon et deux fils pour la mesure de la tension entre deux point sur le parcours du courant.

a. 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°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.

b. 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:

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

Dans notre montage, un courant continu 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 100Ω 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 [27].

Chapitre 999

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. L'étude microstructurale a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Ces analyses sont complétées par mesure de la résistivité en fonction de la température.

Nos échantillons ont été élaborés par la réaction à l'état solide. Le dopage par le Titane à faibles concentrations a été réalisé sur le site de Calcium afin de comparer son effet sur les propriétés structurales de composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec ($x=0$; 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.1). Les conditions de préparation de calcination est (810°C pendant 30h) avec le frittage à 840°C pendant 50 h.

III. 1. Etude des propriétés structurales**III. 1.1. Diffraction des rayons X**

La figure III.1 représente les spectres DRX des échantillons de Bi(Ti) 2212, dopés ou non par le Titane ($x = 0$; 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.1). Les pics majoritaires identifiés dans ces spectres appartiennent à la phase Bi2212. Quelques petits pics supplémentaires marqués par le symbole * ont été détectés. Ils sont attribués à la phase à basse Tc Bi2201.

Les spectres montrent une augmentation des raies (008), (0010) et (0012) avec l'augmentation du contenu en Ti dans les échantillons, et d'autre part une diminution importante de l'intensité des raies (117) et (200).

L'absence des pics parasites de Ti, signifie que cet élément est bien incorporé dans la phase et une solubilité complète de Titane dans le système.

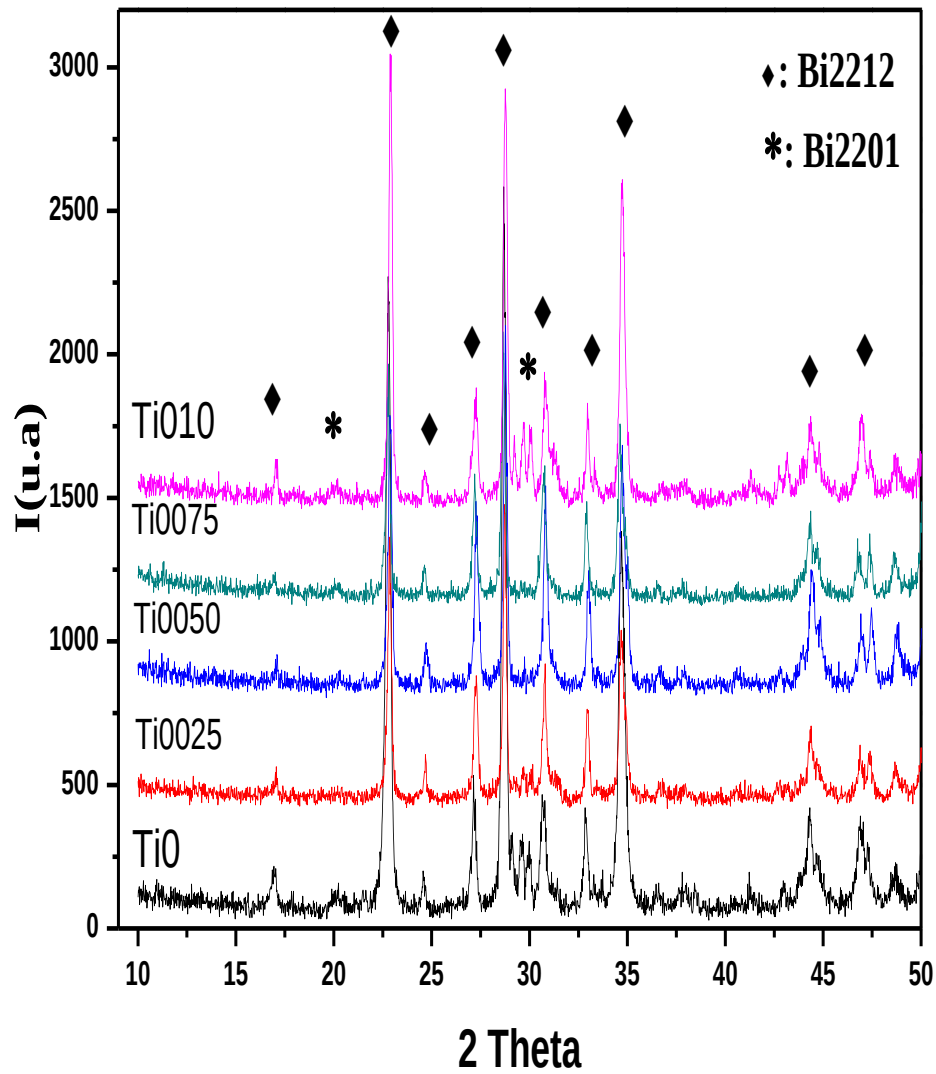


Figure. III.1. Les spectres de DRX des échantillons dopés au Titane et de celui non dopé.

III.1.2. Evolution des paramètres de maille

Les affinements de structure et les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le logiciels Jana2006 et le groupe d'espace Bbmb.

Les paramètres de maille obtenus ainsi que les facteur de tolérance (***Rp, Rwp***) et la qualité d'ajustement (**GOF**) sont résumés dans le tableau III.1.

	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å ³)	(<i>Rp, Rwp</i>)%	GOF
Ti0	5.381	5.425	30.982	904.4	(8.14,15.13)	2.43
Ti 0025	5.382	5.470	30.984	912.1	(9.45,14.02)	1.41
Ti 005	5.392	5.474	30.955	913.6	(9.42,14.47)	1.49
Ti 0075	5.397	5.485	30.930	914.4	(9.52,13.20)	1.34
Ti 010	5.389	5.490	30.890	913.8	(9.34,14.00)	1.44

Tableau. III.1 : Paramètres de maille(***a, b, c, V***),facteur de tolérance (***Rp, Rwp***)et la qualité d'ajustement (**GOF**)pour Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Ti_xCu₂O_{8+δ}.

Nous observons que les paramètres de mailles ***a*** et ***b*** augmentent avec l'augmentation en teneur en Ti. L'augmentation du taux de dopage mène à une diminution du paramètre ***c*** qui peut s'expliquer par un rayon ionique du cation Ti⁴⁺ plus petit que celui de Ca²⁺. Par contre on peut relie l'augmentation du paramètre ***a*** à la diminution du taux ***p*** de porteurs de charge dans le plan ***ab***.

III. 1.3. Observations de la microstructure au MEB

La microstructure des différents échantillons est observée par microscope électronique à balayage (MEB). Les observations au MEB permettent une analyse qualitative et quantitative des échantillons élaborés. L'analyse qualitative permet d'estimer la taille et la morphologie des grains qui sont de grande importance dans l'interprétation des résultats des mesures physiques.

La figure III.3 représente les micrographies MEB des échantillons de Bi2212 pur et dopés avec le Titane ($x=0,025$; $x=0,05$; $x=0,075$; $x=0,1$). Le même grossissement (X7000) est utilisé pour tous les échantillons. Ces photos montrent que les échantillons sont composés de grains lamellaire et plate caractéristique des cuprates supraconducteurs. La taille des grains est variable avec une distribution aléatoire.

L'échantillon ayant un taux x de Titane égal à 0.025 présente une porosité beaucoup moins importante comparée à celle de l'échantillon non dopé ($y = 0$).

Tous les grains ont la même forme aplatie et la même structure lamellaire. La taille moyenne des grains a légèrement augmentée par rapport à l'échantillon non dopé.

La substitution du calcium par le Titane se traduit par une augmentation de la taille des grains des échantillons dopés.

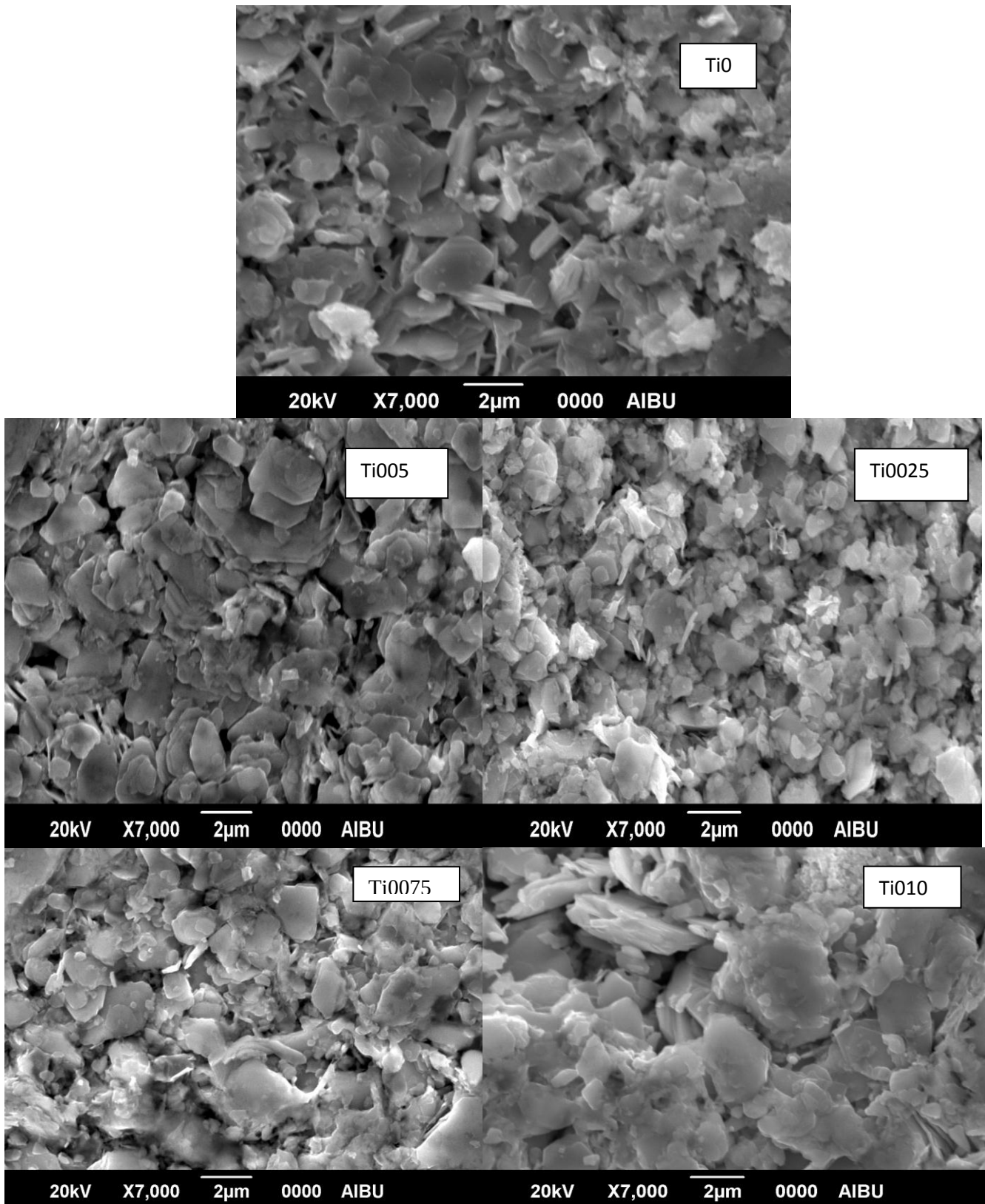


Figure. III.2. Photographies au MEB des échantillons dopés au Titane et de celui non dopé.

III. 2. Propriété électrique

III.2.1. Résistivité électrique

La résistivité électrique a été mesurée en utilisant la technique standard à quatre sondes en courant continu, dans le domaine de température entre 10 et 150 K. Ces résistivités sont normalisées à la valeur mesurée à 150 K où l'échantillon est considéré dans l'état normal de conduction. la figure III.3 montre la résistivité en fonction de la température d'échantillons pure Ti0 et dopés Ti0025, Ti005, Ti0075, Ti010. Les courbes ρ -T montrent un comportement métallique à l'état normal. Les valeurs de $T_{c,off}$, indiquant la fin de l'état de résistance nulle (lorsque la température augmente à partir de 2 K), de $T_{c,on}$, indiquant le début de la transition de l'état normal vers celui supraconducteur

la résistivité des échantillons diminue avec la température jusqu'à la transition supraconductrice pour l'échantillon non dopé, on voit clairement que la largeur de transition ($T_{c-onset} - T_{c0}$) augmente avec le dopage en Ti dans Bi2212.

Les valeurs basses de $T_{c,off}$ indiquent une mauvaise texturation des échantillons dopés au Titane. Ce résultat confirme les observations au MEB où les grains montraient, malgré une sensible augmentation de leur taille, une orientation très aléatoire caractérisée par certains grains présentant leur tranchant dans les photos. Une mauvaise texture se traduit, dans les joints de grains, par un nombre assez important de liens faibles (weak links) qui sont la cause principale de l'élargissement de la transition.

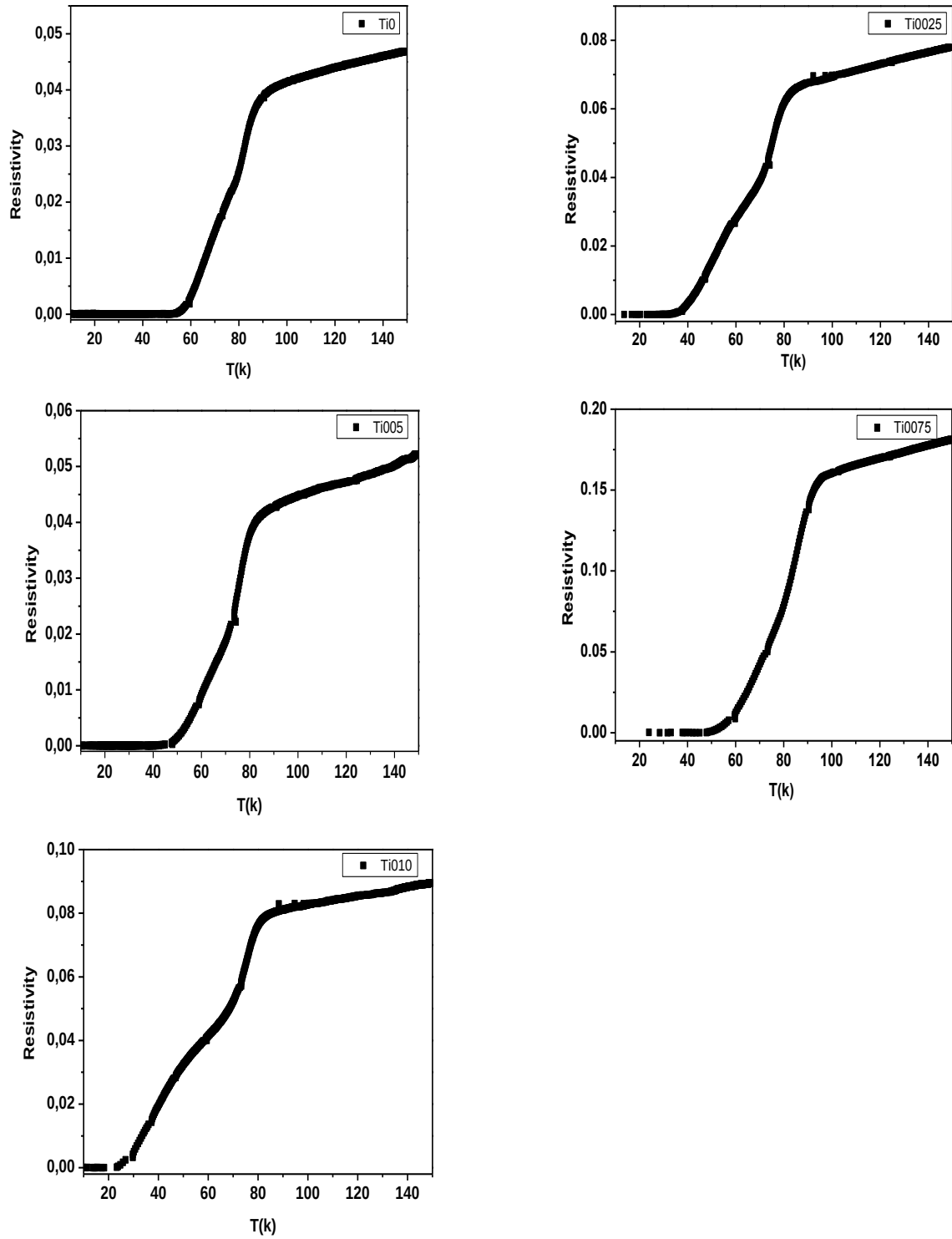


Figure III. 3 Résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ normalisée à $\rho_n(150\text{ K})$ des échantillons dopés au Titane.

Conclusion Général

Conclusion Générale

Le travail exposé dans ce mémoire est consacré à l'étude de l'effet du dopage par le Titane sur les propriétés structurales et supraconductrices des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Nous avons consacré notre travail, d'une part, à la synthèse et caractérisation de supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0$; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1) et, d'autre part, à l'étude de l'effet de la substitution du Ti, dans le site Ca, sur les propriétés structurales et supraconductrices des différents échantillons obtenus. Les échantillons ont été élaborés à partir de poudres de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , TiO_2 , avec la méthode usuelle de réaction à l'état solide. La calcination des mélanges de départ a été effectuée avec les mêmes conditions de température et de temps pour les différents échantillons. Le frittage a été réalisé en utilisant une température de 840°C avec un temps de maintien de 50 h. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), mesures en fonction de la température de la résistivité $\rho(T)$.

L'analyse par DRX montre

Les intensités des raies principales (008), (0010) et (0012) augmentent avec l'augmentation du contenu en Ti dans les échantillons. L'analyse des paramètres de mailles déterminés par le logiciel Jana2006. L'augmentation du taux x de Titane se traduit par une augmentation du paramètre de maille a et b (sauf dans $y=0,1$).

Les observations de la microstructure au MEB montrent

La forme des grains est plate avec une structure lamellaire peut être remarquée dans tous les échantillons. Les grains sont assez denses et bien connectés.

Les mesures de résistivité $\rho(T)$ montrent

La variation de la résistivité en fonction de la température montre que l'échantillon présentent un comportement métallique dans l'état normal et ceci à tous les dopés. L'échantillon dope avec $x=0.075$ porte la plus grande valeur de T_c pour le début de la transmission.

Références

Références

- [1] KAMERLINGH ONNES, H. (1911). The superconductivity of mercury. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 122, 122-124.
- [2] Belala, K.(2008) effet du dopage par le sodium sur les propriétés structurales et supraconductrices de composés $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_{(8+\delta)}$,Thèse de Magister, Universités de Constantine.
- [3]Tinkham, M.(1996). « Introduction to Superconductivity », pp. 120, 2nd Ed International Series in Pure and Applied Physics.
- [4]Casalbuoni, R.(2003), Lecture notes on superconductivity:Condensed Matter and QCD.Lecture at the University of Barcelona, Spin.
- [5]Fujita, S Godoy, S.(2002). « Quantum statistical theory of superconductivity», chapitre 1, pp.2.
- [6]Carreno-Morelli, E.(1999), «Supraconductivité HTc et Flux magnétiques». Département de Physique Institut de Génie Atomique, ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE, (Octobre 1999),19.
- [7]Bednorz, J.G.,& Müller, K.A.(1986).Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O système.Zeitschrift für Physik B Condensed Matter , 64(2),189-193.
- [8] Bouaïcha, F.(2005). 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. « Thèse de Magister », Université de Constantine.
- [9]Mercoureff, W.(1969).Propriétés Magnétiques des Solides et Propriétés Similaires. « Aspects modernes physique des solides »,Masson & Cie,Paris,75-103.
- [10]MEGHATRIA, S & OUZOUGZOU, A. (2015). « Conception et réalisation d'un induit triphasé d'une machine axiale supraconductrice. » Mémoire du Projet de Fin d'Etudes Pour l'obtention de diplôme Master En Génie électrique Université de Djilali Bounaama.
- [11]London,F.,&London,H.(1935).The electromagnetic equations of the superconductor.Proceedings of the Royal Society of London.Series A-Mathematical and Physical Sciences,149(866),71-88.
- [12]Matricon, J,&Waysand,G.(1994).La guerre du froid : une histoire de la supraconductivité. Seuil.

- [13]MEHABIL,Y.(2012).« étude d'un machine synchrone a flux axial à écrans supraconducteurs » .mémoire pour l'obtention du diplôme de magister en génie électrique, université de khemis miliana.
- [14]ALHASAN,R.(2015). '' Etude et Réalisation d'une Nouvelle Structure d'un Moteur Synchrone Supraconducteur'. 'THESE DE DOCTEUR , Université de Lorraine.
- [15]Josephson, B.(1962).Possible new effect in superconducting tunneling. *Phys. Lett*,1, 251-253.
- [16]Bednorz,J.G,&Muller,K.A.(1986).“Possible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Z. Phys. B. Cond. Matter* 64(2),189-193.
- [17] source : <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/72010.htm> -17janvier 2013
- [18] source : magazine usine nouvel de mars 2013
- [19]Brousseau,M.(1992). « physique des solides, propriétés électroniques », Ed Masson, Paris, France.
- [20]Thierry,K. <<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
- [21]Meissner,W & Ochsenfeld,R.(1933).Ein neuer effect eintritt der supraleitfähigkeit. *.Naturwissenschaften* ,21(44), 787-788.
- [22]David,A & Fabien,N.(2002).<<La Supraconductivité>>, Département de Physique, Printemps des Sciences.
- [23] <http://www.Superconductors.fr> : Le site de la supraconductivité et des supraconducteurs : historique, principes, applications
- [24]Iliescu,A.S .(2005).«Thèse de Doctorat», Université Paris 6.
- [25]Nicolas,W,M & Julien,L & Edouard,S.(2002).«Les Matériaux Supraconducteurs», Rapport d'Epistémologie.
- [26]Geilenberg ,D.(2000). <<Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)>>, Universitat Dortmund, Allemagne.
- [27]Bouaïcha,F.(2005). Propriétés Structurales et de Transport de Composés de la Famille Bi₂Sr₂CaCu₂O_(8+d) dopés au plomb et au Zinc. « Thèse de Magister », Université de Constantine.
- [28]Mangin,P.(2000). <<Supraconductivité : un condensât de physique>>, Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux.

- [29] Brousseau, M. (1992). " physique du solide : *propriétés électroniques* ", Ed. Masson, Paris, p. 320.
- [30] Pignon, P. (2005). Contribution à l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés électroniques des cuprates supraconducteurs. Thèse de doctorat, Université de Tours.
- [31] Bourges, P. (2003). Spin Dynamics in high-T_c superconducting cuprates. « Thèse de doctorat », Université de Paris Sud Centre d'Orsay.
- [32] Bobroff, J. (1997).). *Etude par RMN des corrélations magnétiques dans les supraconducteurs à haute température critique: effets des impuretés*, « Thèse de doctorat », Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay.
- [33] Schrieffer, J. R. (2007). « Handbook of High-Temperature Superconductivity Theory and Experiment », pp. 347-348. J. S. Books (Ed). New York: Springer.
- [34] Guyard, W. (2005). « Rapport de pré thèse », Université Denis Diderot, Paris VII.
- [35] Bobroff, J. (2004). « Recherches, Spécialité Sciences Physiques », Université Paris Centre d'Orsay Habilitation.
- [36] Maier, T. A. (2002). « The role of Zinc impurities in high-temperature superconductors », Poster, University of Cincinnati
- [37] Ibid Ref [44] pp. 96-98
- [38] Chakravarty, S. (1990). « High Temperature Superconductivity », Addison-Wesley, Reading, MA, p. 136.
- [39] Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., & Asano, T. (1988). A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(2A), L209.
- [40] Ross, D. K., Gorgiev, P. A., Khoshnevisan, B., & Yazdani, A. (2003). Oxygen non-stoichiometry of bismuth-based Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} (Bi-2212) high-temperature superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 391(3), 289-297.
- [41] Zaragoza, A. (2003). *Cables multifilamentaires supraconducteurs à base de (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} δ: barrières résistives, diffusion d'oxygène et formation de la phase*. Thèse de doctorat. Université Savoie Mont Blanc.
- [42] Sailer, B. (2001). Optimierung von Precursoren und Prozess-Parametern für die Herstellung von supraleitenden (Bi, Pb)-2223-Bandleitern. Thèse de doctorat. Université d'Allemagne.
- [43] Guilmeau, E. (2003). *Optimisation des propriétés anisotropes d'échantillons massifs supraconducteurs Bi2223 texturés par frittage-forgeage*. Thèse de doctorat. Université de Caen /Basse Normandie.

- [44] Nishiyama, M., Ogawa, K., Chong, I., Hiroi, Z., & Takano, M. (1999). Scanning tunneling microscope studies on atomic structures in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ highly doped with Pb. *Physica C: Superconductivity*, 314(3-4), 299-307.
- [45] Kocabaş, K. (1998). Effect of Sintering Time On Sb Added BiPbSrCaCuO Superconducting Ceramics. *Turkish Journal of Physics*, 22(5), 437-440.
- [46] Tamegai, T., Koga, K. I., Suzuki, K., Ichihara, M., Sakai, F., & Iye, Y. (1989). Metal-Insulator Transition in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ System. *Japanese journal of applied physics*, 28(1A), L112.
- [47] Salamati, H. (2001). Superconductivity and structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(11R), 6344.
- [48] Shimoyama, J., Nakayama, Y., Kitazawa, K., Kishio, K., Hiroi, Z., Chong, I., Takano, M. (1997). Strong flux pinning up to liquid nitrogen temperature discovered in heavily Pb-doped and oxygen controlled $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ single crystals. *Physica C: superconductivity*, 281(1), 69-75.
- [49] Aloysius, R. P., Guruswamy, P. & Syamaprasad, U. (2005). Highly enhanced critical current density in Pr-added (Bi,Pb)-2212 superconductor. *superconductor Science and Technology*, 18(5), L23.
- [50] Sun, X., Zhao, X., Wu, W., Fan, X., Li, X. G., & Ku, H. C. (1998). Pr-doping effect on the structure and superconductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals. *Physica C: Superconductivity*, 307(1-2), 67-73.
- [51] Kuo, Y. K., Schneider, C. W., Skove, M. J., Nevitt, M. V., Tessema, G. X., & McGee, J. J. (1997). Effect of magnetic and nonmagnetic impurities (Ni, Zn) substitution for Cu in $\text{Bi}_2(\text{SrCa})_{2+n}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_{1+n}\text{O}_y$ whiskers. *Physical Review B*, 56(10), 6201.
- [52] Mourachkine, A. (2002). « High-Temperature superconductivity in cuprates: the nonlinear mechanism and Tunneling Measurements (Vol.125), Springer Science & Business Media.
- [53] Shimono, I., Nagata, S., Konishi, H., & Hamaguchi, Y. (1993). Formation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor from Precursors Prepared by the Citrate Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101(1180), 1346-1350.
- [54] [http://www.agmat.asso.fr/Les_ceramiques_techniques/pdf/\(2002\).](http://www.agmat.asso.fr/Les_ceramiques_techniques/pdf/(2002).)
- [55] Grossin, D. (2006). Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières. Thèse de doctorat, Université de Caen.
- [56] Méthode Spectrométriques D'analyse et de Caractérisation Diffraction X, pp.7-8, Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [57] Zaragoza, A. (1996) «Thèse de Doctorat», Université J.Fourier, Grenoble.

- [58]Roisnel,T & Rodriguez-Carvajal,J.(2001).« WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction», Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS), CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.
- [59]Werner,P.E Ericsson,L Westdahl,M.(1990). J. App. Cryst.15, 542-545 (1988) cité dans J.Pannetier, « Diffraction par les matériaux poly cristallins », pp.79-80, Ed- CNRS, France.
- [60] Boudjadja,Y.(2014).Etude des propriétés structurales et supraconductrices des composés Bi-2212 et Bi-2202. « Thèse de Doctorat», Université de Jijel.
- [61]Guimier,A .« Métallurgies et technique d'analyse physique», chapitre6, p.89, Ed PYC Lives, Paris, France.
- [62]Gressus,C.L.(1995).« Microscopie électronique à balayage », Vol P1, pp.865, Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France .

Résumé

Dans le présent travail, nous avons élaboré et caractérisé des composés supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}(\text{Ti})$ 2212) avec $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$, dans le but d'étudier l'effet de la substitution de Ca par Ti sur les propriétés structurales et supraconductrices. Les échantillons ont été préparés à partir de poudres de carbonates et d'oxydes primaires de pureté supérieure à 99% avec la méthode de réaction à l'état solide. Des compositions équilibrées selon les proportions Bi/Sr/Cu/Ca/Ti correspondant à 2/2/2/1-x/x ont été utilisées. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et mesures de la résistivité $\rho(T)$ en fonction de température.

Les résultats de DRX montrent l'obtention du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et la présence des raies de la phase Bi 2201, Ces phases changent en fonction de la proportion de la présence de titane dans le composé. Les paramètres de maille déterminés par le logiciel Jana 2006 montrent que la structure d'échantillon est tétragonale. Les micrographies au MEB montrent la structure lamellaire caractéristique des composés supraconducteurs à haute température critique.

Les mesures de résistivité ont montré que les compositions évoluent d'un état métallique vers un comportement supraconducteur à haute température, et la température de début de transition diminue.

Mots clefs : Supraconductivité, Système Bi-Sr-Ca-Cu-O, phase Bi-2212, Ti substitution, dopage.

Abstract

In the present work, we have prepared and characterized superconductive compounds $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}(\text{Ce})$ 2212), with $y = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$, in order to study the effect of substitution of Ca by Ti on structural and superconductive properties. The samples have been prepared from powders of carbonates and primary oxides having purity over 99% using the solid state method reaction. Balanced compositions according to the ratio $\text{Bi}/\text{Pb}/\text{Sr}/\text{Cu}/\text{Ca}/\text{Ce}$ corresponding to $2/2/2/1-y/y$ have been used. The samples have been characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), resistivity $\rho(T)$.

The results of DRX show the formation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ compound and the presence of lines of the phase Bi2201. These phases change according to the proportion of the presence of titanium in a compound. The cell parameters calculated by Jana 2006 software show that the structure of the sample is tetragonal. SEM Micrographics show the characteristic lamellar structure of high critical temperature superconductors.

Resistivity measurements showed that the compositions evolve from a metallic state to a superconducting behaviour with high temperature. The resistivity of samples decrease with decreasing temperature until the superconducting transition for undoped sample, it's clearly seen that the transition width ($T_{c\text{-onset}} - T_{c0}$) increases with Ti-doping in BSCCO.

Keywords: Superconductivity, Bi-Sr-Ca-Cu-O System, Bi-2212 phase, Ti substitution, Doping.

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير من اجل دراسة خصائص البنية البلورية والنقل الفائق للمركبات فائق الناقلية $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ مع $x=0,0.025,0.05,0.075,0.1$ وهذا من اجل دراسة تأثير مفعول ابدال ذرات الكالسيوم بذرات التيتان على الخصائص البنيوية وفوق الناقلة . العينات تم تحضيرها انطلاقا من الاكاسيد والكربونات الاولى ذات نقاوة عالية تقدر بحوالي 99 % عن طريق خاصية التفاعل في الحالة الصلبة . التركيب المتوازن وفق النسب Ti/Ca/Cu/Sr/Bi الموافقة: $2/2/1/2/x$. العينات شخّصت عن طريق التحليل الطيفي للأشعة السينية والمسح المجهر الإلكتروني، قياس المقاومة بدلالة درجة الحرارة .

تظهر نتائج انعراج الأشعة السينية انه تم الحصول على المركب الاساسي وخطوط المرحلة الوسطية . تتغير هذه الاطوار حسب نسبة وجود التيتان في المركب . وضحت ثوابت الشبكة المعينة انطلاقا من برنامج 2006ana j ان البنية البلورية للعينات هي بنية رباعية . ومكنت المشاهدة بالمجهر الإلكتروني الماسح من ملاحظة البنية الطباقية التي تتميز بها المركبات فوق الناقلة ذات درجة حرارة .

بينت المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلة الفائقة وذلك بمرور من الحالة المعدنية الى الحالة الناقلة , و تبين ان درجة حرارة الانتقال T_c تتناقص .