

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....
Série :.....

THESE

Présentée pour obtenir le Diplôme de Doctorat En Sciences
En Physique

Spécialité :
Sciences des Matériaux

Intitulée

**Effet du dopage dans les matériaux supraconducteurs à
haute température critique**

PAR

SONIA ATTAF

Soutenue le : .././2012

Devant le jury :

Président :	Z. Ouili	Prof.	Univ. Mentouri
Rapporteur:	M. F. Mosbah	Prof.	Univ. Mentouri
Examineurs:	M, Guerioune	Prof.	Univ. Annaba
	M.Boudissa	Prof.	Univ. Setif
	A. Amira	M.C (A)	Univ. Jijel

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mon très cher père décédé, que dieu le plus
puissant l'accueille dans son vaste paradis*

➤ *à ma chère mère*

➤ *à mes sœurs,*

➤ *à mes frères,*

➤ *et à ma petite fille Meissoune*

Remerciements

Une grande partie des mesures effectuées dans ce travail de recherche a été réalisée au laboratoire Régional « SuperMat » de Salerne en Italie au sein du groupe de Professeur Sandro Pace sous la direction de Monsieur Antonio Vecchione et Mademoiselle Rosalba Fittipaldi. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de leur laboratoire et pour les conseils précieux qu'ils m'ont transmis. Une partie de ce travail de recherche a été menée au Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur **M. F Mosbah** professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour le soutien et la confiance qu'il m'a témoigné, ainsi que pour ses conseils avisés et la rigueur dans le travail de recherche qu'il a pu me transmettre.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres de mon jury de thèse : Monsieur **Z. Ouili**, Professeur au département de Physique de l'Université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance, Monsieur **M. Guerioune** Professeur à l'Université de Annaba, Monsieur **M. Boudissa** Professeur à l'Université de Sétif et Monsieur **A. Amira** Maître de Conférences à l'Université de Jijel pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier mes collègues de l'unité de recherche : F. Bouaicha, N. Boussouf, M. Hamel, F. Benmaamer, S. Mahjoub, K. Belala, N. Bouhdjar, N. Kalkoul et qui m'ont de tout temps apporté leur soutien.

Mes remerciements chaleureux s'adressent aussi à mes amies : Meriema Ayadi et Nadia Berroual.

A tous, les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail et en particulier à ceux que j'ai malencontreusement oublié de citer, un immense merci.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I :Généralités

I-1 Propriétés électroniques générales des cuprates	5
I-1.1 Introduction	5
I-1.2 Les paramètres fondamentaux caractérisant un supraconducteur	5
I.1.2.1 Propriétés magnétiques	5
I-1.2.2. Structure lamellaire.....	8
I-1.3 Effet Meissner	9
I- 1.4 Théorie des frères London	10
I-1.5 Théorie de Ginsburg-Landau	11
I-1.6 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité	12
I-1.7 La théorie d'Abrikosov	13
I-1.8 Piégeage des vortex	16
I-1.9 Le modèle de l'état critique de Bean	16
I-1.9.1 Cycle d'aimantation	16
I-1.9.2 Hypothèse du modèle.....	17
I-2 Les supraconducteurs à haute température critique.....	19
I-3 Diagramme de phase	20
I-3.1 Région antiferromagnétique.....	22
I-3.2 Région supraconductrice.....	24
I-4 Structure cristallographique du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	25
I-4.1 L'effet des substitutions dans les cuprates.....	30

I-4.2 L'effet des substitutions sur la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	30
Chapitre II : Echantillons et techniques expérimentales.....	32
II-1 Elaboration des échantillons.....	32
II-1.1 Introduction.....	32
II-1.2 Diagramme de phases.....	32
II-1.3 Composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopés avec du Mg et / ou Ca.....	34
II-2 Techniques expérimentales de caractérisation.....	36
II-2.1 La diffraction des rayons X.....	36
II-2.2 WOLFRAM MATHEMATICA 6 PROGRAM.....	37
II-2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
II-2.4 Résistivité électrique.....	41
II-2.5 Le dispositif V.S.M (magnétomètre à échantillon vibrant).....	42
Chapitre III : Résultats et discussions.....	45
III-1 Composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$	45
III-1. 1 Etude structurale.....	45
III-1. 1. 1 Diffraction de rayons X (DRX).....	45
III-1. 1. 2 MEB et EDAX.....	47
III-1.2 Propriétés magnétiques.....	49
III-1.3 Propriétés électriques.....	50
III- 2 Composés $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	53
III-2. 1 Etude structurale.....	53
III-2.1.1 Diffraction de rayons X (DRX).....	53
III-2.1.2 MEB et EDAX.....	55
III-2.2 Propriétés magnétiques.....	57
III-2.2.1 Courbes d'aimantation $M(T)$	57

III-2.2.2 Cycles d'hystérésis et densités de courant critique	58
III-3 Composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$	60
III-3.1 Etude structurale	60
III-3.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)	60
III-3.1.2 MEB et EDAX	64
III-3.2 Propriétés magnétiques	70
III-3.2.1 Courbes de susceptibilité	70
III-3.2.2 Cycles d'hystérésis et densités de courant critique	74
Conclusion générale	78
Références	82

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_c). Ils s'opposent également à la pénétration (jusqu'à une certaine valeur) de tout champ magnétique. Ce phénomène, découvert en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes dans le mercure à une température de 4.25 K et qui lui a valu le prix Nobel de Physique en 1913, est aujourd'hui un enjeu international de première importance. L'histoire de la supraconductivité est jalonnée de surprises, d'échecs, et de succès tant expérimentaux que théoriques. Chaque grande étape est en général couronnée par un prix Nobel. La théorie BCS de J. Bardeen, L. Cooper et J.R. Schrieffer expliquant le mécanisme de supraconductivité datée de 1957 prévoyait une température critique T_c de transition supraconductrice qui ne devait pas dépasser le record de 23.3 K observé dans Nb_3Ge . En 1986, A. Müller et J. Bednorz synthétisent le cuprate $LaBaCuO$ avec une T_c de 30 K. La découverte de la supraconductivité à haute température critique (dénomé SHTC) et la supraconductivité des composés organiques ont fait reculer la limite qui était jugée insurmontable dans le cadre de la théorie BCS. Dès lors, une véritable course à la T_c a été lancée. En 1987, P. Chu découvre le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ avec une T_c de 92 K ; T_c au dessus de la température d'ébullition de l'azote liquide (77,7 K), liquide cryogénique moins onéreux que l'hélium liquide (4,2 K). Quelques années plus tard, le record de la température critique fut porté à 130 K dans $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$. Très récemment de nouvelles classes de supraconducteurs ont été trouvées : les fullerènes tels que MC_{60} ($M = K_3, Rb_3, Cs_2Rb$), les composés contenant du bore et du fluor tels $LnSr_2Cu_{3-x}BO_7$ et $Sr_{2-x}A_xCu_2F_{2-\delta}$ ($A=Ca$ ou Ba), les oxycarbonates, le diborate de magnésium et dernièrement les composés au fer arsenic.

Théoriquement, la validité de la théorie BCS est remise en cause : la température critique maximale prédite est largement dépassée. Selon P. Anderson, le couplage électron/phonon responsable de la formation des paires de Cooper ne peut pas expliquer des T_c aussi élevées. Vingt ans après la découverte de la supraconductivité à haute température critique, son origine est toujours fortement débattue. Malgré quelques déceptions sur les valeurs de T_c découvertes et les applications potentielles, la compréhension des propriétés fondamentales des cuprates a nettement progressé. La figure I.1 résume l'évolution de la température critique des supraconducteurs avec le temps.

En effet, pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique, il est nécessaire de comprendre les propriétés physiques des différentes phases du

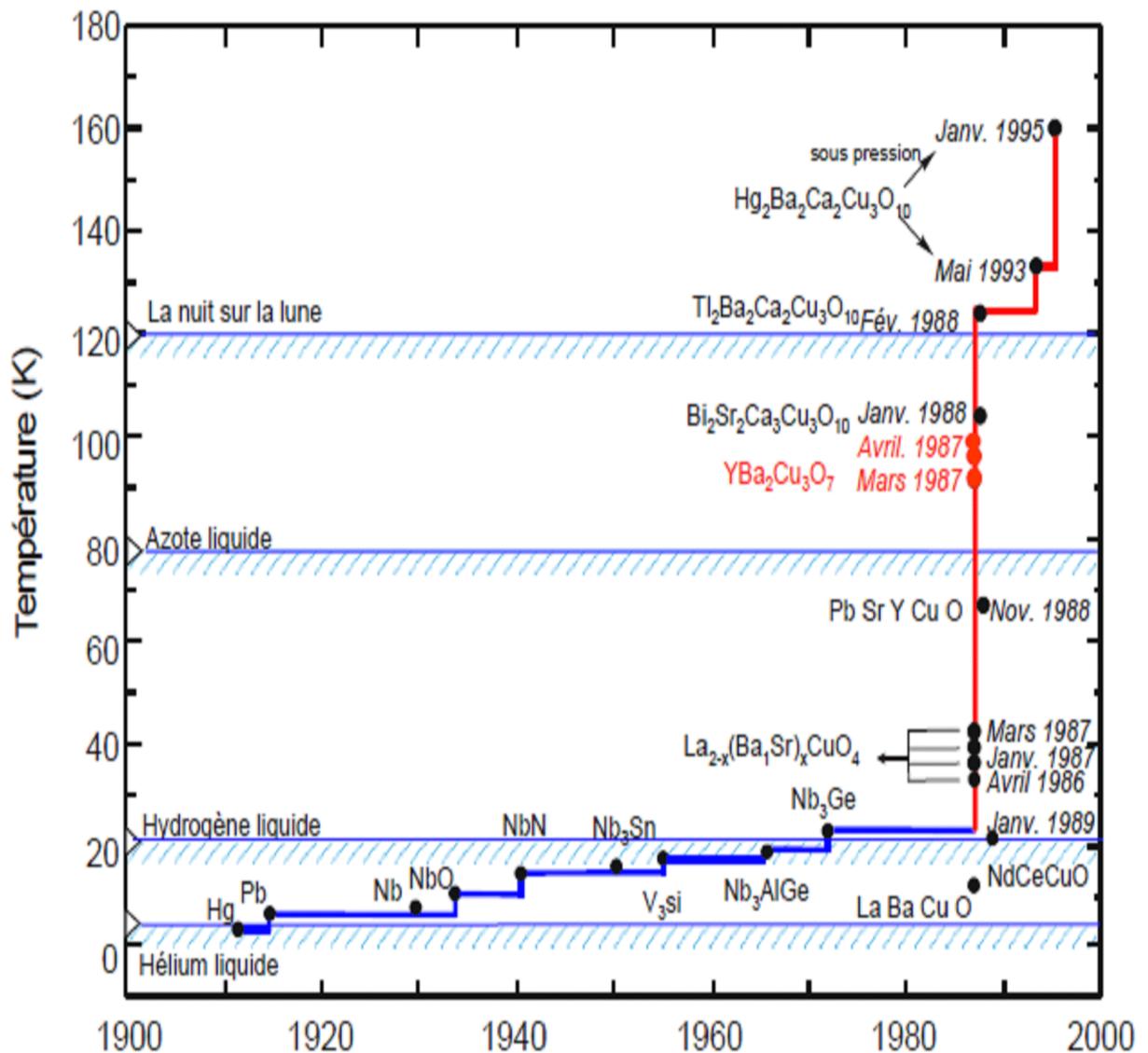


Figure I.1: Historique de l'évolution de la température critique des supraconducteurs avec le temps.

diagramme [Température(T), taux de porteurs donc (p)] de ces matériaux. Dans un large intervalle de température au dessus de T_c , les cuprates révèlent des propriétés métalliques qui ne rentrent pas dans la définition d'un métal conventionnel au sens de la théorie du liquide de Landau-Fermi. Des expériences ont montré l'ouverture d'un pseudo-gap dans le spectre des excitations de spin et de charge en dessous d'une certaine température T^* ($>T_c$). Dans le même intervalle de température, Tranquada a observé dans le composé $\text{La}_{0,14}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ des modulations de spins antiferromagnétiques. Celles-ci mettent en évidence la formation de rubans

de charge unidimensionnels dans les plans CuO_2 séparés par des régions antiferromagnétiques sans charge : « stripes ». Bien que l'ensemble de ces phases soit reconnu et généralement accepté, leur origine et leur comportement vis à vis du phénomène de supraconductivité à haute température critique restent fortement débattus. Les changements des taux des porteurs par des substitutions d'impuretés magnétiques ou non magnétiques ont été tentés dans le but d'améliorer la phase supraconductrice mais se sont révélées dans la plupart des cas nuisibles. L'effet sur le dopage des plans CuO_2 , siège de la supraconductivité, se traduit généralement par une diminution importante de la T_c et aussi de la fraction de volume supraconducteur. Pour les très faibles concentrations, une amélioration des propriétés supraconductrices est toutefois observée dans certains cas. Les additions, d'oxydes métalliques ou d'oxydes de terres rares, sont généralement faites dans le but d'obtenir une amélioration des propriétés de transport sous champ magnétique en augmentant l'ancrage des vortex ou de diminuer les pertes en courant alternatif.

Ainsi l'étude de l'influence des impuretés sur les propriétés de conduction des supraconducteurs permet aux théoriciens de bâtir de nouveaux modèles plus proches de la réalité expérimentale ou d'affiner les modèles existants et par la suite améliorer la compréhension de ce type de phénomènes. En effet dans leurs développements actuels, aucune théorie ne donne entière satisfaction et des anomalies subsistent toujours entre la réalité expérimentale et les prédictions issues de ces théories.

Dans cette thèse expérimentale, nous allons tenter d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes mis en jeu dans les céramiques de type YBaCuO . Nous nous intéresserons à l'étude de l'influence de la substitution du magnésium et/ ou du calcium sur les propriétés structurales, électriques et magnétique de ces composés. Les cuprates d'yttrium et de baryum ne présentent pas la plus haute température critique, mais se sont avérés, comparés aux autres cuprates, être d'une relative facilité de préparation notamment sous la forme de films minces. Ils sont l'objet d'un intérêt soutenu pour le développement des applications de ces matériaux en particulier en électronique. Toutefois leur structure cristalline diffère sensiblement de celle des autres cuprates supraconducteurs en raison de l'existence des chaînes CuO , ce qui complique l'interprétation des résultats et limite la validité des études faites sur ce composé quand à leurs transpositions aux autres familles de cuprates.

Notre thèse est structurée de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, on présentera des généralités théoriques sur les notions fondamentales liées aux matériaux supraconducteurs ainsi qu'une description des théories qui expliquent le phénomène et les caractéristiques physiques du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ étudié. On présentera aussi les différents effets des dopages cationique et anionique réalisés jusqu'à présent.

Dans le second chapitre, nous avons décrit la procédure d'élaboration des composées $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$. Les différents appareillages et techniques de caractérisation utilisées y sont aussi exposés.

Le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation et d'analyse. Les échantillons ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde EDAX (Energy Dispersive Spectrometry). Les propriétés physiques des céramiques seront étudiées à travers des mesures magnétiques en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant ou V.S.M. (Vibrating Sample Magnetometer) et des mesures de résistivité. Les mesures d'aimantation permettent d'analyser les propriétés de transport (densité de courant critique J_c) qui dépendent la qualité structurale de ces céramiques.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

I-1 Propriétés électroniques générales des cuprates

I. 1. 1. Introduction

La découverte de la supraconductivité dans les cuprates en 1986 par Bednorz et Müller [1] jeta un vif engouement chez les physiciens parce que celle ci est obtenue à partir d'un isolant de Mott antiferromagnétique dopé. Aujourd'hui, le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique (SHTc) n'est toujours pas élucidé, malgré d'intenses efforts de recherche. Un rôle important est joué par les plans antiferromagnétiques CuO_2 et le dopage des composés. Dans ce paragraphe, l'évolution de la supraconductivité en fonction du dopage est décrite. Pour mieux comprendre les différences fondamentales entre les supraconducteurs conventionnels et les SHTc, nous montrerons la théorie BCS qui décrit les supraconducteurs conventionnels.

I.1.2 Les paramètres fondamentaux caractérisant un supraconducteur

I.1.2.1 Propriétés magnétiques

- **Longueur de cohérence**

A l'état supraconducteur, la conduction se fait par paires d'électrons (contrairement à celle dans l'état normal où elle se fait par électron célibataire). La longueur de cohérence est la demi-distance séparant les électrons de la paire, elle est notée par ξ [2]. C'est aussi la distance minimale où les propriétés électroniques, comme la résistivité, peuvent varier.

L'expression de cette longueur, à $T=0$ K est donnée par l'équation suivante :

$$\xi_0 = \frac{\hbar V_F}{\pi \Delta}$$

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

F représente la surface de Fermi

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

2Δ est le gap d'énergie maximum pour créer une paire d'électrons supraconductrice

ξ_0 est caractéristique des supraconducteurs purs.

La variation de la longueur de cohérence ξ en fonction de la température, assumée par l'expression suivante, est valable près de T_C :

$$\xi = 0.7 \xi_0 \cdot \left[\frac{T_C}{T_C - T} \right]^{1/2}$$

Cette longueur est à peu près égale au rayon de courbure du vortex.

- **Profondeur de pénétration :**

Lorsqu'on applique un champ magnétique suffisamment faible à une substance supraconductrice, ce champ pénètre, à l'échelle microscopique ou locale, jusqu'à une certaine profondeur pour s'annuler ensuite rapidement, c'est la profondeur de pénétration λ . Le matériau supraconducteur réagit en générant des courants sur sa surface de manière à annuler le champ magnétique dans son intérieur (on dit aussi que le matériau expulse le champ). Dans l'état supraconducteur parfait, le champ est amorti exponentiellement de la surface extérieure vers l'intérieur. Le modèle phénoménologique des frères London donne une explication de cette profondeur de pénétration, appelée longueur de pénétration de London, et la définit par [3] :

$$\lambda_L = \left(\frac{m c}{4 \pi n_s e^2} \right)^{1/2}$$

où n_s représente la densité des électrons supraconducteurs, e la charge de l'électron et c la vitesse de la lumière. La variation de λ en fonction de la température est assumée comme obéissant à une loi empirique à deux fluides (électrons normaux et électrons supraconducteurs) exprimée par la relation suivante :

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^{-1/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2}$$

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

- **Supraconducteurs de type I et II :**

On distingue deux types de supraconducteurs. Ceux appelés de type I sont caractérisés par un écrantage total du champ extérieur assuré par des courants supraconducteurs circulant à la périphérie de l'échantillon. Ce sont en général des métaux purs (Hg, Pb, W, Al....) ayant une longueur de cohérence supérieure à la profondeur de pénétration ($\xi > \lambda$) et les vortex ne peuvent pas se former [4]. En dessous d'une valeur du champ magnétique appliqué appelée champ critique H_c , le matériau est supraconducteur et son aimantation négative, caractéristique d'un diamagnétisme parfait, varie comme le montre la figure I.2. Les supraconducteurs dits de type II sont caractérisés par l'existence de deux champs magnétiques critiques H_{c1} et H_{c2} . En dessous de H_{c1} l'écrantage est parfait. Entre les deux champs critiques le matériau est dans un état mixte (existence de zones supraconductrices et de zones normales). Au-dessus de H_{c2} le matériau devient résistif. La figure I.3 montre la variation de l'aimantation du matériau. En général ce

sont des alliages métalliques ou des métaux de transition ayant une très grande résistivité électrique avec une longueur de cohérence inférieure à la profondeur de pénétration ($\xi < \lambda$) [5].

Le rapport $K = \lambda/\xi$ joue un rôle fondamental dans le calcul de l'énergie de surface associée à l'interface entre l'état normal et supraconducteur. Ce paramètre, nommé paramètre de Ginzburg-Landau, est indépendant de la température. En effet l'énergie de surface en question est positive pour $K < 1/\sqrt{2}$ et négative pour $K > 1/\sqrt{2}$. C'est ce critère qui permet de faire une distinction précise entre les supraconducteurs de type I et II. Dans le cas $K > 1/\sqrt{2}$, celui des supraconducteurs de type II, l'interface est énergiquement favorable et on a avantage à créer des zones de champ non nul ayant la plus grande surface possible d'où la formation des vortex. Dans l'autre cas $K < 1/\sqrt{2}$, celui des supraconducteurs de type I, le champ est globalement expulsé jusqu'à $H = H_C$ où l'échantillon devient entièrement normal [6].

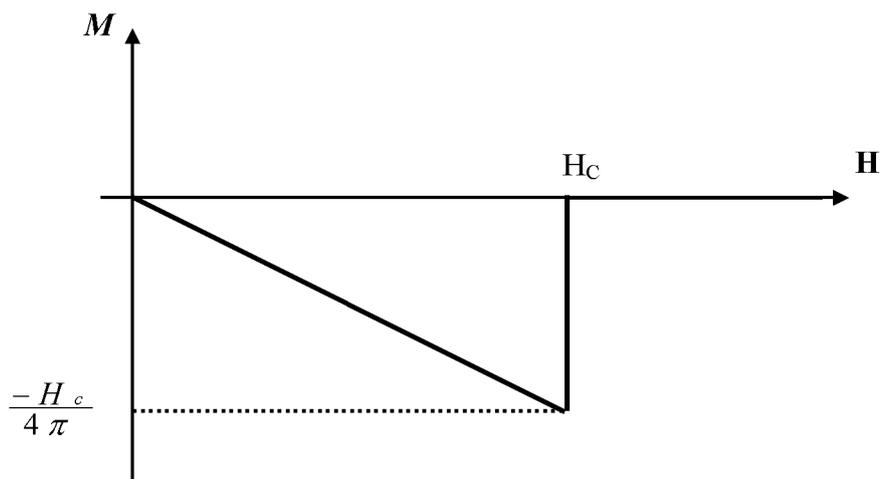


Figure I.2: Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type I [4].

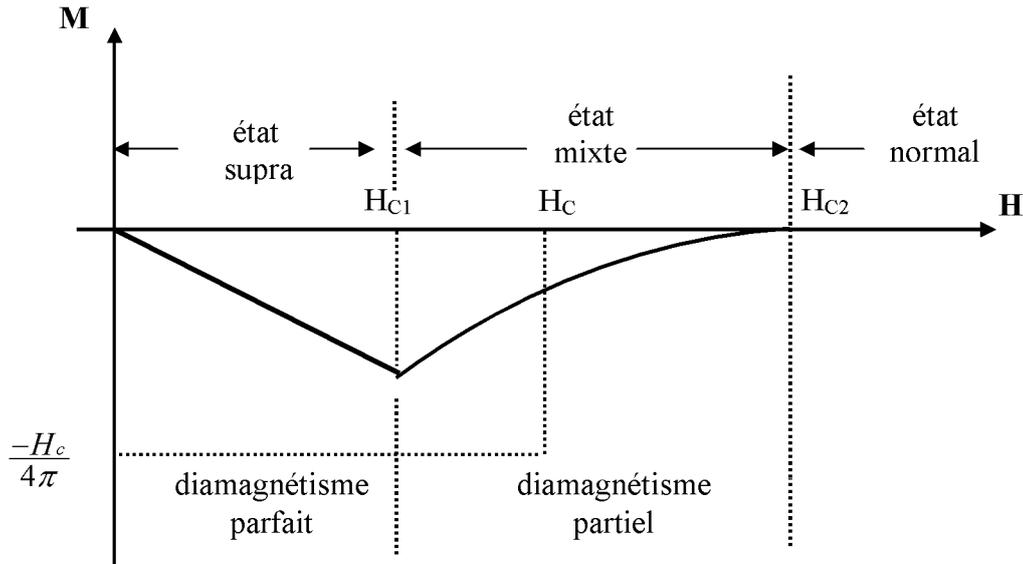


Figure I.3: Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II [5].

I-1.2.2. Structure lamellaire

Parmi les supraconducteurs à haute température critique, les cuprates sont des oxydes du type pérovskite de cuivre. Métaux médiocres dans leur état normal, ils ont les propriétés mécaniques des céramiques ordinaires. Leur caractère bidimensionnel particulièrement marqué est une conséquence de leur structure lamellaire. Ils présentent une alternance régulière de couches CuO_2 supraconductrices avec des couches atomiques non supraconductrices (souvent magnétiques et isolantes) [7]. Les couches CuO_2 (appelées aussi plans CuO_2) ont une très bonne conductibilité (à l'état normal) et sont le siège des courants supraconducteurs. Les couplages entre les plans CuO_2 sont faibles à cause de la couche isolante et de la distance les séparant. L'anisotropie de ces matériaux laisse la conduction aisée dans les plans CuO_2 et difficile dans la direction perpendiculaire [8]. Le cuivre joue ici un rôle essentiel, qui n'est pas encore élucidé. En effet, toutes les tentatives pour lui substituer un autre élément pouvant jouer le même rôle, dans le même type de structure, ont échoué jusqu'à présent: les matériaux obtenus avec d'autres éléments ne sont pas supraconducteurs.

À l'exception de la famille des cuprates, tous les composés ont des températures critiques limitées jusqu'à présent à 30 K environ. Seuls les cuprates peuvent atteindre cinq fois cette valeur. Leurs propriétés sont donc fort différentes et ne peuvent être interprétées simplement.

Une grande variété de modèles théoriques rend compte des propriétés supraconductrices spécifiques des cuprates, telles que leur température critique élevée, leur très courte longueur de cohérence et une diffusion de l'oxygène fortement anisotrope avec $D_{ab} \gg D_c$ (constantes de diffusion de l'oxygène suivant les directions ab et c respectivement) [9].

I-1.3. Effet Meissner

Meissner et Ochsenfeld découvrirent que lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidis sous un champ magnétique externe, les lignes de champ sont expulsées tant que ce dernier reste inférieur à un certain champ critique H_c (figure I.4) [10].

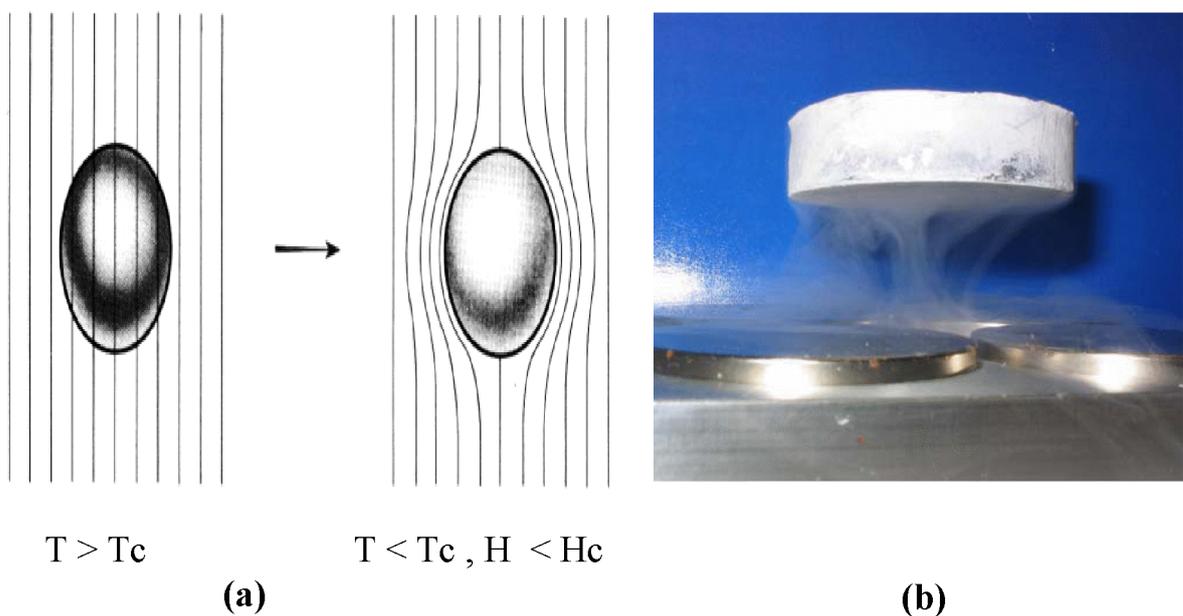


Figure I.4: **a)** Illustration de l'effet Meissner. Un échantillon supraconducteur, soumis à un champ magnétique $H < H_c$, expulse complètement le flux magnétique hors de son volume. **b)** mise en évidence expérimentale.

Le supraconducteur peut perdre l'état Meissner dans l'une des conditions suivantes:

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

Ces trois paramètres T_c , H_c et J_c permettent de définir le domaine supraconducteur au delà duquel le matériau retrouve l'état normal comme l'illustre la figure I.5 [11,12].

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$$

La solution de cette dernière équation indique qu'un champ magnétique continu pénétrant un supraconducteur est atténué de façon exponentielle. Ce champ magnétique ne pénètre que sur une certaine distance λ_L dite longueur de pénétration. Cette observation est valable pour des champs magnétiques continus et alternatifs. Quant à la longueur de pénétration, elle dépend de la densité des électrons supraconducteurs (n_s), de la température T , du champ magnétique H , de la masse m et de la charge q de l'électron.

$$\lambda_L(T, H) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s(T, H) q^2}}$$

I-1.5. Théorie Ginzburg-Landau

Une grande partie des études théoriques des propriétés magnétiques des supraconducteurs est basée sur une théorie plus simple, la théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau, datant de l'année 1950. On y définit une « fonction d'onde macroscopique » $\psi(\mathbf{r})$ dont l'interprétation physique est la suivante : son module au carré représente la densité de porteurs de charges dans l'état supraconducteur (paires de Cooper). Le point de départ de cette théorie est de développer le potentiel thermodynamique en fonction de ψ , du potentiel vecteur \mathbf{A} , et de la température T . Le modèle introduit les deux longueurs caractéristiques, la longueur de cohérence ξ et la longueur de pénétration du champ magnétique λ . Le rapport entre ces deux longueurs est égale à κ : La quantité κ est appelée paramètre de Ginzburg-Landau. Elle joue un rôle fondamental dans le calcul de l'énergie de surface. On peut montrer en effet que cette énergie est positive si $\kappa < 1/\sqrt{2}$ et négative si $\kappa > 1/\sqrt{2}$. C'est ce critère qui permet de faire une distinction précise entre les supraconducteurs de type I et II. Dans le cas $\kappa > 1/\sqrt{2}$, celui des supraconducteurs de type II, l'interface est énergiquement favorable et on a avantage à créer des zones de champ non nul ayant la plus grande surface possible d'où la formation des vortex. Dans l'autre cas $\kappa < 1/\sqrt{2}$, celui des supraconducteurs de type I, le champ est globalement expulsé jusqu'à $H = H_C$ où l'échantillon devient entièrement normal [12].

I-1.6 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité

La supraconductivité conventionnelle est décrite, à l'échelle microscopique, par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [13]. Cette théorie réside sur le modèle du liquide de Fermi où les électrons sont en interaction en présence d'un potentiel attractif. L'interaction entre les électrons et les phonons (modes de vibrations du réseau) peut offrir un tel potentiel attractif : un premier électron polarise le milieu en attirant les ions positifs environnants; la déformation (vibration) résultante se transmet (par les phonons) à un autre point du réseau où le même excès d'ions positifs est créé et attire à son tour un second électron, donnant une attraction effective entre les deux électrons (figure I.6). Si cette interaction est suffisamment forte pour surpasser l'interaction répulsive coulombienne, cela conduit à une augmentation nette du potentiel attractif. Les paires de Cooper constituent des états singulets de spins, c'est à dire deux particules de charges égales avec des moments de spins égaux mais opposés : il s'agit de bosons. La supraconductivité est par conséquent une condensation de Bose-Einstein de paires de Cooper dans un seul niveau d'énergie. Dans l'état supraconducteur, les électrons libres forment une fonction d'onde macroscopique :

$$\Psi = \sqrt{n_s} e^{i\varphi}$$

Cet état supraconducteur peut passer à l'état normal soit en brisant des paires de Cooper ($n_s \rightarrow 0$), soit par la présence d'hétérogénéités spatiales qui entraînent une perte de la cohérence de phase ($\varphi \rightarrow \varphi(r)$). La formation des paires de Cooper fait apparaître un gap d'énergie au voisinage du niveau de Fermi à $T < T_c$. Ce gap supraconducteur est une signature que les électrons ou des trous sont appariés et que ces paires « naviguent » de façon cohérente dans le matériau. Dans la théorie BCS, la température critique T_c , comme le gap supraconducteur Δ_s , dépend de façon exponentielle de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et du potentiel attractif V . Ceci conduit à un rapport constant entre Δ_s et T_c pour des supraconducteurs conventionnels :

$$\frac{2\Delta_s(0)}{k_B T_c} \approx 3.53$$

Le caractère spécifique du gap supraconducteur dans les cuprates supraconducteurs diffère néanmoins de la description BCS. L'ouverture d'un gap supraconducteur exactement à T_c , a été uniquement reporté pour des cuprates sur-dopés [14]. Dans les sous dopés, un gap s'ouvre déjà à une température plus élevée que la température critique. Ce pseudo-gap se transforme doucement en gap supraconducteur en diminuant la température [15]. Ce pseudo-gap est abordé dans un paragraphe développé plus loin. Le gap supraconducteur $2\Delta_s$ des cuprates est

plus large que les $3,53k_B T_c$ prédits par la théorie BCS. La spectroscopie de photo-émission résolue en angle (ARPES) indique que le gap supraconducteur a une symétrie d'onde $d_{x^2-y^2}$ au lieu de la symétrie s isotrope utilisée pour le calcul de la théorie BCS [16]. L'effet isotopique, signature d'une mise en paire via les phonons (BCS), n'est pas systématiquement observé dans les SHTc [17]. Par exemple, dans YBaCuO, on n'a pas d'effet isotopique en remplaçant ^{16}O par ^{18}O [18]. Finalement, les expériences étudiant la densité des états par spectroscopie par effet tunnel (STM) révèlent une densité d'états limitée du gap supraconducteur par rapport à la théorie BCS [15]. Ces déviations de la théorie BCS peuvent être une conséquence d'un comportement

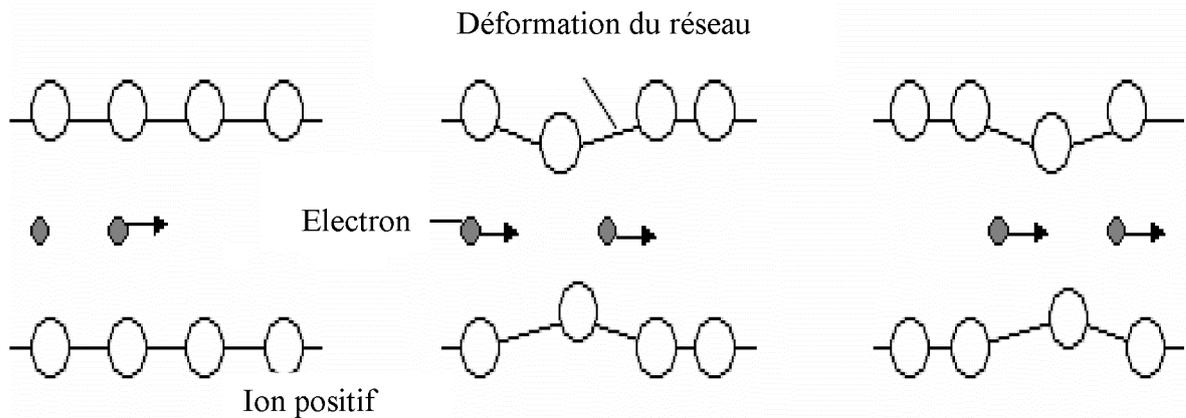


Figure I.6: Représentation schématique de l'attraction entre deux électrons, qui explique parfaitement la supraconduction des matériaux classiques.

différent de mécanisme d'appariement dans les cuprates supraconducteurs.

I-1.7. 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 [19]:

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = \frac{\pi\hbar}{|e|} = 2.10^{-7} \text{ Tesla. Cm}^2 = 2.10^{15} \text{ Wb}$$

Les vortex n'étant pas indépendants et se repoussant, forment un réseau appelé : réseau d'Abrikosov. Ils sont caractérisés par deux grandeurs : la longueur de London λ_L et la longueur

de cohérence ξ . Comme on le voit sur la figure I.7, le vortex est constitué de deux cylindres coaxiaux, de rayons respectifs λ_L et ξ . Le cœur de chaque vortex est normal. Dans la zone qui l'entoure (bleue), circulent sans pertes des courants qui écrantent l'induction existante dans le cœur. Ces courants tourbillonnaires sont à l'origine du nom "vortex". En absence de toute perturbation les vortex s'organisent en un réseau bien régulier. Ils sont alors ancrés par tout ce qui peut constituer un centre d'ancrage efficace : les impuretés, les dislocations, les joints de grains et les plans de macles. On peut définir un diagramme de phase dans le plan (T, H) qui rend compte du comportement d'un supraconducteur de type II en fonction du champ magnétique appliqué et de la température schématisé par la figure I.8. On définit ainsi, pour les supraconducteurs de type II classiques, trois phases : une phase correspondant à l'état Meissner d'expulsion totale du champ magnétique, une phase correspondant à l'état mixte ou d'Abrikosov de pénétration des vortex arrangés en réseau régulier et une phase correspondant à l'état normal où il n'y a plus de supraconductivité (figure I.8a). Dans le cas des SHTC, la phase correspondant à l'état mixte se partage en deux sous-phases : l'une dite solide où le réseau de vortex est bien ancré et a une structure régulière et l'autre dite liquide où le réseau de vortex a fondu et l'ancrage est différent (figure I.8b) [20]. Les vortex et leurs mouvements ont pu être observés expérimentalement par décoration magnétique [21] ou microscopie électronique holographique [22].

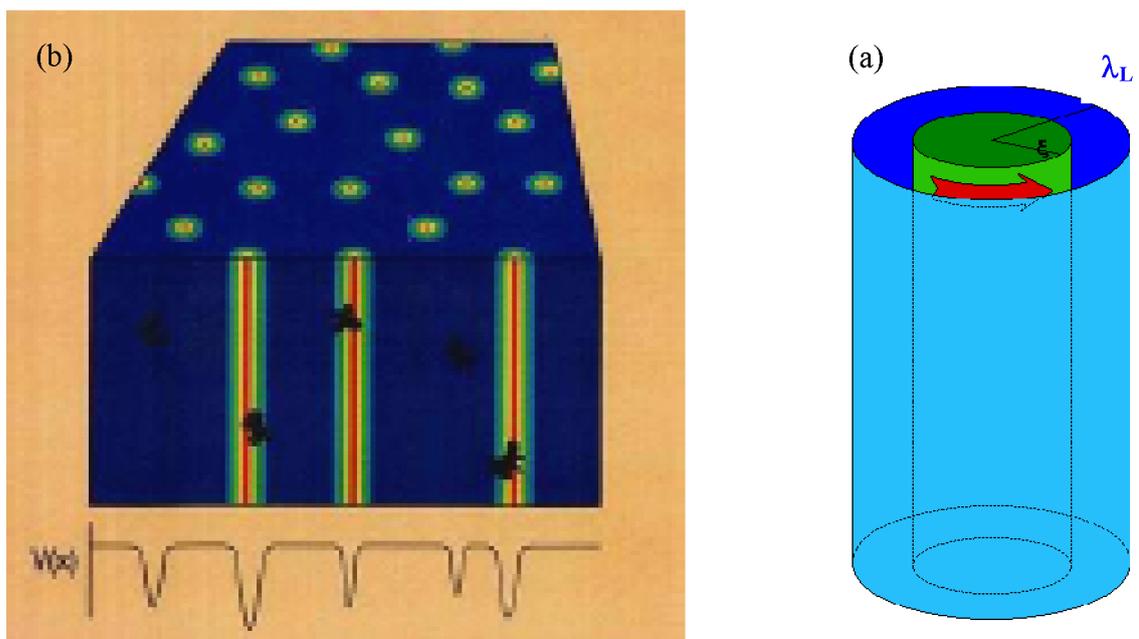


Figure I.7: (a) Structure d'un vortex : En bleu, le tourbillon des porteurs supraconducteurs ; En vert, la zone où les porteurs sont normaux, (b) Ancrage des vortex.

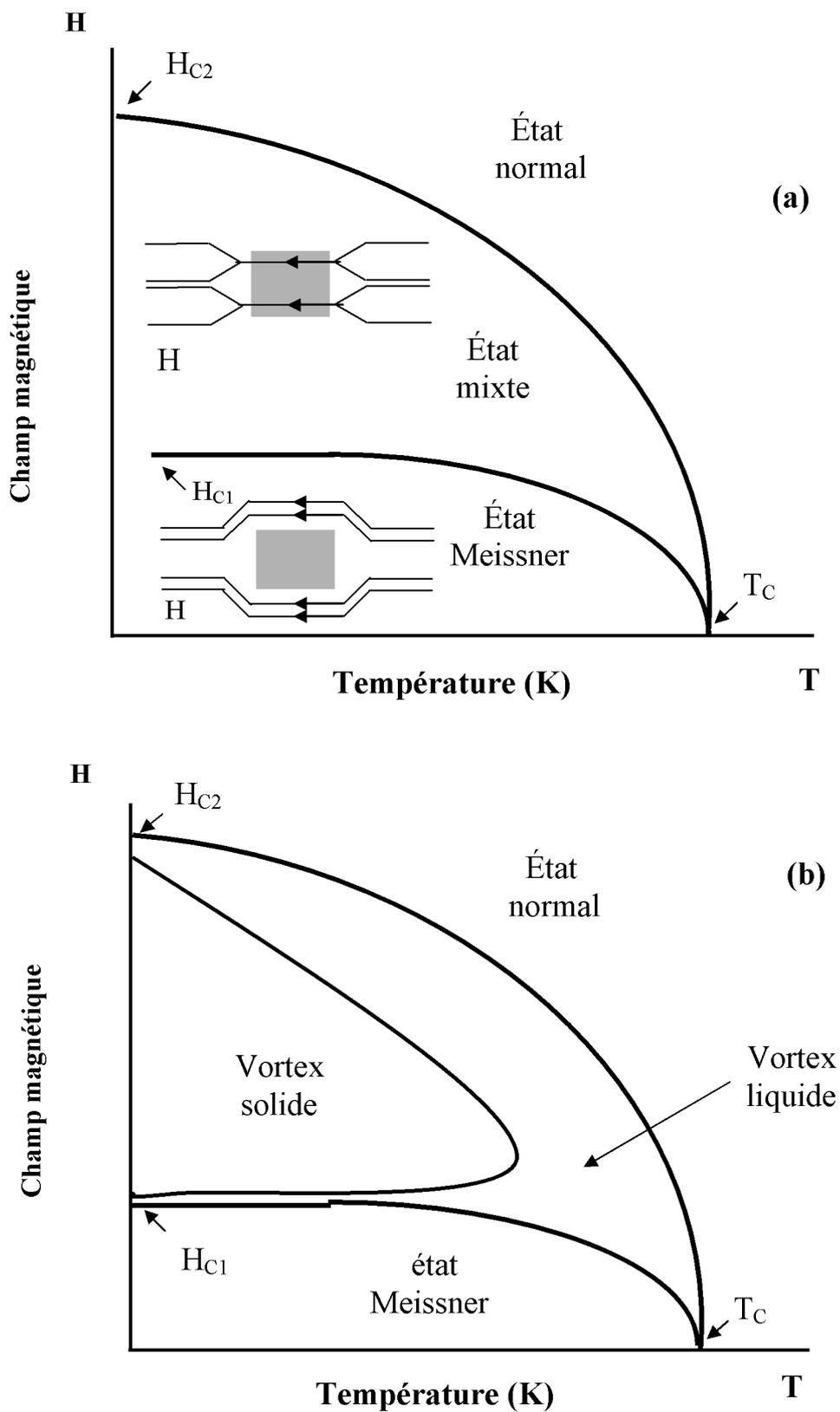


Figure I.8 : Diagramme de phases d'un supraconducteur de type II [20]
 (a) matériau classique ou à basse température;
 (b) nouveau matériau à haute température.

I-1.8. Piégeage des vortex :

La présence d'un courant macroscopique, imposé (courant de transport) ou induit par le champ magnétique (courant critique I_c), se traduit par une force de Lorentz appliquée aux vortex. Pour déplacer les vortex, il faut que cette force soit supérieure aux forces d'ancrage des vortex. Si la force de Lorentz l'emporte sur l'inertie des vortex, ceux-ci se mettent en mouvement avec pour conséquence la dégradation de la supraconduction. Pour éviter cet effet pervers, il faut piéger les vortex, c'est à dire les ancrer. Comme les vortex sont "chargés", il suffit de minimiser leur "charge". Or, aucun matériau n'est absolument parfait et il existe des imperfections (impuretés, inhomogénéités, défauts...) dans tous les matériaux. Ces défauts peuvent, par conséquent, servir à ancrer les vortex. Les centres de piégeage vont dépendre, en partie, de la nature des défauts du matériau et leur efficacité sera maximale lorsque leur taille est comparable à celle des vortex. Or, les vortex qui, à l'origine, sont des cylindres parallèles au champ magnétique, passent par les impuretés, ce qui va minimiser leur énergie. De plus, il n'est pas nécessaire que tous les vortex soient piégés parce que, formant un réseau triangulaire, il suffit d'en bloquer quelques uns pour bloquer le tout [23]. Le piégeage des vortex n'est pas une propriété spécifique des supraconducteurs à haute température critique. Mais les hautes températures rendent le piégeage thermiquement activé et le mouvement du flux plus important. En outre, contrairement aux supraconducteurs classiques, la ligne de fusion dans des SHTC se trouve au-dessous de la ligne $H_{c2}(T)$ à cause de l'anisotropie [24].

Différentes sources de piégeage ont la capacité de figer les vortex dans une position [23]:

- 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, où le paramètre d'ordre $\psi(r; t)$ est affaibli. Ces centres d'ancrage sont d'autant plus efficaces que les défauts ont une dimension proche des grandeurs caractéristiques $\lambda(T)$ et $\xi(T)$.
- Une autre forme importante de piégeage est l'ancrage de surface qui se fonde sur l'idée que les vortex doivent se courber [25].

I-1.9 Le modèle de l'état critique de Bean

I-1.9.1 Cycle d'aimantation

Dans les supraconducteurs de type II, tels que les SHTC, qui présentent des inhomogénéités, en général, l'induction magnétique B est non uniforme. En effet, la présence des sites d'ancrage (défauts structuraux) empêche les vortex de se déplacer librement : le vortex préfère se loger dans un puits de potentiel, localisé autour des défauts où son énergie sera minimale. Cette

situation provoque un comportement irréversible: En augmentant le champ magnétique appliqué, les vortex pénètrent dans l'échantillon et se logent dans les premiers puits de potentiel près de la surface. Si on augmente davantage le champ, les vortex continuent d'entrer rentrer dans l'échantillon en occupant d'autres sites d'ancrage. Lorsqu'on diminue le champ, les vortex doivent d'abord se dépiéger avant d'être expulsés hors du matériau : les pièges voisins de la surface se dépeuplent en premier. Ce processus, piégeage et dépiégeage des vortex, est irréversible et se traduit par un phénomène d'hystérésis sur les courbes d'aimantation (Figure I.9). Cette aimantation est la somme de l'aimantation réversible M_{rev} (appelée aussi aimantation d'équilibre) et de l'aimantation irréversible M_{irr} . M_{rev} varie peu en température sauf près de T_c et est en première approximation indépendante du rayon du cristal. Par contre, M_{irr} , due à l'ancrage des vortex dans le matériau, diminue très fortement avec la température, même loin de T_c , comme nous allons le voir. M_{irr} augmente également avec la taille du cristal.

Les expressions de deux aimantations sont données par les équations suivantes [26] :

$$M_{rev} = \frac{M^+ + M^-}{2} \quad (1)$$

$$M_{irr} = \frac{M^+ - M^-}{2} \quad (2)$$

Où M^+ et M^- correspondent à l'aimantation mesurée respectivement en champ décroissant et en champ croissant. M_{rev} est d'autant plus faible devant M_{irr} que le cycle d'hystérésis est symétrique par rapport à l'axe des champs (axe des abscisses).

I-1.9.2 Hypothèse du modèle

Nous allons maintenant exposer le modèle phénoménologique développé par Bean, qui décrit les propriétés magnétiques des supraconducteurs de type II [27].

Dans le cas d'un matériau aux propriétés supraconductrices isotropes, le modèle de Bean considère les hypothèses suivantes :

- L'échantillon de Bean peut être un cylindre de rayon R et de longueur infinie ou une plaquette d'épaisseur négligeable devant sa longueur et sa largeur, placée dans un champ magnétique axial, de telle sorte que les effets du champ démagnétisant soient négligeables.
- On suppose que l'aimantation réversible est négligeable devant l'aimantation irréversible.

- L'ancrage des vortex dans le matériau a pour effet important l'instauration d'un gradient de flux (ou du vecteur champ magnétique H), entre la surface de l'échantillon, source de vortex, et son centre.

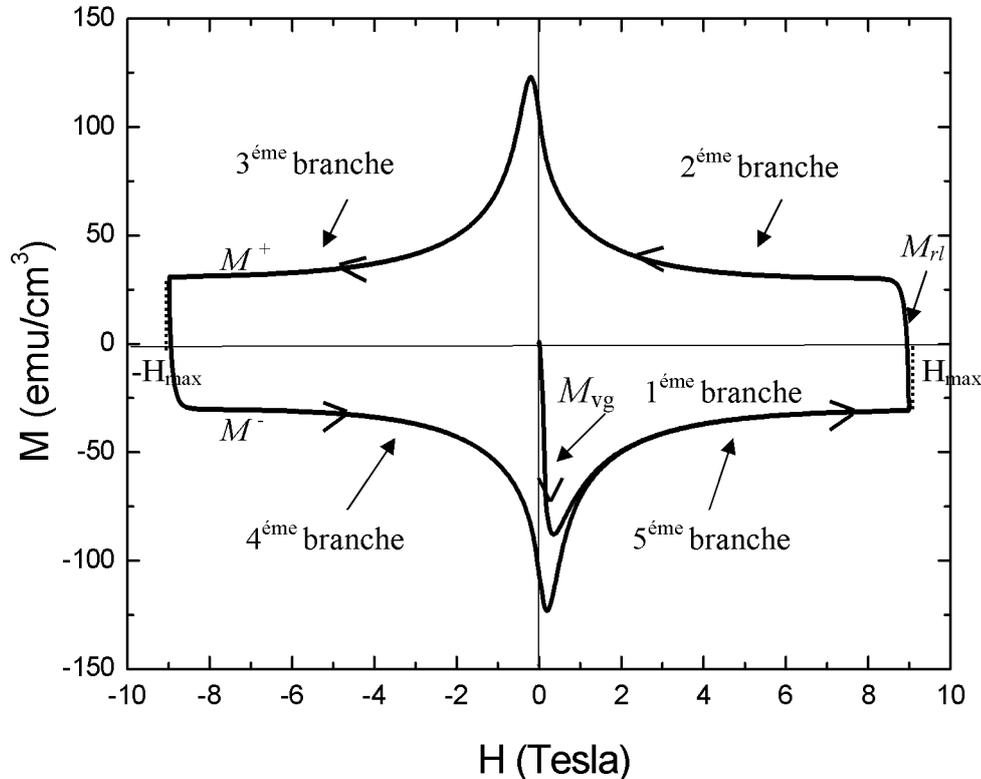


Figure I.9: Les différentes branches d'un cycle d'aimantation $M(H)$ d'un SHTC. M^+ et M^- sont les branches du cycle obtenu respectivement en champ décroissant et en champ croissant.

L'équation de Maxwell-Ampère relie en outre un tel gradient à l'existence d'une densité de courant, exprimée en unité CGS pratiques :

$$\overrightarrow{rot} H = \frac{4\Pi}{10} \vec{J}$$

Le modèle phénoménologique de Bean propose une connexion entre les forces microscopiques de piégeage, le courant critique et le comportement magnétique macroscopique.

L'hypothèse fondamentale est la suivante :

Si on modifie le courant ou le champ vu par l'échantillon, des courants d'écrans sont induits à la surface jusqu'à une valeur maximale de la densité de courant critique J_c . Quand cette valeur est atteinte, la densité de courant critique reste constante et le flux pénètre plus profondément dans l'échantillon où d'autres courants sont induits.

D'après ce qui est énoncé ci-dessus, il existe trois valeurs possibles pour la densité de courant critique : 0, $+J_c$ et $-J_c$. Nous rappelons que J_c est la densité de courant pour laquelle la force de Lorentz est égale à la force d'ancrage d'un vortex. En outre le modèle de Bean suppose que la densité de courant critique est indépendante du champ magnétique.

Pour un échantillon de forme cylindrique, de longueur infinie (le facteur de champ démagnétisant étant ainsi négligé) et placé dans un champ magnétique axial. La densité de courant critique est donnée par :

$$J_c = 30 \frac{M^+ - M^-}{R} \quad (\text{A/cm}^2)$$

M^+ et M^- : sont les branches supérieure et inférieure de l'aimantation sur le cycle.

R : est le rayon du cylindre. (cm)

M : est exprimée en emu/cm³

Dans le cas d'échantillons sous forme de céramiques présentant des inhomogénéités et une anisotropie (cas des SHTC), des modèles de structure granulaire où les grains sont modélisés par des cylindres de façon à éviter les problèmes liés au facteur de champ démagnétisant, sont proposés. D'autres chercheurs présentent une céramique comme des grains supraconducteurs séparées par des jonctions isolantes de type Josephson.

La densité de courant critique J_c peut être estimée aussi à partir des mesures de transport $V(I)$ quand il est possible de réaliser de bons contacts sur l'échantillon. La perte de la supraconductivité se traduit par l'apparition d'une tension aux bornes de celui-ci. Il faut noter ici qu'à cause des valeurs élevées de J_c dans les SHTC (environ 10^5 - 10^6 A/cm²), il est nécessaire de réaliser de petits échantillons et faire des mesures près de T_c pour pouvoir voir la transition (limitation des sources de courant).

I-2 Les supraconducteurs à haute température critique

La structure des oxydes supraconducteurs fait partie de celles des pérovskites. Le nom "pérovskite" est donné à une famille de structures dont la classe générique est représentée par SrTiO_3 . Pour ce type de structure un atome de cuivre est au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Le nombre d'atomes d'oxygène entourant le cuivre peut varier de 4 à 6 suivant le nombre de plans CuO_2 et la position du plan CuO_2 dans la structure. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et donnant lieu à une symétrie tétragonale. Beaucoup de cuprates, tels que l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ou Y123 et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ou Bi2212, possèdent une légère distorsion orthorhombique [27-28]. L'essentiel

de la physique se passe dans les plans CuO_2 , mais des paramètres comme la nature des cations des plans réservoirs [29] ainsi que le nombre de plans CuO_2 par maille ont une influence sur la température critique (tableau I.1) .

Tableau I. 1: Températures critiques de quelques oxydes à haute T_c [30].

<i>Cuprates</i>	<i>Plans CuO_2</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>Abréviation</i>
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	1	38	LSCO
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	1	24	NCCO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	2	93	YBCO
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	1	9-20	Bi-2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	85-92	Bi-2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	110	Bi-2223
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	1	95	Tl-2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	105	Tl-2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	125	Tl-2223
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	3	128	Tl-1224
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	1	98	Hg-1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	128	Hg-1211
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	135	Hg-1223

I-3 Diagramme de phase

Le changement complexe des propriétés électroniques des cuprates est décrit par leur diagramme de phase (T , dopage). En variant le dopage en porteurs, les propriétés électroniques varient d'une région antiferromagnétique à un liquide de Fermi en passant par la région supraconductrice. La figure I.10 présente le diagramme générique pour différentes familles de cuprates. En l'absence de dopage, les ions Cu^{2+} et O^{2-} sont respectivement dans les configurations électroniques $[\text{Ar}] 3\text{S}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^9$ et $[\text{He}] 2\text{S}^2 2\text{p}^6$ et chaque atome Cu porte un spin $S=1/2$ non apparié [29]. On s'attend aussi, avec un porteur par Cu, à ce que les plans CuO_2 soient métalliques [30]. Or ils sont isolants et un ordre antiferromagnétique s'établit à basse température. Ce caractère isolant dit de Mott, imprévisible dans une théorie de bandes d'électrons sans interaction, est dû à de fortes corrélations électroniques. En dessous de la

température de pseudo-gap T^* , il y a suppression des excitations électroniques de basse énergie. Entre l'état antiferromagnétique et la région supraconductrice, il y a ségrégation de spins et de trous dans la région stripes.

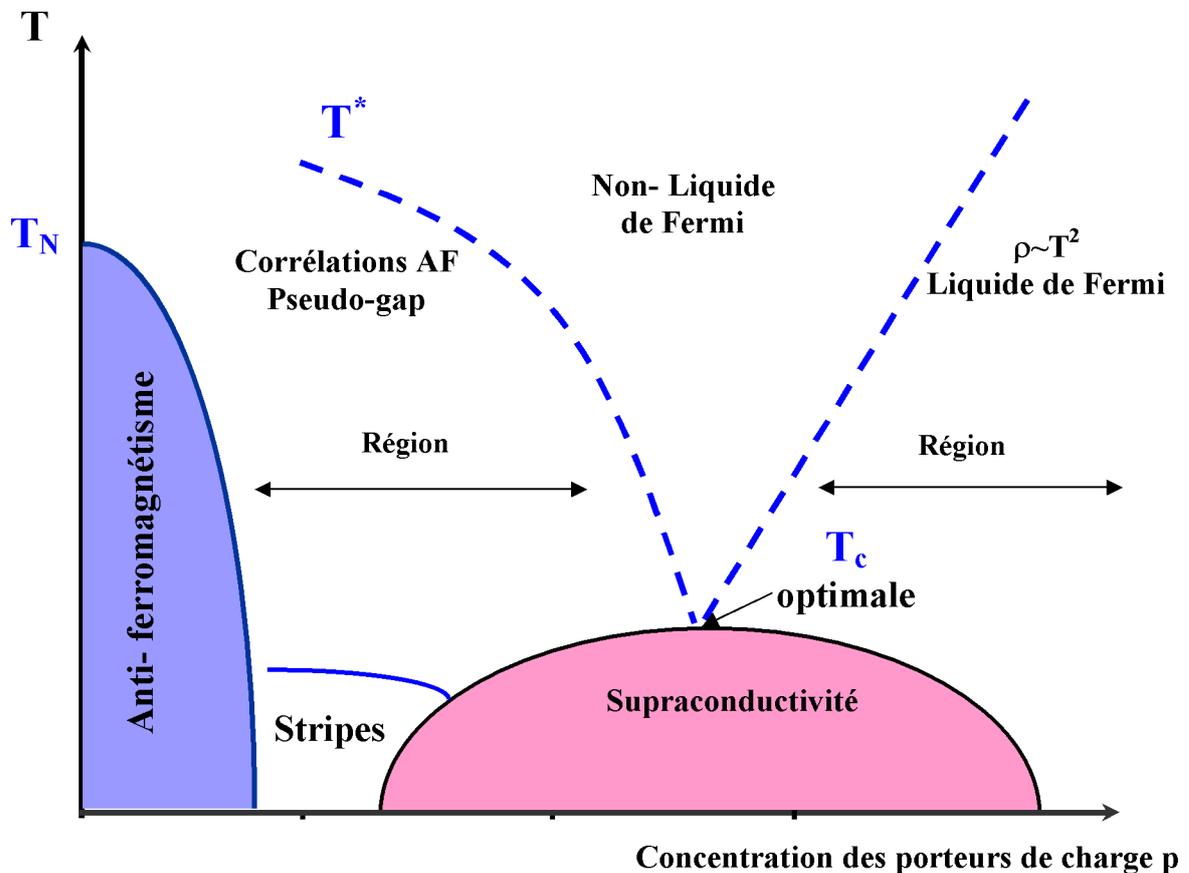


Figure I.10: Diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2

Lorsque le dopage augmente, l'antiferromagnétisme est progressivement détruit et les cuprates deviennent supraconducteurs. La destruction de l'ordre antiferromagnétique par l'ajout de quelques trous a fait l'objet de nombreux travaux théoriques mais n'est pas très comprise actuellement. Dans la zone supraconductrice on distingue deux régions : tout d'abord, le régime dit sous dopé où la température critique T_c augmente quand le dopage augmente, puis le régime sur dopé où T_c diminue quand le dopage augmente. Le dopage pour lequel la température critique est maximale, appelé dopage optimum, vaut environ 0.15. Jusqu'à présent, le mécanisme à l'origine de cette supraconductivité n'est pas établi. La dépendance de T_c avec le dopage du régime sous dopé à celui sur dopé reste également à comprendre.

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

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

Un élément de substitution peut représenter un défaut chargé, lorsque sa valence est différente de celle de l'élément qu'il remplace (substitution non isovalente) induisant ainsi un dopage en électrons ou trous. Si l'on change des cations Re^b en Re^{b-1} ou si l'on ajoute un oxygène O^{2-} dans la structure, les porteurs injectés dans la structure sont des trous. On parle alors de cuprates dopés aux trous (cuprates de type-p) et si on change des cations Re^b en Re^{b+1} , les porteurs supplémentaires dans la structure sont des électrons. On parle alors de cuprates dopés aux électrons (cuprates de type-n) [31]. Un élément de substitution peut représenter aussi un défaut neutre, si le substituant a la même valence (substitution isovalente) que celle de l'élément qu'il remplace. Même dans ce dernier cas, le dopage varie suite à la perturbation apporté par l'élément de substitution par la différence soit de rayon ionique, soit de spin.

I-3.1 Région antiferromagnétique

La transition antiferromagnétique dans les cuprates sans dopage a tout d'abord été observée par des mesures de susceptibilité macroscopique avec une température de Néel T_N de 240K dans le composé La_2CuO_4 . Pour LSCO, environ 2% de trous injectés dans les plans CuO_2 suffisent à réduire la température de Néel à zéro. A haute température, les cuprates sont des isolants avec à 300K une résistivité d'environ 5 m Ω .cm suivant la direction des plans CuO_2 . En dessous de T_N , les spins électroniques portés par les Cu, orientés parallèlement aux plans, ont un ordre antiferromagnétique Cet ordre magnétique a été mis en évidence par des mesures locales de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) [32] et de résonance de spin de muons (μSr)[33] puis confirmé par des expériences de diffusion de neutrons par l'observation d'un pic de Bragg au vecteur d'onde antiferromagnétique [34].

Théoriquement, un ordre antiferromagnétique ne peut s'établir dans une structure à deux dimensions qu'à une température nulle. C'est le couplage J (couplage d'échange entre spins premiers voisins) entre les plans CuO_2 , environ deux ordres de grandeur plus faible que le

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

Les propriétés magnétiques des cuprates proviennent des électrons d des atomes de cuivre des plans CuO_2 . Comme dit plus haut, dans les plans CuO_2 l'ion cuivre de valence +2 possède un spin $\frac{1}{2}$ dans l'orbital d. 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 un même site. Les corrélations sont donc très fortes. Pour décrire les propriétés électroniques des plans CuO_2 , des considérations énergétiques montrent qu'il suffit de prendre en compte les orbitales de plus haute énergie pour le Cu et l'O. Dans le cas de Cu, cette orbite est la $3d_{x^2-y^2}$ car le champ cristallin et la distorsion orthorhombique de la maille ont levé la dégénérescence entre les différentes orbitales 3d. Pour l'oxygène, l'orbitale de plus haute énergie est l'orbitales $2p_x$ (ou $2p_y$) notée $2p_\sigma$ et son énergie est proche de celle de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre. Ceci, ajouté au recouvrement géométrique important entre les deux orbitales, mène à une hybridation de ces deux bandes. Les trous se déplaçant dans les plans CuO_2 peuvent être décrits par un Hamiltonien de Hubbard à deux dimensions et à trois bandes [35]. La figure I.11 résume schématiquement les structures de bandes des plans CuO_2 en absence et en présence d'interactions électroniques. Cette figure permet de comprendre l'apparition du pseudo gap.

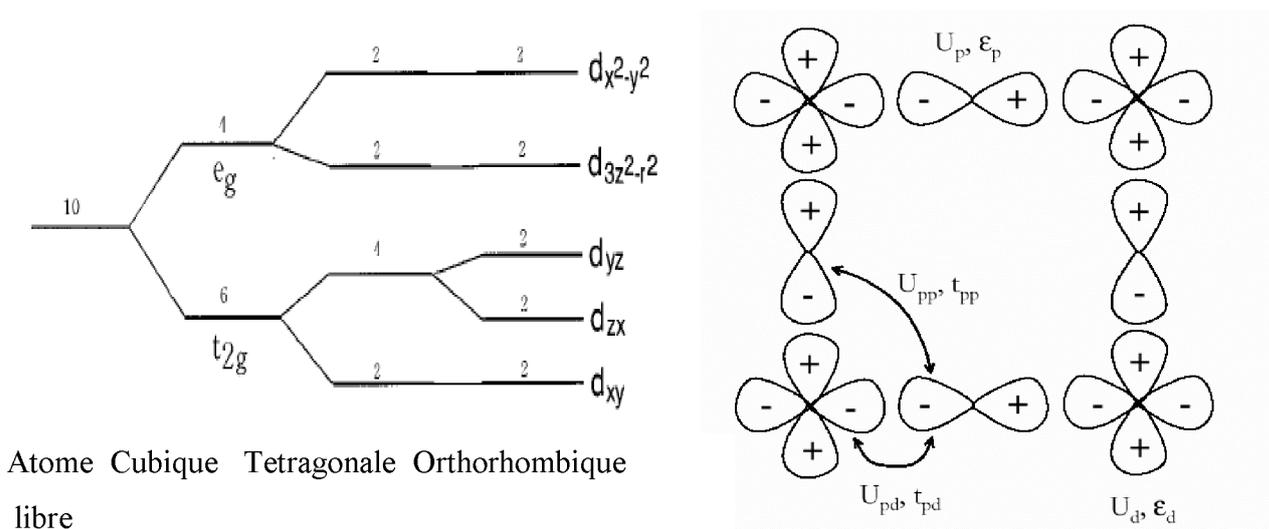


Figure I.11: A gauche représentation de la levée de dégénérescence des orbitales 3d du Cu due au champ cristallin, à droite schéma des orbitales pertinentes pour la description des propriétés électroniques des plans CuO_2 avec les différents paramètres utilisés.

I-3.2 Région supraconductrice

Tout comme dans les supraconducteurs classiques, dans les cuprates supraconducteurs en dessous de T_c , les électrons sont appariés et forment des paires de Cooper [36]. L'existence, dans ces composés, des paires de Cooper a été montrée dès les premiers temps par plusieurs expériences. La transition supraconductrice s'accompagne donc de la formation d'états liés constitués de deux électrons. Dans la théorie BCS initiale, la symétrie de la fonction d'onde est celle d'une orbitale s (isotrope) et son spin total est nul. Par contre, dans les cuprates, la symétrie de la fonction d'onde des paires de Cooper est anisotrope : c'est celle d'une orbitale d . Cette symétrie inhabituelle, observée pour la première fois dans les cuprates, a été mise en évidence par la dépendance linéaire en température de la longueur de pénétration λ dans des composés très purs, ainsi que par des mesures RMN du Cu montrant un spin total de l'état lié également nul. L'anisotropie structurale des cuprates se traduit par des fortes différences, entre les plans ab et l'axe c , des masses effectives des porteurs de charge, des longueurs de pénétration du champ magnétique et des longueurs de cohérence [37]. A ceci s'ajoute le fait que les cuprates, contrairement aux supraconducteurs conventionnels, ont des longueurs de cohérence extrêmement courtes : beaucoup plus courtes que la longueur de pénétration magnétique. Du fait de cette faible longueur de cohérence supraconductrice, les cuprates sont des supraconducteurs dits de type II. L'état de ces supraconducteurs en fonction du champ magnétique appliqué a été décrit plus haut. Le réseau de vortex est un état stable à basse température, mais lorsque la température augmente, les fluctuations thermiques des positions des vortex deviennent de plus en plus importantes. Le réseau de vortex subit alors une transition du 1er ordre vers un état liquide. La température de cette transition dépend du champ appliqué. En dessous de cette température, il a été montré qu'il y avait une zone intermédiaire de coexistence à la fois de réseaux de vortex solides et liquides. Une autre propriété de la supraconductivité des cuprates apparaît dans le caractère bi dimensionnalité des plans CuO_2 . Les échelles de longueur caractéristiques λ et ξ sont par conséquent très anisotropes entre les directions parallèle ou perpendiculaire aux plans CuO_2 . Cette anisotropie dépend des familles de cuprates. Elle implique entre autres une géométrie du réseau de vortex qui dépend fortement de la direction du champ appliqué. Dans le cas extrême de Bi2212 , le cuprate le plus anisotrope, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux plans, les vortex ressemblent à des crêpes situées dans les plans. Pour un champ appliqué à 45° de cette direction, il y a un mélange des vortex en forme de crêpes et ceux en forme de cylindres. Enfin, la formation de l'état supraconducteur s'accompagne de l'apparition d'un mode résonant de fluctuations antiferromagnétiques, observé grâce à la diffraction des neutrons, qui existe

exclusivement en dessous de T_c . Depuis sa découverte, cette excitation magnétique collective a été largement étudiée. Au dopage optimal, l'énergie de ce mode vaut environ 41 meV dans les YBCO et varie légèrement suivant la famille de cuprates (43 meV dans Bi2201 et 47 meV dans Tl2201). Ce mode de résonance a été observé dans tous les cuprates étudiés en diffraction des neutrons, aussi bien dans les monocouches (un plan CuO_2 par maille) que dans les bicouches. L'énergie de ce pic diminue alors que sa largeur augmente quand le dopage diminue dans le régime sous dopé. Dans le régime sur dopé, la T_c diminue jusqu'à disparition complète de la supraconductivité. Ce résultat est la conséquence de l'augmentation de la densité d'états qui entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers un état métallique en diminuant l'énergie de condensation.

I-4 Structure cristallographique du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La structure cristallographique de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est du type pérovskite ABO_3 . Sa maille élémentaire est formée de trois mailles pérovskites. La présence des plans CuO_2 (clef de voûte de la supraconductivité dans les oxydes) est caractéristique de cette structure. Comme la plupart des oxydes supraconducteurs, le composé YBCO possède une structure très anisotrope et il existe sous deux formes cristallines bien distinctes: l'une est de structure orthorhombique de groupe d'espace (Pmmm) avec $a=3.8227 \text{ \AA}$, $b=3.8872 \text{ \AA}$, $c=11.6802 \text{ \AA}$ (figure.12a) [38]; l'autre est de structure quadratique (tétragonal) de groupe d'espace (P4/mmm) avec $a=3.857 \text{ \AA}$ et $c=11.819 \text{ \AA}$ (figure.12b). L'existence de ces structures est régie par la concentration en oxygène qui contrôle la quantité de lacunes. Le passage d'une structure à l'autre se produit lorsque la déficience en oxygène est de $\delta = 0.6$.

La maille du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ peut être schématiquement décrite par une séquence de couches successives perpendiculaires à l'axe c (Figure I.12) :

- Une couche CuO qui présente deux lacunes d'oxygène par rapport à la structure pérovskite normalement oxygénée.
- Une couche BaO .
- Une couche CuO_2 dans laquelle le cuivre $\text{Cu}(2)$ est entouré de cinq ions d'oxygène, c'est le plan supraconducteur.
- Une couche d'yttrium totalement lacunaire en oxygène.

Le reste de la structure est symétrique par rapport au plan d'yttrium [39]. Une telle structure lamellaire se traduit évidemment par une forte anisotropie des propriétés de ces matériaux (voir

tableau. I.2), en particulier, les paramètres supraconducteurs (J_c , $H_c \dots$) dont la valeur dépend de l'orientation par rapport aux axes cristallins.

Tableau I.2: Les propriétés dans et hors des plans (ab) d'YBCO

	YBa₂Cu₃O_{7-δ}
λ_{ab} (Å)	1000- 1400
λ_c (Å)	5000- 8000
ζ_{ab} (Å)	16- 24
ζ_c (Å)	3-7

Les propriétés d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} sont très sensibles à leur teneur en oxygène. Lorsque la concentration en oxygène est inférieure à 6.4, il ne présente plus de supraconductivité quelque soit la température (figure I.13). Lorsque elle est égale à 6 ($\delta= 1$), la structure cristalline est tétragonale, les axes a et b sont égaux et l'axe c est beaucoup plus grand. En augmentant graduellement la concentration d'oxygène, une différence de longueur apparaît entre les axes a et b est s'accroît. La structure cristalline se transforme progressivement en une phase orthorhombique qui est la phase cristalline pour laquelle YBCO est supraconducteur (figure I.14).

Dans les cuprates la supraconductivité est due aux trous dans les plans CuO₂. Ces derniers ont un caractère de prévalence O_{2p}. Le taux moyen d'occupation des sites d'oxygène dans les chaînes CuO contrôle la densité de ces trous dans les plans CuO₂. Leur distribution entre les chaînes et les plans est stabilisé électrostatiquement par les déplacements à l'intérieur des couches BaO et leur densité (dans les plans CuO₂) détermine la T_c.

En particulier la variation de la T_c en fonction de la densité des porteurs de charge p suit une loi approximativement parabolique [40, 41] :

$$T_c = T_{c,max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2]$$

Où p est la fraction des trous par atome de Cu dans les plans CuO₂

$T_{c,max}$ est le maximum de la valeur de T_c pour des composés particuliers (ex: $T_{c,max} = 92$ K pour YBa₂Cu₃O_{6+x})

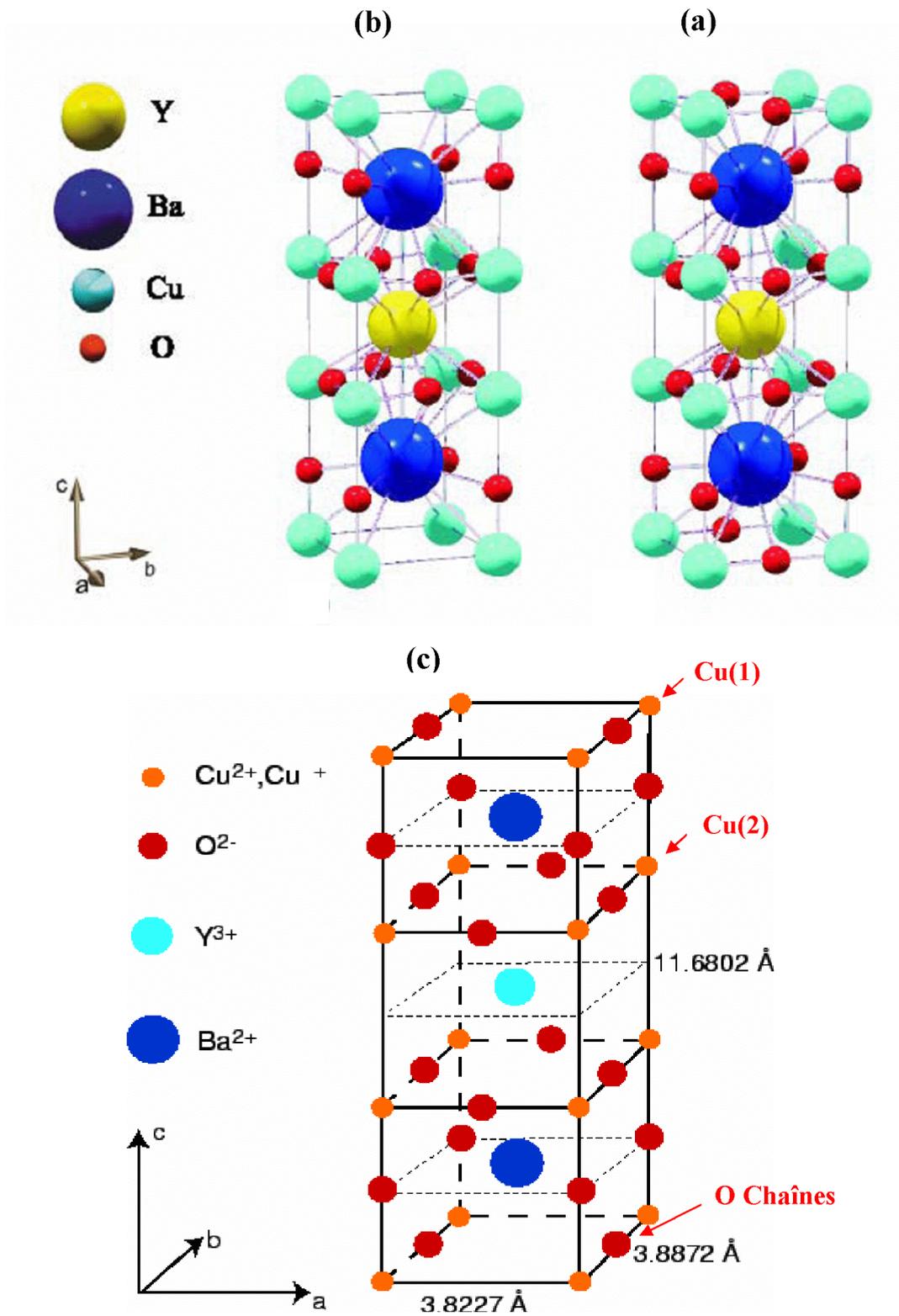


Figure I.12 : Maille élémentaire et structure du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour (a) $\delta = 0$, (b) $\delta = 1$ et (c) les différentes sites de cuivre.

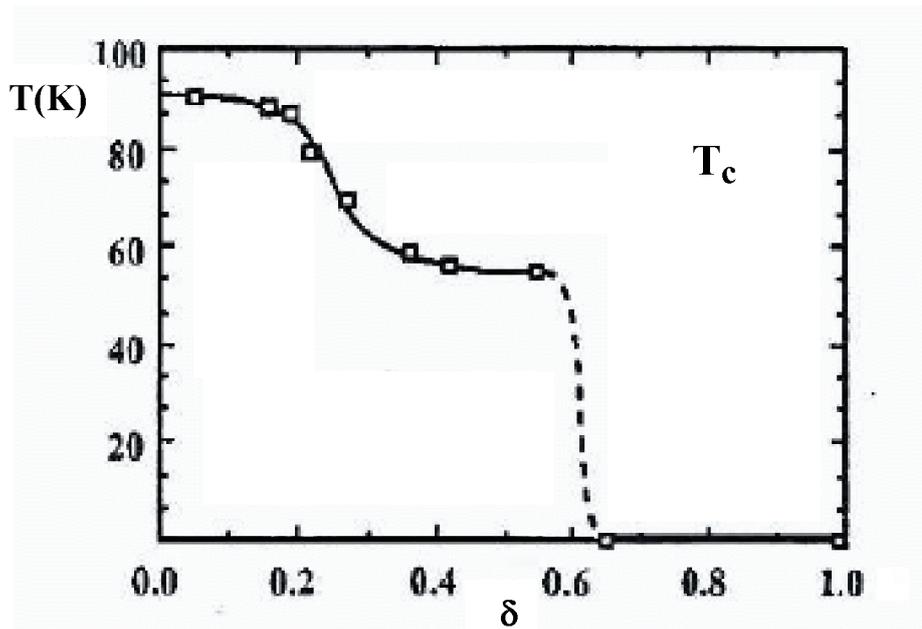


Figure I.13 : L'effet de la déficience en oxygène sur la T_c du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [42].

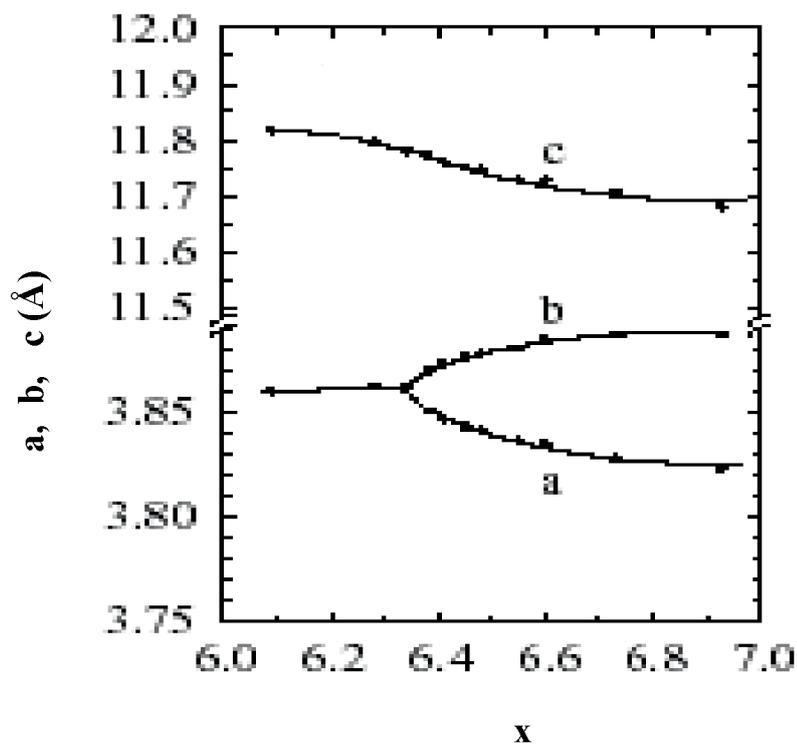


Figure I.14: L'effet de la déficience en oxygène sur les paramètres de maille du composé $YBa_2Cu_3O_x$ [43].

❖ **Les types de site cuivre**

Une caractéristique commune à toutes les familles de cuprates est la présence de plans CuO_2 dans lesquels se déroulent la plupart des propriétés électroniques. La maille a une structure pérovskite, en général tétragonale, avec dans certains composés une légère distorsion orthorhombique. La figure.12c montre les deux types de sites existant dans la famille de l'YBCO [44] :

Les atomes de cuivre sont donc présents en deux sites cristallographiques de la maille:

- Le site des chaînes appelé Cu(1) entouré de quatre atomes d'oxygène(O) au maximum,
- Le site des plans CuO_2 appelé Cu(2) entouré de demi-octaèdre d'atomes O.

Parler de plans CuO_2 est justifié car les Cu des plans présentent une hybridation plus importante avec les O des plans (qui sont plus proches 1.9Å) qu'avec les O de la couche BaO (à 2.4Å). La grande diversité de structure des cuprates a permis d'étudier notamment le rôle du nombre de plans par maille. D'autres cuprates présentent deux plans par maille comme YBCO ou plus, c'est le cas de HBCO ($n=2$), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (de même pour Bi) alors que les cuprates LSCO ne sont constitués que d'un plan par maille. Bien que dans les familles Tl et Bi, la température critique augmente avec n, le nombre de plans CuO_2 par maille, l'essentiel des propriétés physiques des cuprates sont caractéristiques d'un seul plan. Cette structure bidimensionnelle entraîne des propriétés électroniques fortement anisotropes. Par exemple, la résistivité mesurée dans les plans CuO_2 est 10^2 à 10^5 fois plus faible (suivant les familles de cuprates) que celle mesurée dans la direction perpendiculaire aux plans [44].

On peut citer quelques propriétés des plans Cu_2O comme suit [45] :

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

I-4.1 L'effet des substitutions dans les cuprates :

Substituer des atomes d'un cristal par des atomes étrangers de façon contrôlée est un outil beaucoup utilisé en physique des solides pour sonder les propriétés électroniques du composé pur. Une impureté est un atome étranger de charge et/ou de spin différent de ceux des atomes de la matrice ou bien une lacune dans le cristal. Le dopage chimique avec les différents ions ayant différents états de valence et structures électroniques intrinsèques permet une étude importante de la balance de la concentration des porteurs de charge et des caractéristiques magnétiques des plans CuO_2 sur la variation de la T_c . L'augmentation de la résistivité résiduelle, la suppression de la T_c , la dépendance de la température à la profondeur de la pénétration, la densité d'état électronique sont juste quelques phénomènes étudiés à travers la substitution des impuretés. Notons aussi qu'une impureté introduite peut modifier la structure cristalline et générer des micro-défauts (exemple : plans de macles) qui peuvent être des centres effectifs d'ancrage des vortex et par conséquence effectifs pour l'augmentation de la densité de courant critique J_c

I-4.2 L'effet des substitutions sur la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La substitution et le dopage peuvent se réaliser sur les différents sites des cations du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

- Les métaux de transition ont été fréquemment utilisés pour améliorer les caractéristiques de l'YBCO, et bien que leur substitution dans les sites Cu ait des effets négatifs sur la supraconductivité, beaucoup de chercheurs [46] ont étudié l'effet du dopage par un grand nombre des métaux de transition. Pour les éléments ; Zr, Ta, Ti et Pr les propriétés supraconductrices d'YBCO ne sont pas beaucoup affectées, puisque il n'y a pas d'incorporation du dopant dans la maille, mais pour les éléments tels que Nb, Ni, Fe, Co, Pd, Ru, la T_c est fortement réduite en raison de l'incorporation du dopant dans la maille. Pour le Magnésium, Il a été relevé que la limite de solubilité de cet élément dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_7$ est de $x \approx 4\%$ [47]. Mais bien que cette valeur est plus basse chez certains auteurs [48, 49], elle est plus grande et peut atteindre 20% pour d'autres [50], la structure est orthorhombique. La T_c diminue de 10 à 12K% at de Mg [47,51] effet similaire a celui observé pour le Zinc dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x)\text{O}_7$ [52,53]. Le dopage par Mg change la densité de porteurs de charges dans les plans CuO_2 qui se traduit par l'ouverture du pseudo gap dans l'état normal. La magnitude de ce pseudo gap augmente en fonction de la teneur en Mg [54]. De nombreuses références bibliographiques font état de la préférence du Mg à occuper le site Cu(2) [47, 48, 49,51].

- La substitution du Lanthane dans le site Ba ($\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$) conduit à une diminution très rapide de la T_C . La supraconductivité disparaît dans le composé pour une teneur $x \geq 0.04$ de La [55,56]. Cet effet est attribué, soit à la compensation de charge par l'électron donné au Lanthane (par la réduction de la valence de Cu), soit par l'augmentation de la teneur en oxygène [57].
- La substitution partielle de Y^{+3} par Ca^{+2} change la concentration des porteurs de charge et influe sur le transfert de charges des chaînes CuO vers les couches conductrices CuO_2 . Ca est capable de raviver la supraconductivité des composés désoxygénés tandis que la structure reste tétragonale [58]. Toutefois, dans les composés entièrement oxygénés ($y=6.93$), Ca diminue la température critique de transition [59-60]. Cette diminution de T_c est accompagnée d'une diminution de la stœchiométrie $y = (7-\delta)$ de l'oxygène. L'analyse par DRX révèle que la substitution ne conduit pas à des changements de la symétrie structurale [60-61], mais une diminution de l'orthorhombicité du système avec l'augmentation du taux de dopage en Ca est observée. Le dopage par Ca décroît ou croît la concentration des trous en comparaison aux composés vierges. La réduction de la charge dans les sites Y due au dopage par Ca est partialement balancée par la perte en oxygène [59, 62, 62,64].

CHAPITRE II
ECHANTILLONS ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à l'étude des procédures et techniques d'élaboration des échantillons massifs de type YBaCuO pur et dopés au Calcium et/ou substitués en Magnésium ainsi qu'aux principales techniques expérimentales employées pour leur caractérisation. Tous les échantillons étudiés dans ce travail ont été élaborés par réaction à l'état solide et ont tous subi le même cycle de traitement thermique.

II- 1 Elaboration des échantillons

II-1.1 Introduction

De plus en plus, l'évolution de la technologie ou la recherche de composants avec des caractéristiques de plus en plus pointues ont suscité la mise au point de modes de préparation spécifiques par diverses voies, permettant un meilleur contrôle de la granulométrie et de la morphologie des poudres ainsi que de la pureté et du dopage. La réaction à l'état solide utilisée pour la synthèse de nos échantillons est de loin la plus utilisée pour la synthèse des supraconducteurs céramiques, même si les autres techniques ont été largement développées. Elle consiste à mélanger des poudres d'oxydes (ou tout autre sel, nitrate, carbonate, hydroxydes ...) des cations constitutifs de la céramique et à les faire réagir par traitement thermique, éventuellement en plusieurs étapes, avec des broyages intermédiaires. Cette méthode présente l'avantage de la simplicité et permet, moyennant quelques précautions élémentaires, un bon contrôle de la stœchiométrie des cations

II-1.2 Diagramme de phases

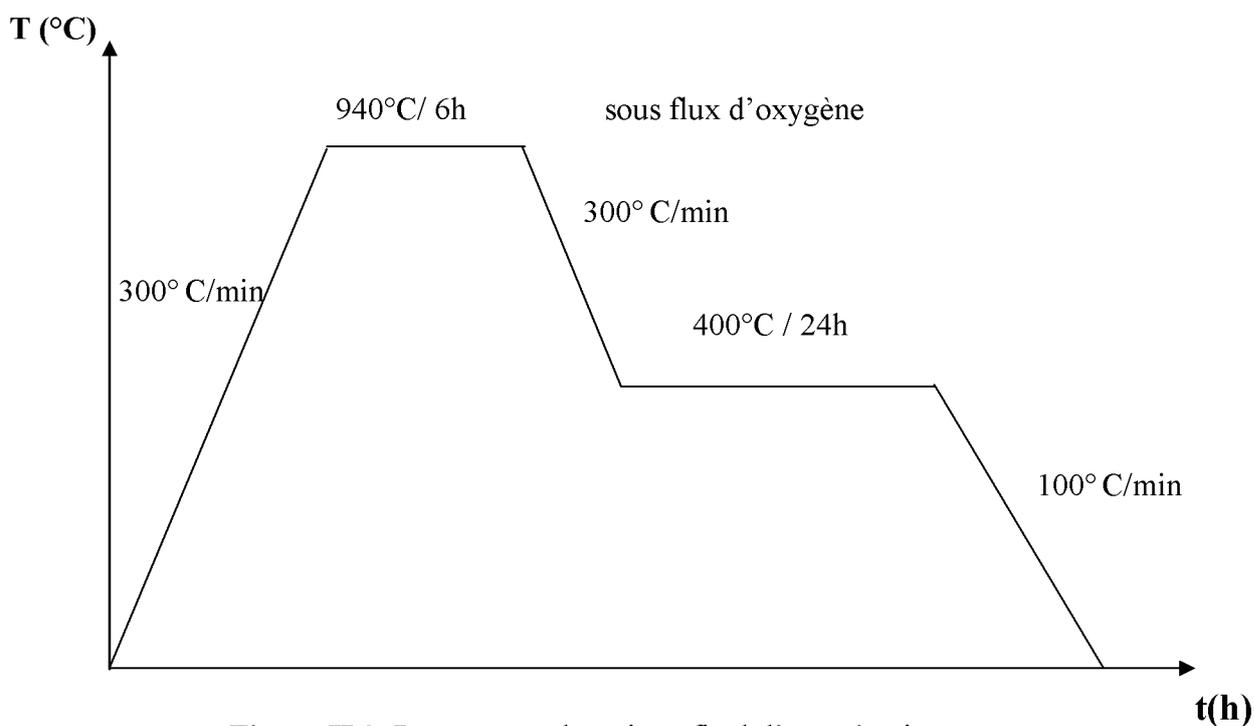
L'utilisation des oxydes supraconducteurs à l'état massif est subordonnée à l'élaboration de céramiques denses, chimiquement homogènes et en particulier à l'obtention de joints de grains exempts de phases inter-granulaires non supraconductrices. Cette contrainte est particulièrement critique en raison de la faible longueur de cohérence caractérisant ce matériau [65,66]. L'élimination des phases secondaires nécessite de maîtriser deux étapes importantes de l'élaboration des céramiques :

- la synthèse de poudres très homogènes en composition et aptes au frittage ;
- le frittage de ces poudres dans des conditions évitant le développement d'hétérogénéités chimiques.

Le frittage des poudres d'YBaCuO est contrôlé par l'apparition d'une phase liquide vers 910-940 °C [67,68], qui est à l'origine de phases secondaires intergranulaires. La constitution du diagramme de phases joue un rôle déterminant pour prévoir les effets du frittage sur

II-1.3 Composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopés avec du Mg et / ou Ca :

Notre préparation des trois séries de composés consiste, dans une première étape, à mélanger les produits de départ : Les oxydes Y_2O_3 , CuO et MgO , les carbonates BaCO_3 et CaCO_3 , après avoir pesé chacun d'eux, avec une erreur sur la masse de $\pm 0.0001\text{g}$, dans des proportions basées sur une réaction chimique donnant des compositions $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour des valeurs de $0 \leq x \leq 0.2$ et /ou $0 \leq y \leq 0.05$. Le mélange stœchiométrique est broyé dans un mortier en agate jusqu'à ce qu'il devienne homogène. La poudre ainsi obtenue est comprimée sous une pression de 5 tonnes à la température ambiante pour réaliser des pastilles de 13 mm de diamètres et 1~2 mm d'épaisseurs. Ensuite, les pastilles sont calcinées à une température de 750 et à 900°C pendant 5 heures. Après un bon broyage, les nouvelles pastilles réalisées sont ensuite frittées à 915 °C, puis à 930 °C et finalement à 940 °C sous air pendant 24 heures (avec un broyage intermédiaire et un pastillage après chaque traitement thermique). Ces traitements thermiques avec la température augmentée légèrement à chaque fois (15°C puis 10°C) permettent de s'assurer que le Ca substitue effectivement sur le site Y au lieu de Ba. Les échantillons sont ensuite traités sous flux d'oxygène de pression égale à 1.5 bar dans un four tubulaire pendant 6 heures à 940°C, ensuite refroidis rapidement à 400°C, maintenus à cette température pendant 24 h et finalement lentement refroidis jusqu'à température ambiante (figure II.2). Les différentes étapes d'élaboration et de traitements sont résumées dans la figure II.3.



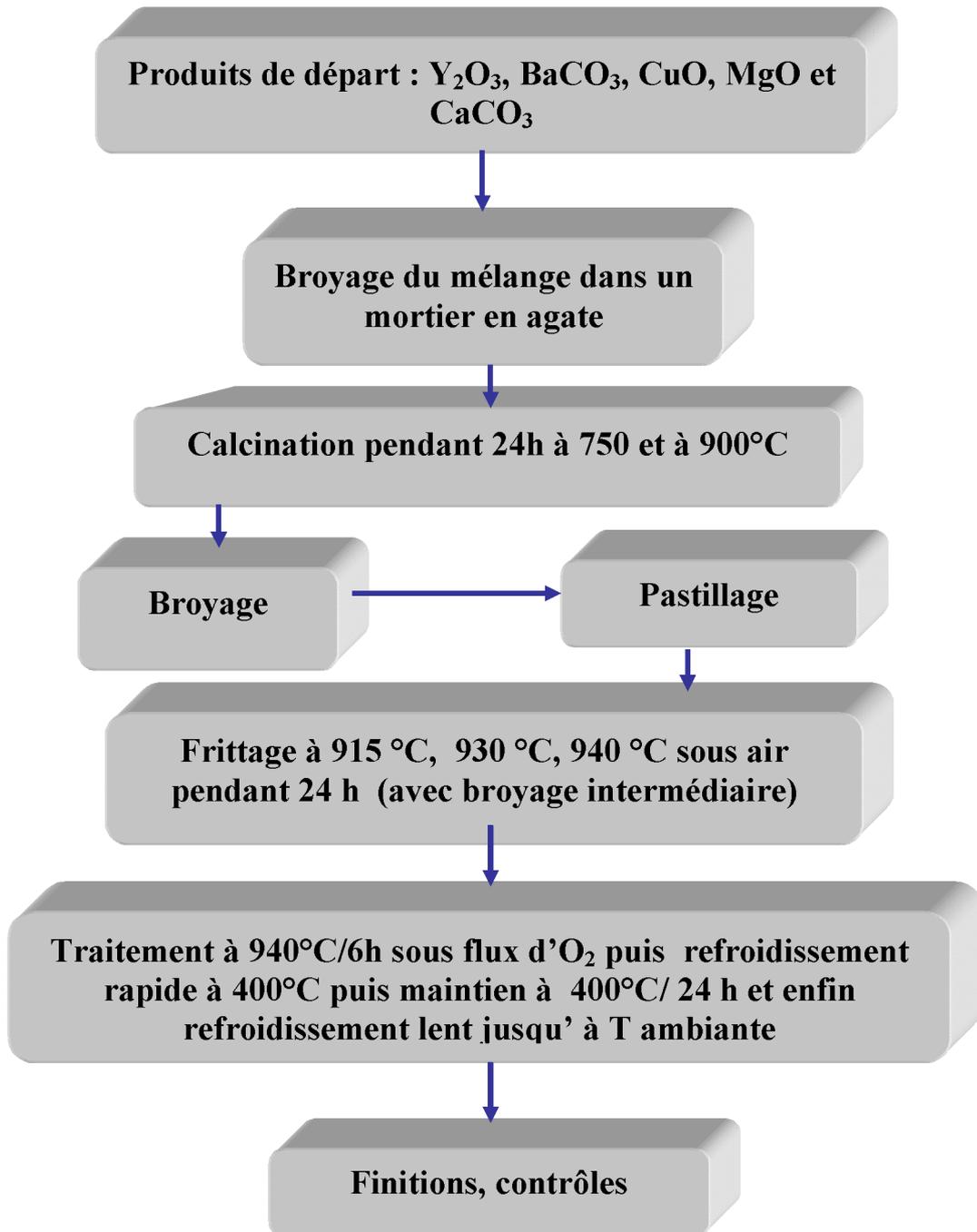


Figure II.3: Etapes de synthèse de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ dopé au Calcium et/ou substitué en Magnésium par voie solide.

II-2 Techniques expérimentales de caractérisation

II-2.1 La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour analyser et caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces. Un matériau cristallisé est composé de mailles élémentaires plus ou moins organisées dans celui-ci. Si plusieurs d'entre-elles sont orientées suivant la même direction, elles vont alors former des plans. L'empilement des mailles les unes sur les autres permet ainsi la formation de familles de plans (figure II.4).

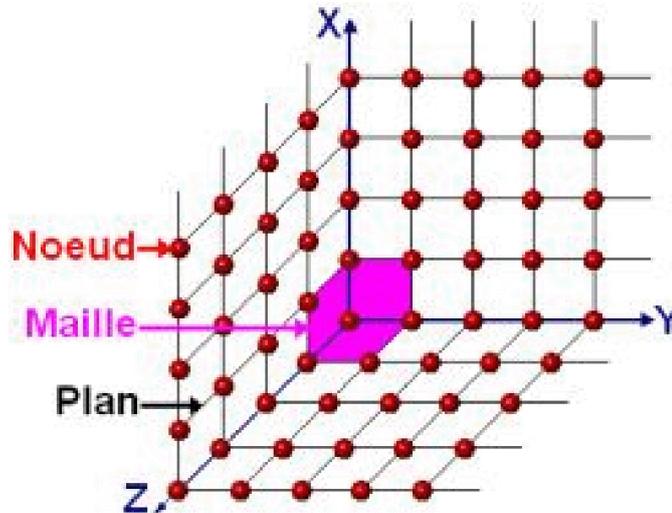


Figure II.4: Représentation de l'organisation d'un matériau idéal

Irradiés par le rayonnement X, les plans vont diffracter. C'est-à-dire qu'ils vont changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [75] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Où d : est la distance inter réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l),

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté et n nombre entier.

Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (1) et la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ . Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi (1) (figure II.5). Le résultat est représenté sous la forme d'un spectre (diagramme de diffraction) où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

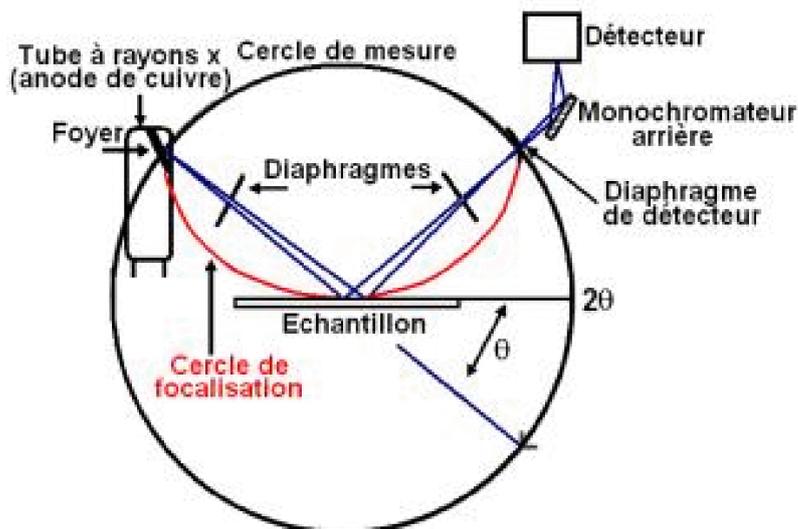


Figure II.5: Schéma du principe du montage Bragg

Un matériau polycristallin à plusieurs familles de plans parallèles à sa surface ce qui est caractéristique d'un désordre dans l'arrangement des mailles entre-elles. Chacune des familles de plans parallèles diffracte à un angle θ donné et est donc détectée par le montage. En comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches JCPDF de référence, il est possible d'indexer chaque famille de plans.

Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de type Bruker D8-Advance opérant en géométrie de Bragg Brentano. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 20 mA. .
- La radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$ est séparée au moyen d'un monochromateur ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)
- Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 15 à 70° avec un pas de 0.02°.

II-2.2 WOLFRAM MATHEMATICA 6 PROGRAM :

Le logiciel utilisé pour l'affinement de nos spectres de diffraction est un logiciel qui intègre un moteur de calcul symbolique et numérique, des fonctions graphiques de haut niveau et un traitement de texte scientifique. Il fonctionne de la même manière sur plusieurs types de machines et sous plusieurs systèmes. Le logiciel est composé de deux applications qui fonctionnent en symbiose :

- Une application qui assure l'interaction avec l'utilisateur et qui est appelée le << Front-end >>. Cette application permet aussi, en effet, d'éditer la documentation ;
- Une application qui effectue les calculs numériques, symboliques et exécute les requêtes et les programmes de l'utilisateur ; Elle est appelée le << Kernel >>.

L'introduction des indices des plans diffractant $(00l)$, $(h00)$, (hkl) et les positions angulaires 2θ (obtenus à partir de dépouillement du spectre de diffraction X) correspondant à ces trois raies diffractés permet le calcul automatique des paramètres de mailles cristallines a , b , c et leurs erreurs à l'aide des formules de la structure orthorhombique ci-dessous :

- Pour le pic $(00l)$

$$c = \frac{n_1 \cdot 1,54056}{2 \cdot \sin \theta}$$

$$\delta c = \text{Abs} [D[c, \theta] \cdot eR\theta] \quad (\text{D est la dérivé partielle de c par rapport à } \theta, eR \text{ signifie erreur})$$

- Pour le pic $(h00)$

$$a = \frac{n_2 \cdot 1,54056}{2 \cdot \sin \theta}$$

$$\delta a = \text{Abs} [D [a, \theta] \cdot eR\theta]$$

- Pour le pic (hkl)

$$d = \frac{n_3 \cdot 1,54056}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{d est la distance inter- réticulaire})$$

$$\delta d = \text{Abs} [D [d, \theta] \cdot eR\theta]$$

$$b = \sqrt{\frac{k^2}{\frac{1}{d^2} - \frac{h^2}{a^2} - \frac{l^2}{c^2}}}$$

$$\delta b = \text{Abs} [(D[b, d] \cdot eRd) + (D[b, a] \cdot eRb) + (D[b, c] \cdot eRc)]$$

II-2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie optique utilise le rayonnement de la lumière visible pour agrandir les échantillons. Or la résolution d'un microscope dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. C'est pour cette raison que la technique classique de microscopie optique ne permet pas théoriquement l'analyse d'échantillons inférieurs à 0,2 μm . Il est donc nécessaire d'utiliser des rayonnements de longueur d'onde plus petite afin d'analyser le monde submicronique. Avec des faisceaux d'électrons, faciles à obtenir et à contrôler, il est possible d'atteindre les échelles atomiques. L'interaction électrons-matière est multiple et plusieurs phénomènes d'interaction ont lieu, conduisant aux différentes techniques de microscopie électronique. Les différents phénomènes d'interaction électron-atome sont décrits sur la figure II.6. Les électrons peuvent interagir élastiquement avec la matière en traversant les atomes mais leur direction s'en trouve déviée d'un angle 2θ . Ils peuvent aussi entrer en collision avec les électrons des atomes et diffuser inélastiquement en émettant un rayonnement X.

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran. L'information reçue des électrons secondaires rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètre. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon [76]. La figure II.7 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière. Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice alors il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

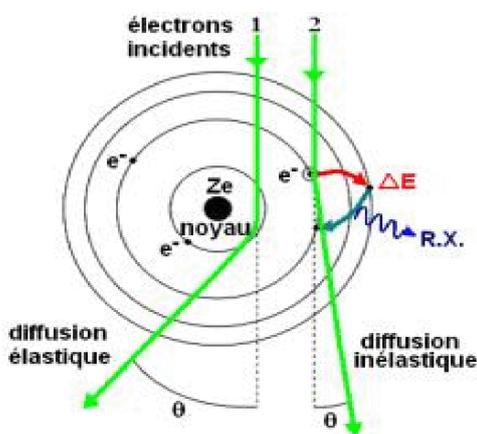


Figure II.6: Interaction électron-atome.

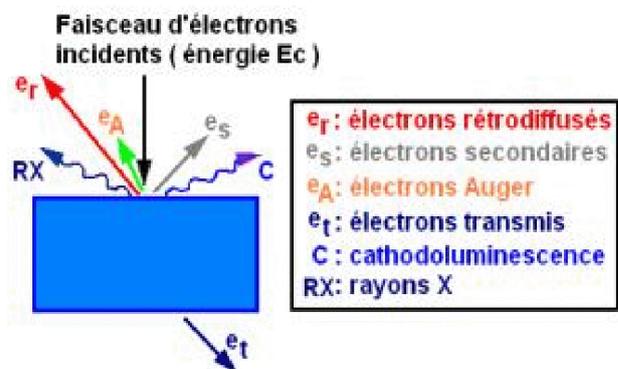


Figure II.7: Interaction électron-matière



Figure II.8: Photographie du MEB du laboratoire Régional « SuperMat » de Salerne en Italie

La microstructure de nos échantillons a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Evo Leo 50 (figure II.8). Les micrographies obtenues ont été faites en électrons secondaires pour des observations concernant la morphologie et la taille des grains. Les photographies prises en électrons rétrodiffusés permettent d'identifier et analyser la présence de différentes phases. Le MEB est couplé d'une sonde de détection en spectroscopie d'énergie : EDS (Energy Dispersive Spectrometry) utilisant l'analyseur INCA Oxford, qui permet de connaître la composition des échantillons. Le principe de cette analyse électronique consiste à bombarder les échantillons avec un faisceau d'électrons énergétique qui permet d'arracher les électrons des couches internes des atomes. Les trous générés par éjection de ces électrons seront comblés par d'autres des couches externes. Le réarrangement électronique des couches est accompagné d'une émission de rayons X caractéristique de chaque atome. L'enregistrement de ce spectre de raies permet de réaliser une identification de tous les atomes présents dans les échantillons. Ces derniers ont subi un polissage à l'aide d'une pâte diamantée de 9 μm jusqu'à 1 μm , afin de calculer avec plus de précision la composition moyenne.

II-2.4 Résistivité électrique

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

Les échantillons ont été découpés sous forme de parallélépipède avec une taille d'environ 10 x 3 x 2 mm³. Ils sont ensuite entourés de quatre contacts en laque d'argent déposés en ligne sur la surface (figure II.9).

On applique un courant I entre les deux contacts aux extrémités et on mesure la tension ΔV entre celles au centre.

Les mesures ont été effectuées en courant continu à l'aide de la technique dite "à quatre points", qui permet de s'affranchir de la résistance des contacts. La différence de potentiel, générée par l'effet de la température sur un contact entre deux conducteurs différents (contact métallique et le supraconducteur), varie avec la température mais ne dépend pas du sens du courant. L'expression pour la tension mesurée est alors :

$$V(I) = V_{\text{réel}}(I) + V_0 \text{ avec } V_{\text{réel}}(I) = -V_{\text{réel}}(-I)$$

Ainsi, en inversant systématiquement le sens du courant, on mesure $V(+I)$ et $V(-I)$ pour en déduire[77]:

$$V_{\text{réel}}(+I) = (V(+I) - V(-I))/2$$

Soit I (1- 5mA) l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section S et V la tension mesurée entre les deux pistes distantes de l , la résistivité électrique est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{l} = R_{\text{échan}} \cdot \frac{S}{l} \quad [\Omega \cdot \text{Cm}]$$

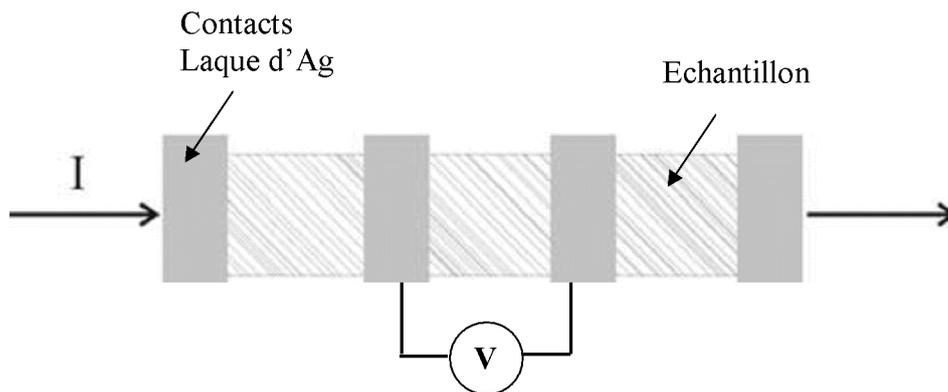


Figure II.9: Représentation schématique des contacts utilisés sur des échantillons céramiques.

II-2.5 Le dispositif V.S.M (magnétomètre à échantillon vibrant) :

Les valeurs d'aimantation des échantillons ont été mesurées en utilisant un appareillage de mesures des propriétés physiques des matériaux (Physical Properties of Materials System (PPMS)) de Quantum Design (figure II.10) travaillant en mode V.S.M. (Vibrating Sample Magnetometer en anglais) au Laboratoire Régional « SuperMat » de Salerne en Italie au sein du groupe de Professeur Sandro Pace. L'appareillage assez lourd et de mise au point délicate est entièrement automatisé. Les mesures ont été faites dans un champ magnétique pouvant atteindre 9T et à des températures allant de 4.2 K (température de l'hélium liquide) jusqu'à environ 150 K (au-dessus de la température maximale de transition des nouveaux supraconducteurs). Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice immergée dans de l'hélium liquide. Le dispositif qui permet cette opération est un cryostat à bain d'hélium liquide avec une garde d'azote liquide. La variation de la température de l'échantillon est faite à l'aide de la circulation du gaz d'hélium chaud dans une enceinte isolée du cryostat, appelée anticryostat. Le dispositif de production des vibrations de l'échantillon, dans le champ magnétique, est formé d'une tête placée en haut du cryostat et d'une canne porte-échantillon. La mesure se fait par l'intermédiaire de bobines "pick-up" placées de part et d'autre de la position de repos de l'échantillon (figure II.11). L'intérêt de cette technique est qu'elle n'est pas destructive et qu'elle permet d'étudier des échantillons massifs. Les échantillons sont montés (figure II.12) de façon à obtenir une orientation du champ magnétique appliquée parallèle à la plus grande dimension pour assurer la plus faible valeur de facteur de champ démagnétisant.

Les mesures présentées ici ont été effectuées sous un champ magnétique continu (DC) de 10 Oe après désaimantation (50 Oe pour les échantillons dopés au Mg). La poudre est refroidie en mode ZFC (Zero Field Cooled), c'est à dire refroidie sans champ puis montée en température après application du champ magnétique.



Figure II.10: Photographie du PPMS : à gauche centrale de mesure, de commande et d'alimentation de la bobine supraconductrice; à droite cryostat avec garde d'azote contenant la bobine supraconductrice pour la production du champ magnétique et l'anticryostat pour le contrôle de la température de l'échantillon.

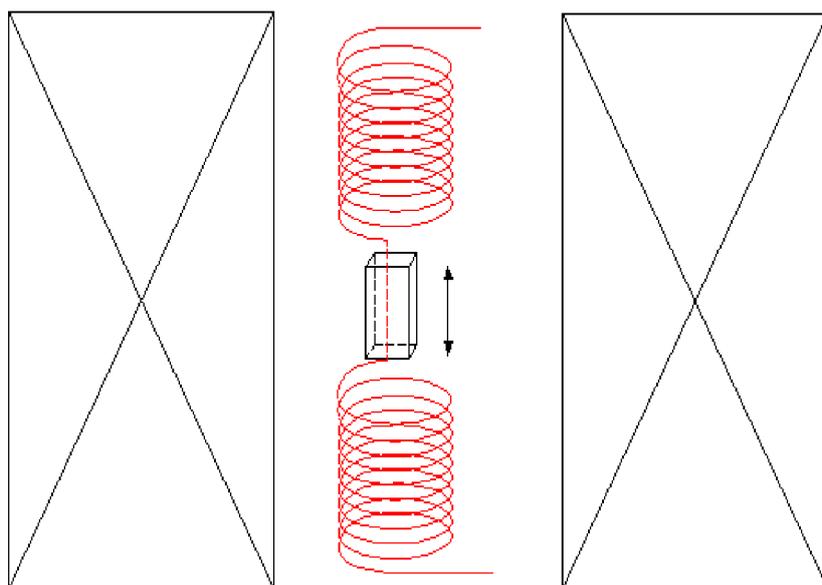


Figure II.11: Schéma de principe de la mesure d'aimantation par échantillon vibrant : les bobines pick-up (en rouge) sont montées en opposition de phase pour éliminer tout champ statique environnant et recueillir un signal induit proportionnel à l'aimantation de l'échantillon.

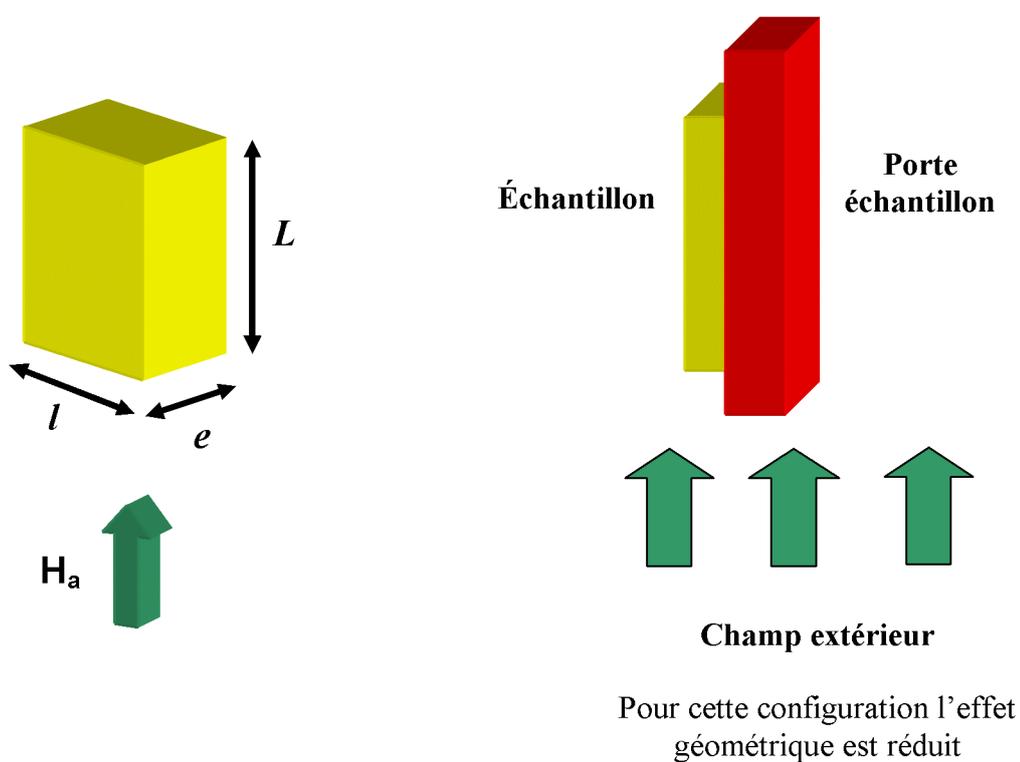


Figure II.12 : Montage de l'échantillon de dimensions ($L \times l \times e$) sur le porte échantillon pour obtenir une direction du champ appliqué donnant le plus faible facteur de champ démagnétisant (direction de la plus grande dimension de l'échantillon L).

CHAPITRE III

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation et d'analyse avec les discussions des propriétés physiques qui peuvent en être déduites.

III- 1 Composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$:

III-1. 1 Etude structurale

III-1. 1. 1 Diffraction de rayons X (DRX)

La figure III.1 montre le spectre DRX de l'échantillon de référence $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123). La phase désirée est largement majoritaire. On remarque que l'intensité des pics (00 l) est significativement plus importante que celle des autres raies indiquant un certain degré d'orientation. Ceci peut être le résultat du stress induit soit par le cycle thermique conduisant à de possibles croissances cristallines, soit par le pastillage ou le polissage. Conformément à la fiche JCPDF [78], le composé obtenu est polycristallin et de structure orthorhombique.

Les diagrammes DRX des échantillons dopés au Magnésium sont regroupés dans la figure III.2 Pour un taux de dopage égale ou supérieur à 0.02, en plus des phases considérées, on remarque la présence des raies attribuées aux phases parasites BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 (Y211), CuO , celle du composé de départ MgO (avec une très faible fraction). Les composés associés au Magnésium ne présentent aucun pic significativement détectable. La fraction de ces phases parasites augmente avec la concentration de Mg pour $y \geq 0.02$. On note aussi que les positions angulaires des pics pour des faibles taux de dopage $y \leq 0.04$ ne changent pas d'une façon significative. Par contre, l'introduction d'un taux de Magnésium $y \geq 0.04$ conduit à un décalage angulaire vers le côté des grands angles ce qui suggère que l'axe c diminue et que certains ions du dopant Mg occupent les sites du réseau cristallin. Le calcul des paramètres de maille (tableau III.1), réalisé à l'aide du logiciel Wolfram Mathematica 6, confirme la contraction de l'axe c . Cette contraction est liée à diverses causes dont : réduction locale par effet Jahn Teller des octaèdres formés par les oxygènes autour de Cu^{+2} [61,49], différence de la taille des rayons ioniques de Mg^{+2} et Cu^{+2} ($r_{\text{Mg}}=0.65\text{Å}$ et $r_{\text{Cu}}=0.73\text{Å}$) [49], perte d'oxygène qui affecte le paramètre c [79]. La figure III.3 représente le dédoublement des raies principales (013) et (103). La diminution de l'écart observé entre ces deux raies est clairement visible. Le calcul du degré de l'orthorhombicité confirme aussi ce résultat. On peut donc dire que le dopage par Mg favorise la transition orthorhombique-tétraгонаle dans les phases.

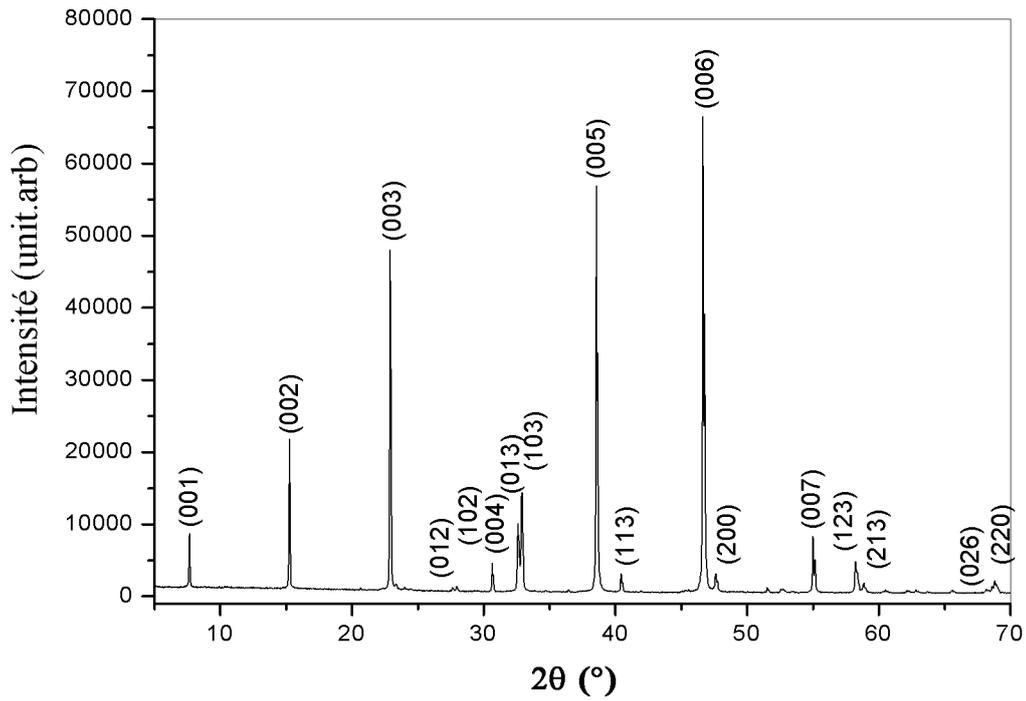


Figure III.1: Spectre DRX de l'échantillon Y123 de référence (sans dopage).

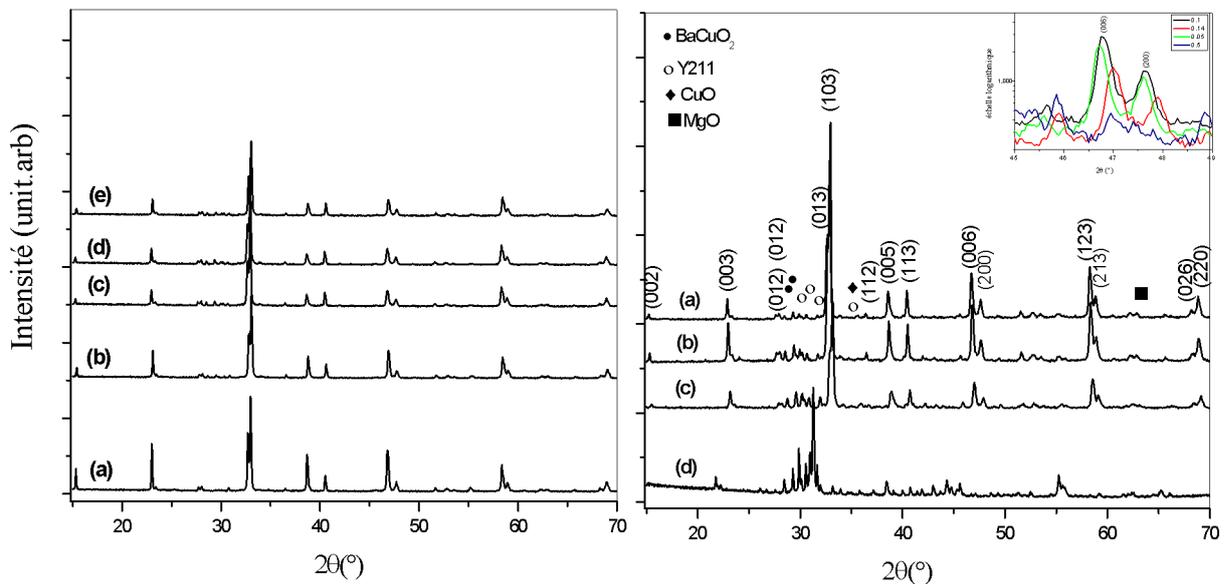


Figure III.2: Spectres DRX des échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$: pour le spectre à gauche (a) $y= 0.005$, (b) $y=0.01$, (c) $y=0.02$, (d) $y=0.03$, (e) $y=0.04$; spectre à droite: (a) $y= 0,05$, (b) $y=0.1$, (c) $y=0.14$, (d) $y=0.5$.

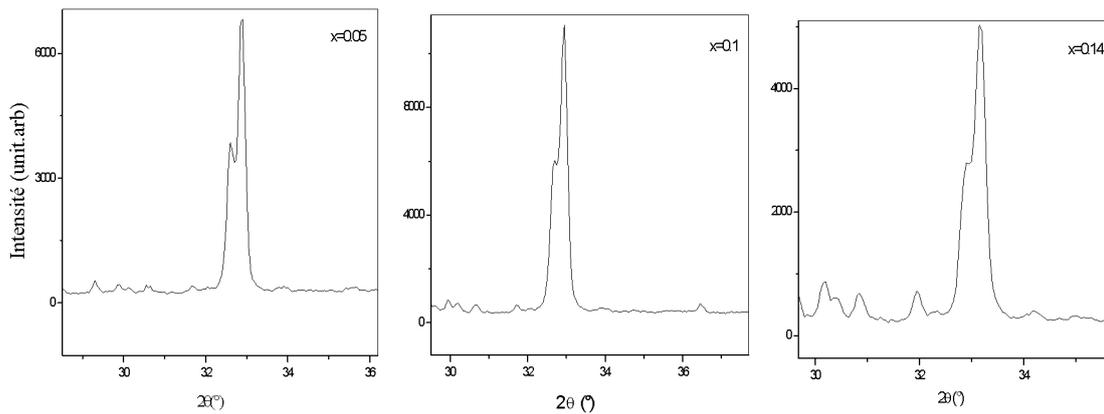


Figure III.3: Présentation des raies principales (013) et (103)

Tableau III.1: Résultats du calcul des paramètres de maille du composé $YBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$

Taux de dopage y	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$ a-b /(a+b)$ (%)
0.05	3.8176	3.8861	11.6676	0.89
0.10	3.8139	3.8719	11.6386	0.75
0.14	3.8051	3.8602	11.5666	0.72

III-1. 1. 2 MEB et EDAX

La microstructure des échantillons est observée par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires. La figure III.4 représente la micrographie de l'échantillon de référence, relative à l'Y123 pur. L'examen de cette micrographie révèle des grains de formes variées, mais majoritairement aplatis avec différentes géométries et une distribution aléatoire.

Il ressort clairement des observations des photographies du MEB des échantillons dopés avec une teneur x de magnésium égale à 0.01 et 0.04 données sur les figures III.5a et 5b (prises avec le même grossissement ($\times 1700$)) que l'insertion du Magnésium dans la phase supraconductrice Y123 modifie considérablement la microstructure. On note une diminution importante de la taille des grains avec l'augmentation de la teneur du magnésium et le passage d'une forme généralement aplatie à une forme presque sphérique. Pour de telles concentrations en Mg, il y a moins de connexion inter-granulaire et plus de porosité. L'incorporation du Mg dans les grains a été confirmée par la technique d'analyse qualitative en énergie dispersive des rayons X (EDAX).

Le spectre pris sur un grain de l'échantillon dopé avec un taux de Mg de 0.04 est représenté sur la figure III.6b où on voit le pic caractéristique du magnésium. L'analyse de la vingtaine de tests effectués sur différentes régions et plages des pastilles révèle des compositions indiquant l'existence de régions riches et de régions pauvres en magnésium. Ceci signifie une distribution inhomogène de Mg dans les échantillons. Le taux moyen (contenu y en Mg) déterminé par EDAX est légèrement différent de celui de la composition nominale.

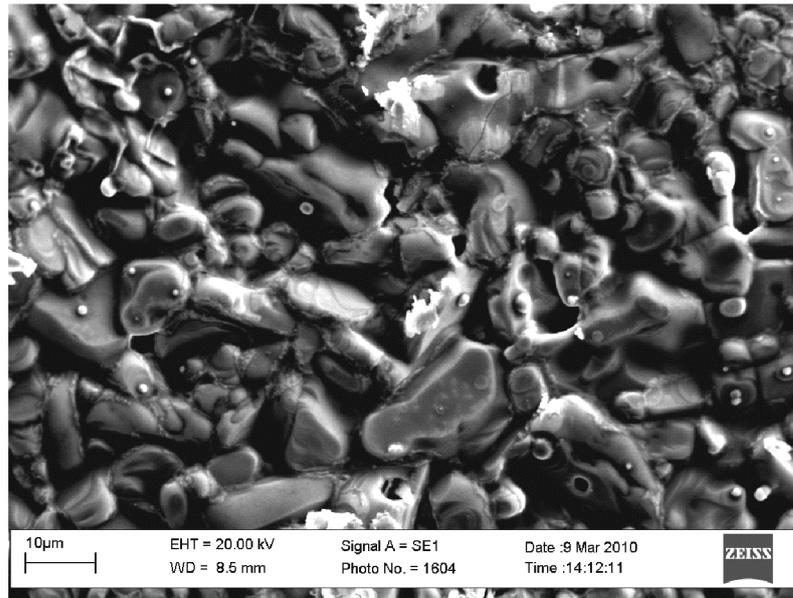


Figure III.4: Photographies de MEB de l'échantillon Y123 de référence (grossissement $\times 1000$).

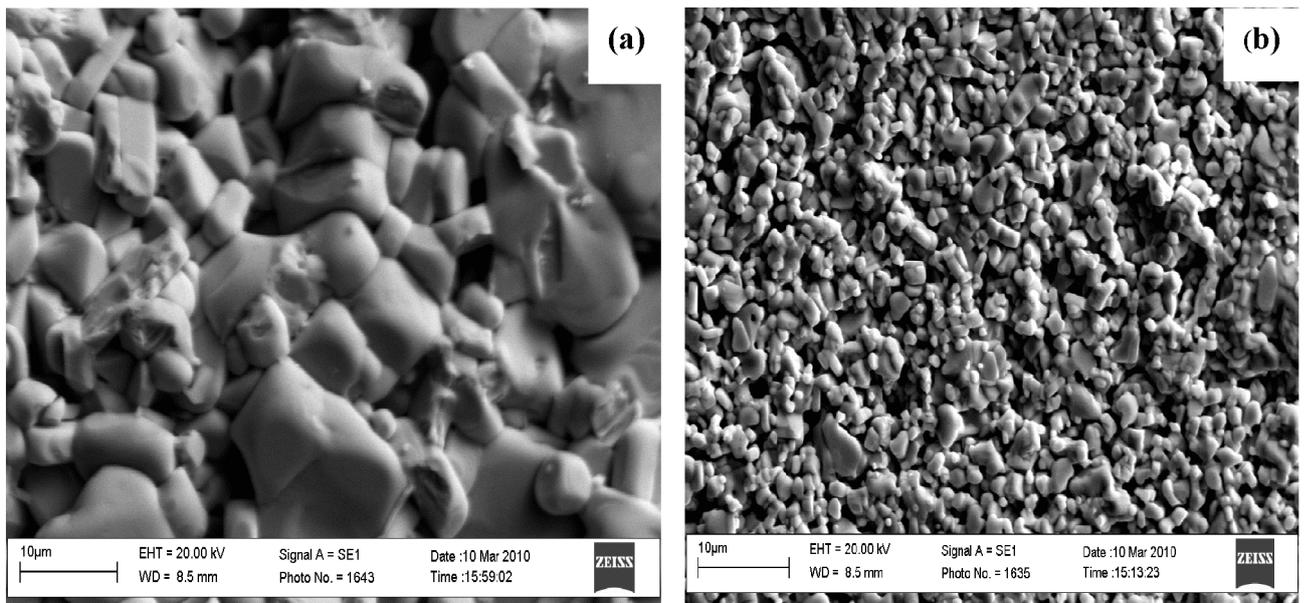


Figure III.5: Photographies de MEB des échantillons dopé au Magnésium : (a) 1 %Mg, (b) 4% Mg (grossissement $\times 1700$),

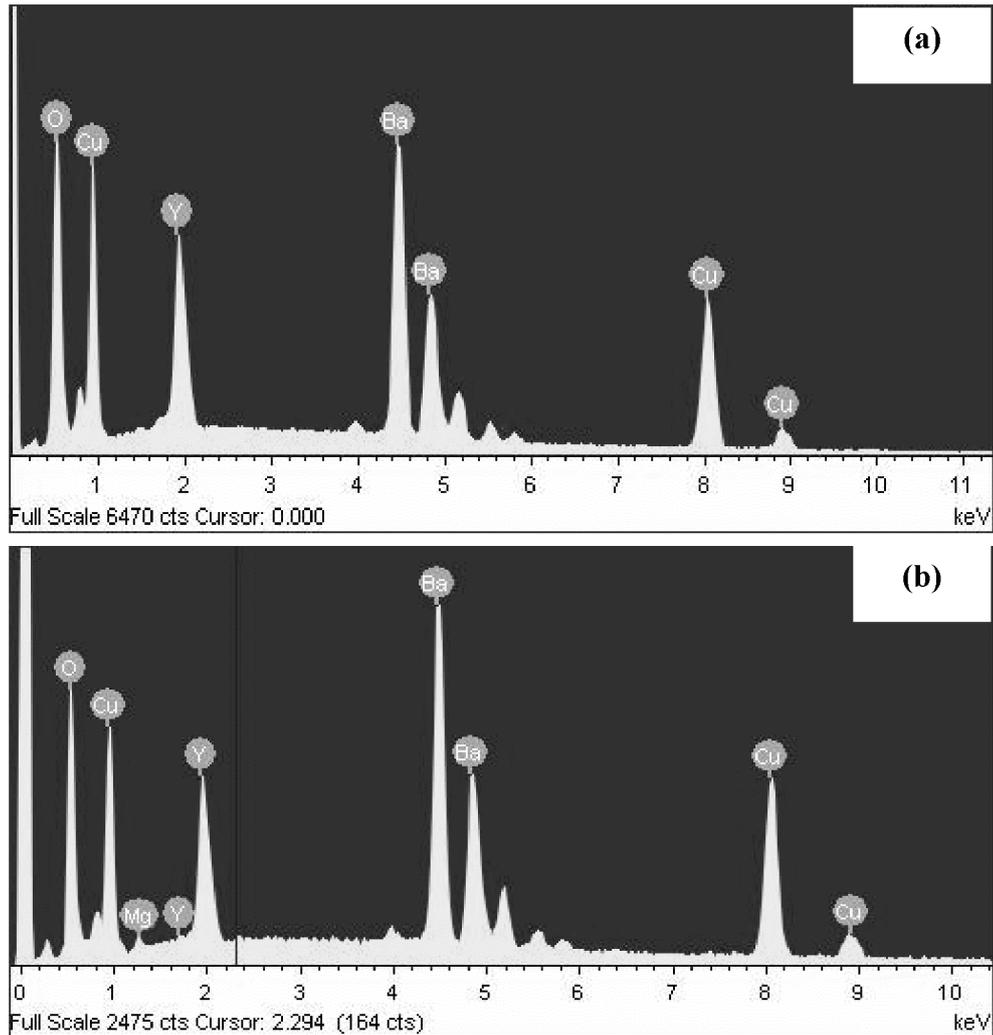


Figure III.6: Spectres EDAX d'un grain des échantillons :
 (a) Y123 de référence
 (b) dopé avec une teneur de Magnésium égale 0.04

III-1.2 Propriétés magnétiques

Les courbes donnant la variation de l'aimantation DC en fonction de la température $M(T)$ des différents échantillons sont représentées sur la figure III.7. Elles ont été enregistrées en mode ZFC et FC sous un champ de 500e. La température critique de transition supraconductrice T_{conset} est estimée aux points du début du signal diamagnétique. La T_c de l'échantillon non dopé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est de ~ 91.85 K. Cet échantillon est considéré comme ayant un dopage optimum en porteurs de charges (stœchiométrie en oxygène). La diminution considérable, de l'ordre de 15 à 20 K, de la T_{conset} , avec l'augmentation de la teneur en Mg et l'augmentation de la largeur de

transition est due d'après [45,50] au changement de la densité des porteurs de charge et à l'augmentation de la fraction des phases parasites (comme le montrent les spectres DRX).

On peut remarquer aussi sur la même figure qu'à basse température, le signal Meissner et par conséquent le volume supraconducteur effectif des échantillons diminue avec l'ajout du Magnésium.

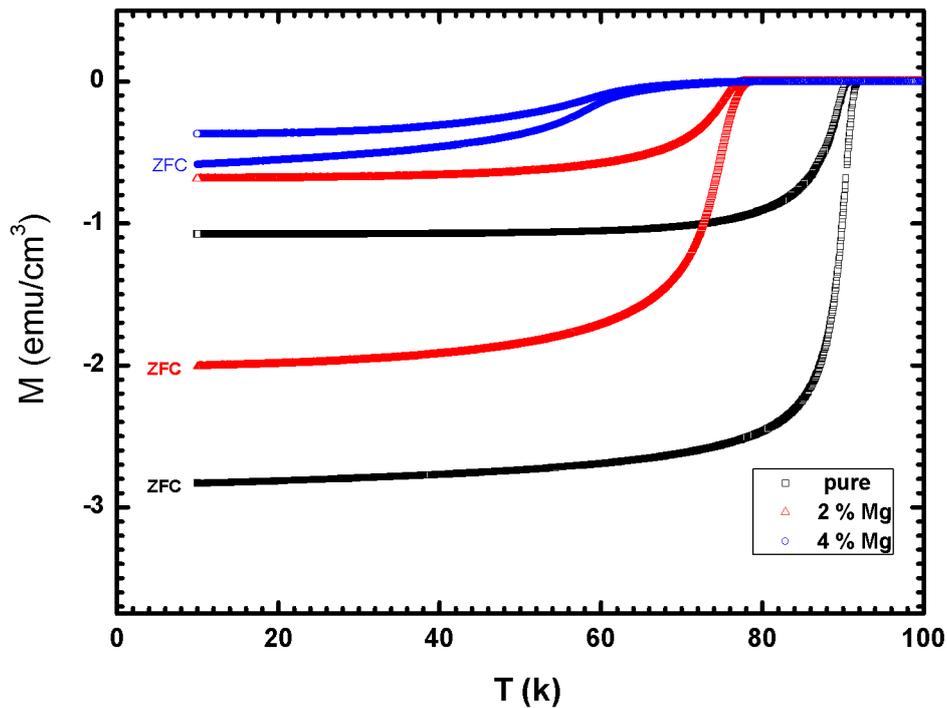


Figure III.7: Courbes ZFC et FC de l'aimantation en fonction de la température des composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$.

III-1.3 Propriétés électriques :

L'effet du dopage au Magnésium et des traitements thermiques sur les propriétés électriques des composés YBCO a été étudié jusqu'à la température de l'azote liquide (77K) seulement à cause de la limite du dispositif utilisé pour l'enregistrement des mesures de résistance électrique. Les mesures ont été faites sur des échantillons dopés au Magnésium avec des concentrations atomiques $y = 0, 0.05, 0.1, 0.14$. Ces échantillons ont subi un traitement thermique supplémentaire à 920°C (température de formation de la phase) pendant 150 h sous flux d'oxygène. La figure III.8 représente pour l'échantillon de référence ($y = 0$) la variation de la résistance en fonction de la température. On constate l'existence de deux domaines de variation distincts. Le premier domaine, qui s'étend de 300K jusqu'à la température de début de

transition T_c^{on} (~ 92.36 K) est caractérisé par une dépendance linéaire de la résistance en fonction de la température. Ce type de comportement révèle le caractère pseudo-métallique de la conduction caractéristique des SHTC. Le deuxième domaine est celui où se produit la transition de l'état normal à l'état supraconducteur, d'une manière plus ou moins brutale, atteignant la résistance zéro. La largeur de transition qui est la différence entre T_c^{on} et T_c^{off} (température où la résistivité est nulle) est assez réduite. Ceci est une indication de la bonne qualité de la connexion entre les grains (ou de la conduction inter granulaire) et de la pureté du matériau. L'étude structurale par DRX est en accord avec ce résultat. La courbe de la figure III.9 représente la variation de $R(T)$ avant et après oxygénation de l'échantillon dopé avec une teneur en Mg égale à 0.05. La résistance avant oxygénation présente un caractère complètement semi-conducteur. La figure II.9b présente la variation de $R(T)$ après traitement thermique sous flux d'oxygéné pendant 150 h, l'allure de la courbe est semblable à celle de l'échantillon non dopé, la valeur de la T_c^{on} est égale à 88.9K. La largeur de transition a légèrement augmenté avec l'ajout de Mg.

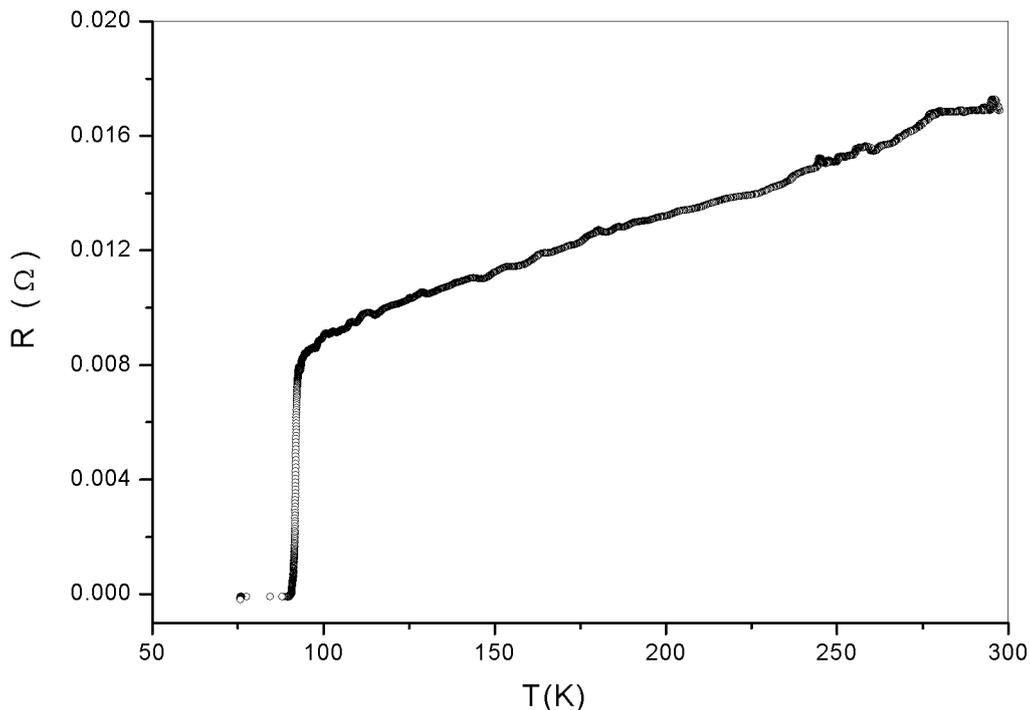


Figure III.8: Résistance en fonction de la température de l'échantillon Y123 de référence (sans dopage).

Les deux courbes de la figure III.10 qui représente la variation de $R(T)$ des échantillons dopés avec une teneur en Mg égale à 0.1 et 0.14 montrent clairement que la T_c décroît au fur et à mesure qu'on rajoute du Mg. Les T_c^{on} de ces échantillons sont estimées à 87.6 et 81.3 K respectivement. L'analyse des parties correspondant à l'état normal de ces deux courbes montre que l'augmentation du taux de magnésium se traduit par une diminution de la conductivité et donc du nombre de porteurs de charge souvent appelé niveau de dopage.

L'échantillon non dopé présente la T_c la plus élevée avec, dans l'état normal, la résistance la plus petite et une très bonne linéarité. En se référant au diagramme de phase T_c -porteurs de charges dans les plans CuO_2 des cuprates décrit dans le chapitre I, ce résultat indique une stœchiométrie en oxygène la plus proche de l'optimum. Les autres échantillons présentent une T_c inférieure et une résistance de l'état normal supérieure, ils sont sur-dopés [45,50].

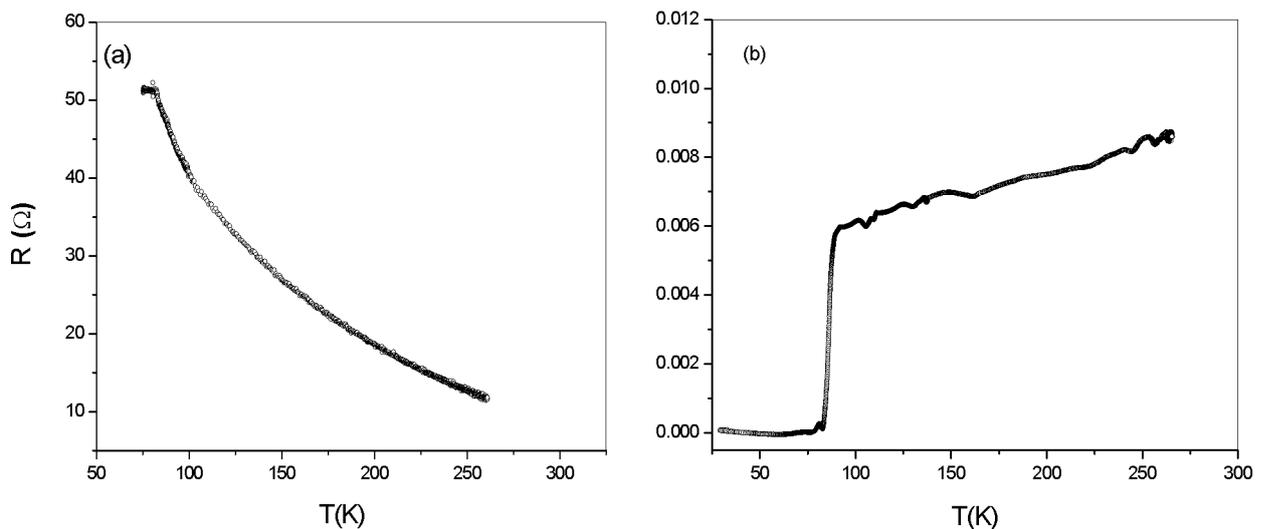


Figure III.9: Résistance en fonction de la température pour un taux de Magnésium de 0.05; (a) avant oxygénation, (b) après oxygénation.

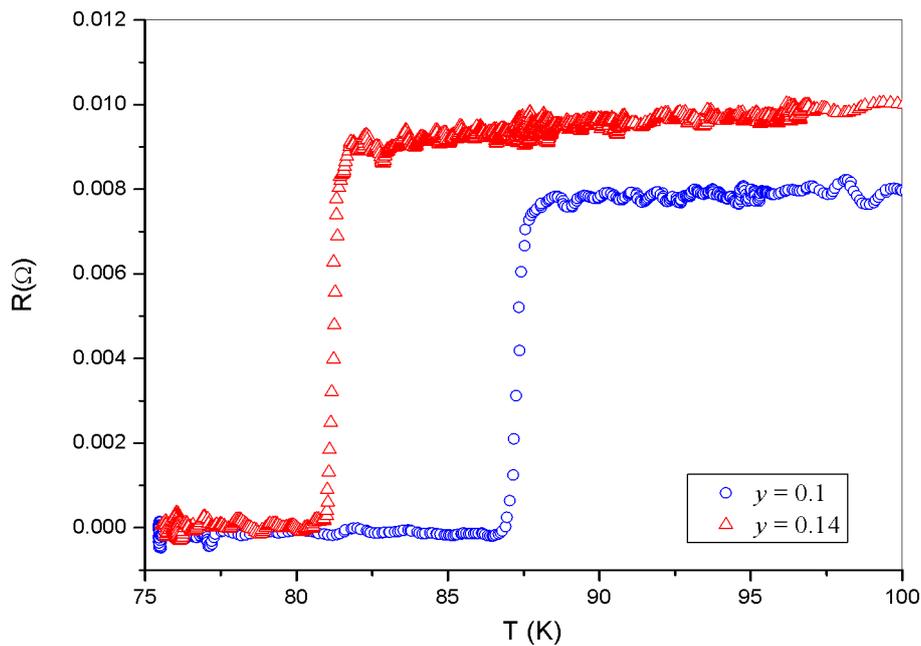


Figure III.10: Résistance en fonction de la température des composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$.

III- 2 Composés $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

III-2. 1 Etude structurale :

III-2. 1. 1 Diffraction de rayons X (DRX)

Les diagrammes DRX des échantillons $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopés avec une teneur en calcium; $x = 0.1$ et 0.2 sont représentés sur la figure III.11. En plus de la phase supraconductrice Y123, on enregistre la présence dans ces échantillons d'une petite fraction de la phase parasite BaCuO_2 (représentée par le symbole ●) dans l'intervalle 2θ de 28° à 31° et indiquant la substitution partielle du Ca sur les sites de Ba. La création donc de sites Cu vacants est possible comme cela a été reporté dans le cas de Y123 dopé par du bore [38]. On note aussi l'absence des pics des composés associés au Ca. La petite figure insérée montre clairement que le dédoublement des raies principales (013) et (103) diminue. On peut donc dire que le dopage par Ca favorise la transition orthorhombique-tétraogonale dans les phases. La diminution, de 0.72 à 0.59 %, de l'orthorhombicité $(b-a)/(b+a)$ en fonction du dopage confirme aussi ce résultat (tableau III.2). Ces phénomènes ont été déjà observés dans la littérature [80,57]. Pour les échantillons dopés avec un taux de Ca variant de 0 à 15%, le paramètre de maille a ne change pas d'une façon significative, le paramètre b présente une très légère diminution et le paramètre c passe par un minimum, par contre pour un taux de Ca égale à 20 % on constate une appréciable

diminution des paramètres a et b . Tous les spectres de DRX montrent que la structure est toujours orthorhombique.

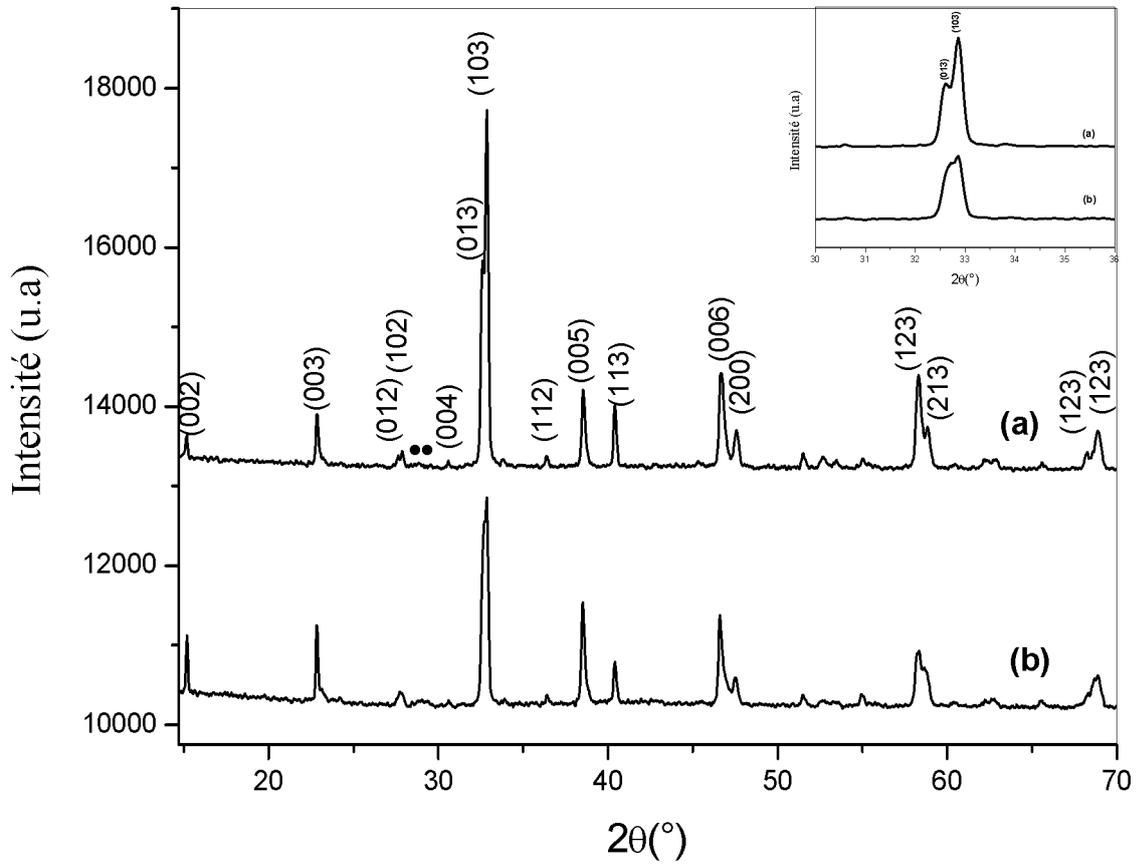


Figure III.11: Spectres DRX des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$.

Tableau III.2: Résultats de calcul des paramètres de maille et du degré d'orthorhombicité en fonction du taux de dopage en Ca du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Taux de dopage x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$ a-b /(a+b)$ (%)
0	3.8123	3.8677	11.6621	0.72
0.05	3.8119	3.8641	11.6496	0.68
0.10	3.8121	3.8646	11.6486	0.68
0.15	3.8151	3.8648	11.6621	0.65
0.20	3.8087	3.8546	11.6546	0.59

III-2. 1. 2 MEB et EDAX :

La figure III.12 représente la micrographie MEB (grossissement $\times 3000$) des échantillons Y123 dopé au Ca avec une concentration atomique $x=0.1$ et 0.2 . L'observation de la microstructure permet de constater une considérable diminution de la taille des grains et un changement de la forme des grains qui prennent l'allure de bâtonnets lorsque le taux de calcium augmente. La présence du Ca dans les grains a été confirmée par l'analyse EDAX. Les spectres pris sur un grain des échantillons dopés avec un taux de Ca égale à 0.1 et 0.2 sont représentés sur la figure III.13 où on voit le pic caractéristique du Calcium.

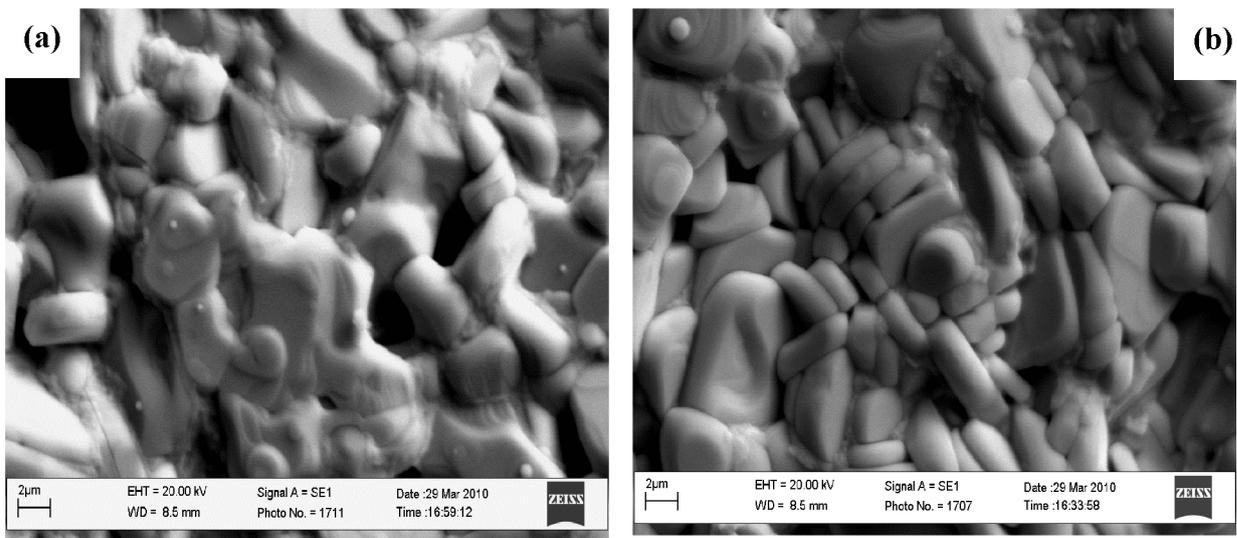


Figure III.12: Photographies de MEB des échantillons dopés au Calcium avec : (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.2$ (grossissement $\times 3000$).

L'analyse des compositions dopées effectuée pour une vingtaine de tests, sur différents grains et plages des pastilles, révèle une distribution homogène de Ca dans les grains, contrairement à ce qui est reporté dans la référence [81]. Le tableau III.3 qui donne les résultats de l'analyse EDAX en pourcentage atomique (at%) des échantillons dopés avec un taux de Calcium égale à 0.1 et 0.2 , montre que la valeur de x déterminée est pratiquement égale à la valeur nominale.

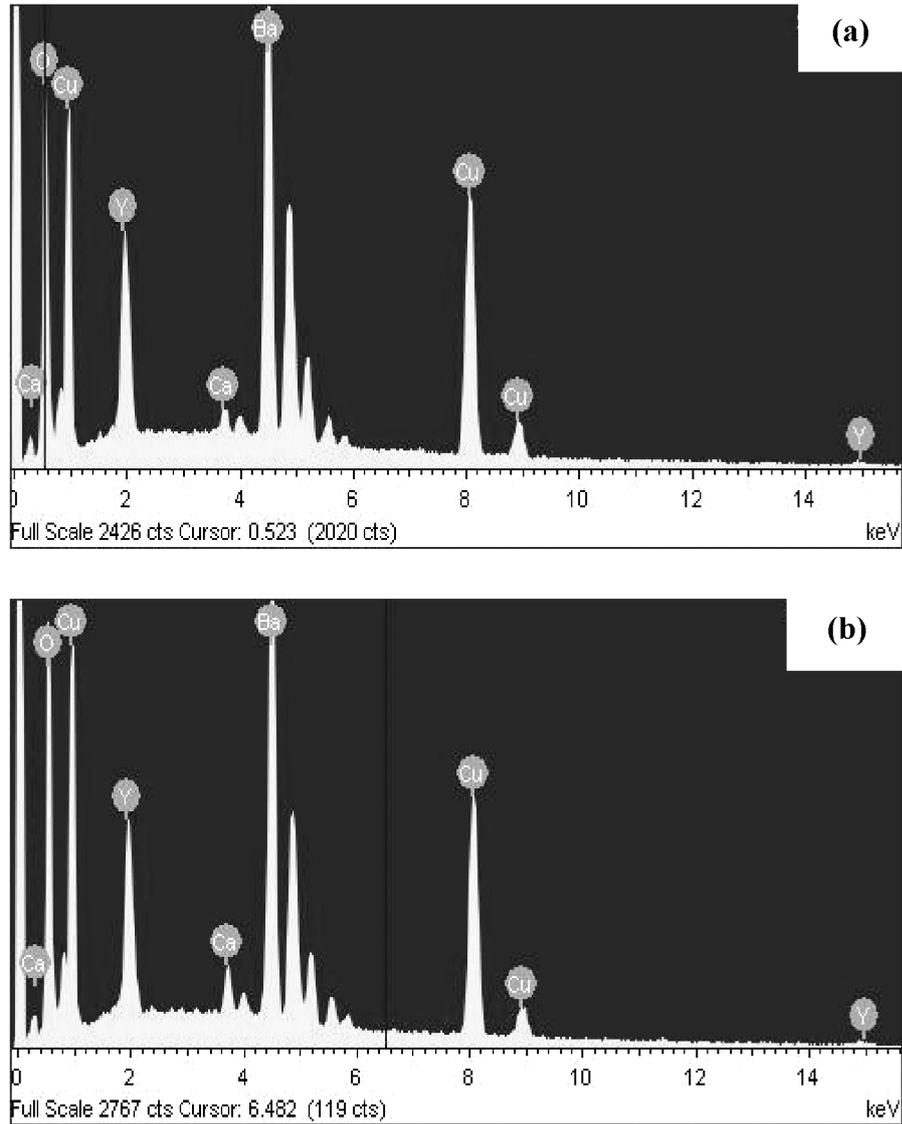


Figure III.13: Spectre EDAX d'un grain de l'échantillon dopé avec un taux de Ca de : (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.2$.

Tableau III.3: Résultats de l'analyse EDAX en pourcentage atomique (at%) des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopés avec un taux de Calcium : (a) $x = 0.1$, (b) $x = 0.2$.

Eléments	O	Ca	Cu	Y	Ba	x nominale	x déterminé par EDAX
échantillon (a)	52.00	0.71	24.60	6.23	16.46	0.1	0.1023
échantillon (b)	56.35	1.40	22.05	5.57	14.63	0.2	0.2008

III-2.2 Propriétés magnétiques :

III-2.2.1 Courbes d'aimantation M(T)

Les courbes de la variation de l'aimantation DC en fonction de la température sont représentées sur la figure III.14. Elles ont été enregistrées en mode ZFC et FC sous un champ de 10 Oe. La température critique de transition supraconductrice T_c^{on} est estimée aux points de perte du signal diamagnétique. L'échantillon Y123 pure présente un changement de courbure aux environ de 70K, effet non observé lorsque l'échantillon est refroidi sous un champ de 50 Oe, ceci est probablement dû à la présence des liens faibles (weak links) et non pas aux phases parasites. La diminution de la T_c^{on} est environ de 10 K. Le dopage par le calcium rétrécit, en largeur et en hauteur, les régions mal alignées des joints de grains. Ces régions mal alignées contribue de manière importante à la résistance électrique [82]. Le changement de la T_c en fonction de la teneur de Ca de 0.1 à 0.2 est moins important; mais la largeur de transition augmente de 50%. Les courbes d'aimantation montrent aussi que la différence d'aimantation ΔM entre M(FC) et M(ZFC) à 4.2 K augmente en fonction de la teneur de Ca de 0 à 10%, mais entre 10 et 20% aucune variation importante de ΔM n'est observée.

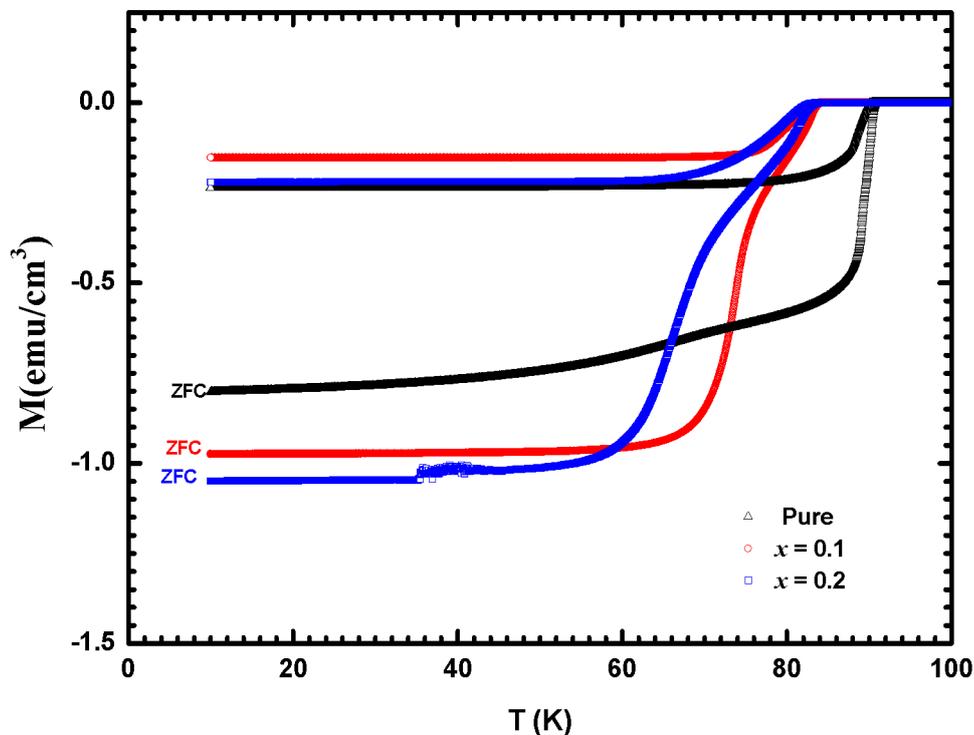


Figure III.14: Courbes ZFC et FC de l'aimantation en fonction de la température des composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

La différence d'aimantation ΔM représente le flux résiduel dans l'échantillon et qui est influencé pour les très faibles champs appliqués par les courants intergranulaires et intragranulaires. En d'autres termes, à la fois la taille des grains et la qualité des joints de grains ont un effet sur ΔM . Les observations au MEB montrent que le dopage par Ca réduit la taille moyenne des grains. Ainsi l'augmentation de ΔM dans les échantillons dopés en Ca, ne peut pas être l'effet de la taille des grains mais une indication de l'amélioration de la qualité des joints de grains.

III-2.2.2 Cycles d'hystérésis et densités de courant critique :

Les cycles d'hystérésis de la figure III.15 des céramiques sont enregistrés à la température de 4.2K pour un champ magnétique variant entre -90 kOe et 90 kOe appliqué parallèlement à la direction de la plus grande dimension de l'échantillon pour assurer la plus faible valeur de facteur de champ démagnétisant. Il est clair que leurs formes sont similaires à celles du modèle de l'état critique de Bean [27]. La différence entre les branches supérieures et inférieures du cycle représente ce qu'on appelle l'aimantation irréversible M_{irr} qui est proportionnelle à l'intensité de la force d'ancrage des vortex et donc à la densité de courant critique. La diminution de M_{irr} en fonction du dopage en Ca atteste d'une détérioration de

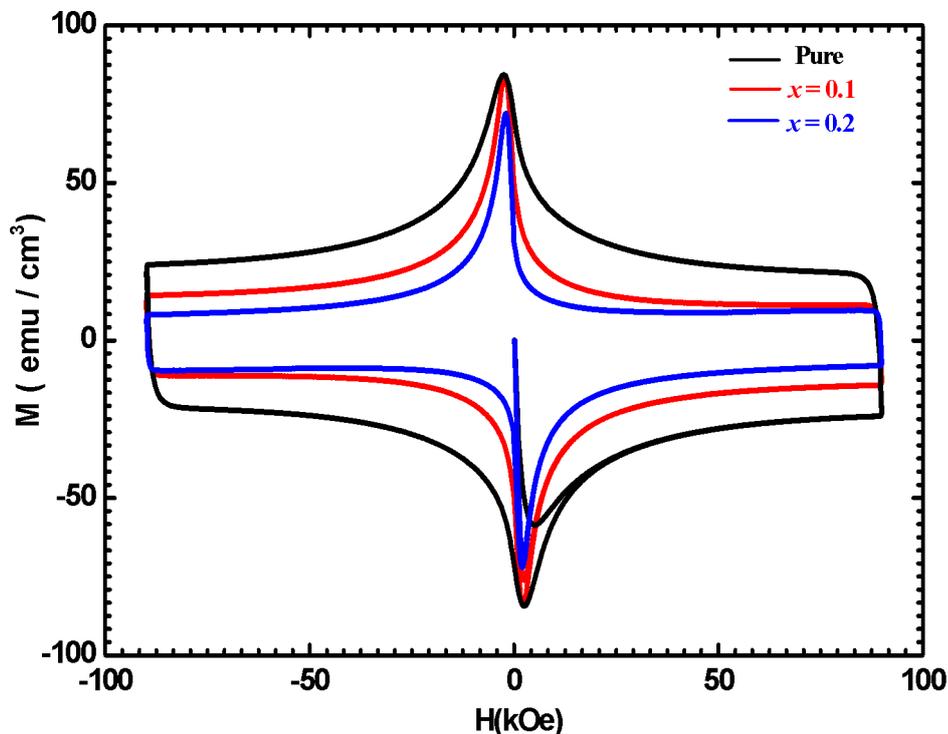


Figure III.15: Cycles d'hystérésis composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ à 4.2 K.

l'ancrage dans les échantillons.

Les densités de courants critiques sont déduites de ces cycles d'hystérésis en appliquant le modèle de Bean [83] et en tenant compte de la taille moyenne des grains (calculés à partir des mesures statistiques effectuées sur plus de 100 grains) :

$$J_c = \frac{30 M_{irr}}{R} \quad \text{où } R : \text{ rayon moyen des grains.}$$

Dans tout l'intervalle de champ considéré, une diminution de la J_c est obtenue pour les haute teneurs de Ca ; 0.1 et 0.2. Ce résultat met en évidence que l'augmentation de la densité de courant intergranulaire, montré par les auteurs des références 84 et 85, n'est obtenue que pour des teneurs de Ca plus faibles que celles considérées dans notre travail ($x = 0.025; 0.04$).

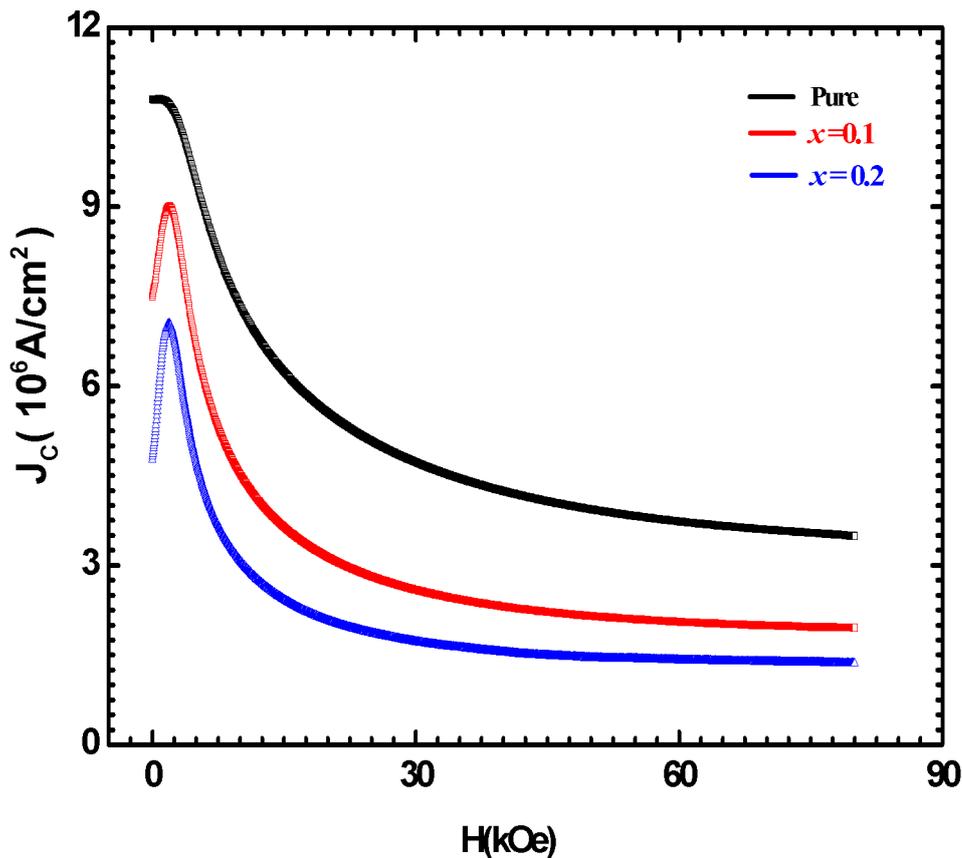


Figure III.16: Densités de courant critique des composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ à 4.2 k.

III-3 Composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$:

III-3. 1 Etude structurale

III-3.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)

Les spectres DRX des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ dopés au Ca et au Mg (pour $y = 0.01, 0.02$ et différentes valeurs de x) sont représentés sur les figures III.17a. et III.17b. Les spectres des échantillons dopés avec une concentration de Ca égale à 0.05 et 0.10 montrent une orientation préférentielle détectée par une plus grande intensité relative des réflexions (00l). Dans tous les échantillons, une petite fraction de la phase secondaire $BaCuO_2$ est identifiée par des pics à 2θ entre 28° et 31° . Leur présence indique une substitution partielle de Ca sur les sites Ba. Tous les spectres ont été indexés dans la phase orthorhombique. Les variations des paramètres cristallins, calculés à l'aide du logiciel Wolfram Mathématica 6, et du degré d'orthorhombicité en fonction des taux de dopage sont schématisés dans les figures III.18, III.19 et sont résumés dans le tableau III.4.

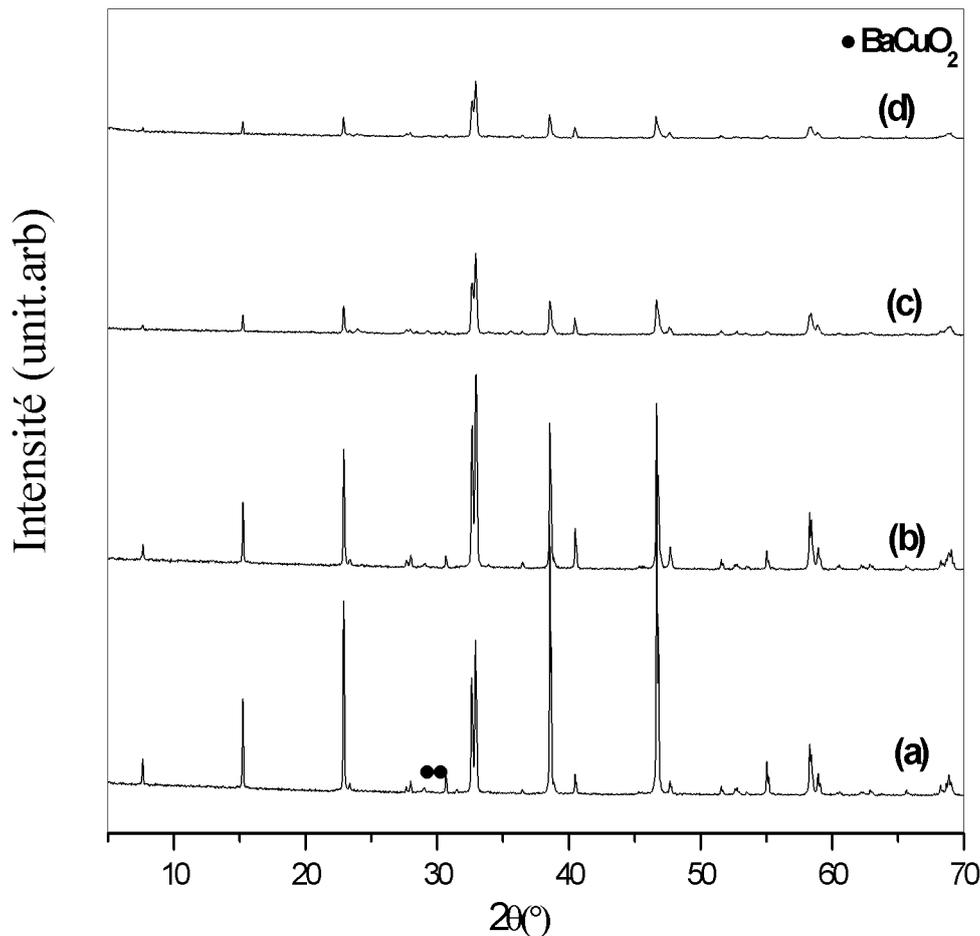


Figure III.17a: Spectres DRX des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ pour $y=0.01$ et : (a) $x=0.05$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.2$.

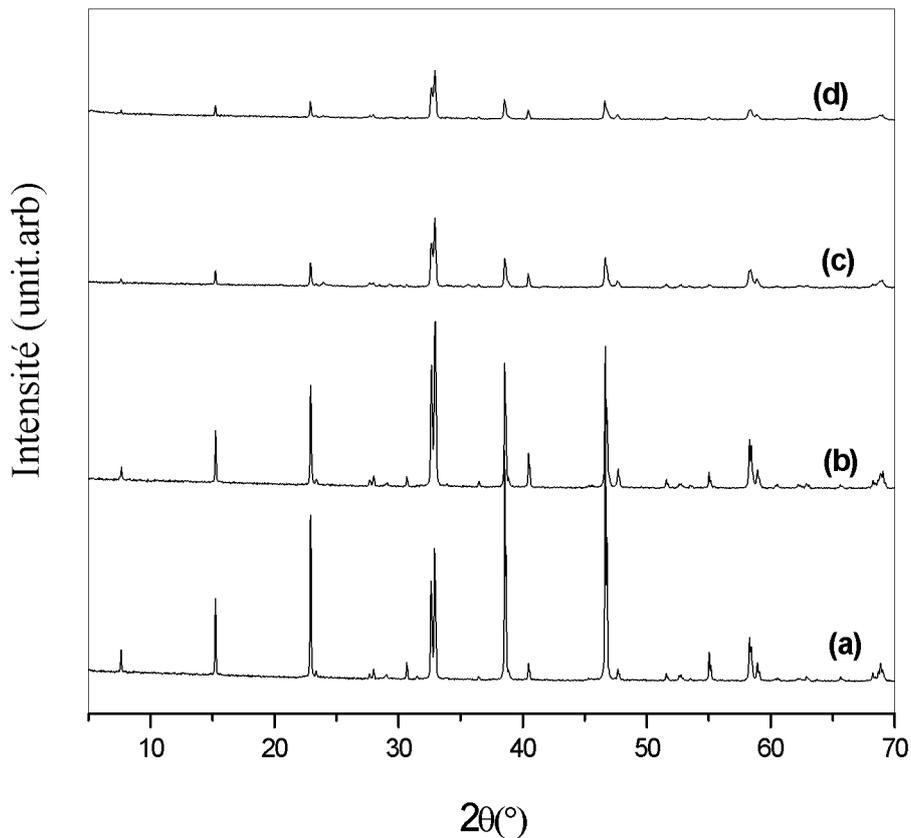


Figure III.17b: Spectres DRX des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ pour $y=0.02$ et : (a) $x=0.05$, (b) $x= 0.1$, (c) $x= 0.15$, (d) $x= 0.2$.

On constate d'après ces figures que les paramètres de maille a , b , c et l'orthorhombicité $(a-b)/(a+b)$ ne changent pas beaucoup pour les échantillons dopés avec une teneur fixe de Mg égale 0.01. La substitution par une teneur de Mg égale 0.02 conduit à une légère diminution des paramètres de maille a , b , c , de l'orthorhombicité et du volume élémentaire. La diminution de l'orthorhombicité avec l'augmentation du niveau de dopage de 0.01 à 0.02 peut être visualisée par la diminution de l'écart des raies principales (013) et (103) dans la figure II.20. Le dédoublement des raies est moins significatif avec l'augmentation des taux de dopage en Ca et en Mg. On remarque aussi pour un taux de Mg égale à 0.02 et des taux de Ca égales à 0.15 et 0.2 un décalage des raies principales vers les grands angles

Les valeurs des paramètres a , b et c , de l'échantillon non dopé $YBa_2Cu_3O_y$, présentés dans le tableau III.4 sont en bon accord avec ceux obtenue par les auteurs des références 38, 86 et 87.

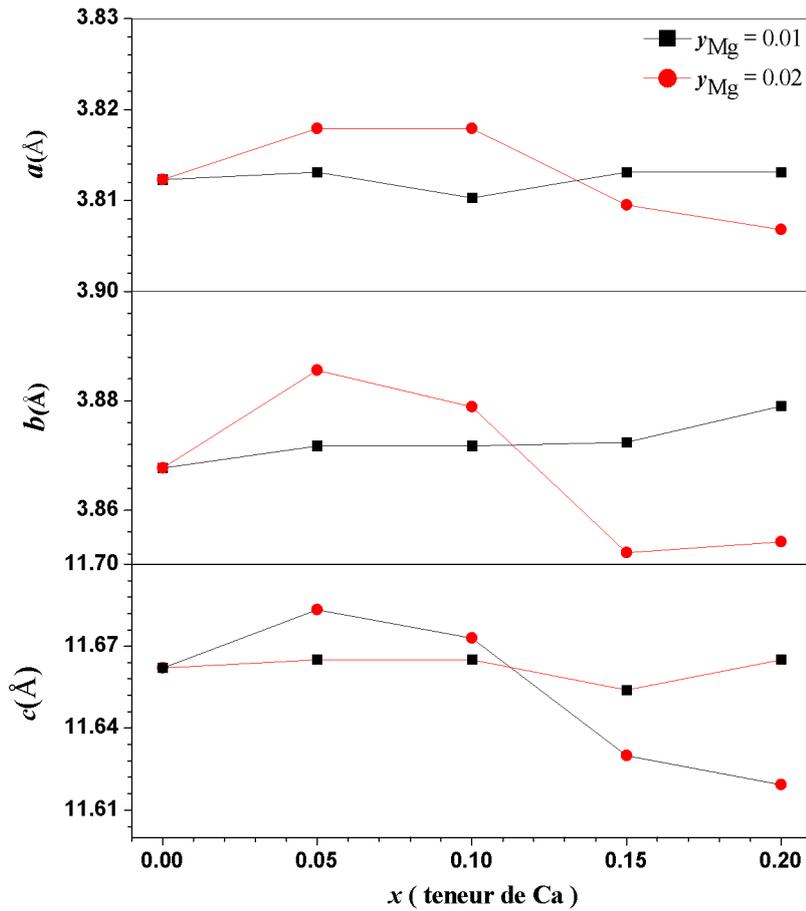


Figure III.18: Variations des paramètres de maille a , b et c en fonction du taux x de Calcium (la valeur de $x=0$ correspond à $y=0$ (Y123 pur)).

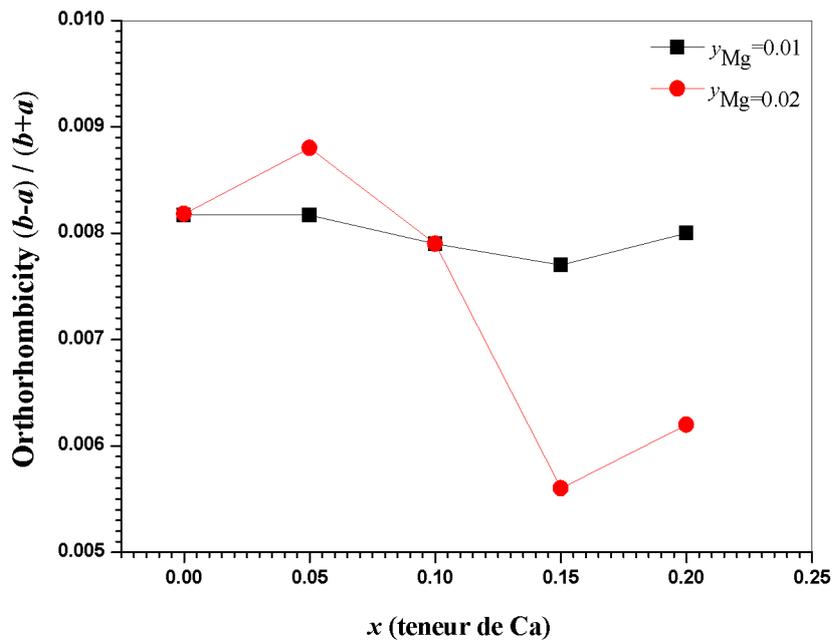


Figure III.19: Variation du degré d'orthorhombicité en fonction du taux de Calcium (la valeur de $x = 0$ correspond à $y = 0$ (Y123 pur)).

Tableau III.4: Résultats de calcul des paramètres de maille, du volume (erreurs indiquées entres parenthèses), la T_{con} et du degré d'orthorhombicité en fonction du taux de dopage en Ca et en Mg du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$.

Code échantillons	Taux de Ca	Taux de Mg	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$ a-b /(a+b)$	T_{cont}
YP00	0.00	0.00	3.8159(4)	3.8789(6)	11.669(2)	173.17(7)	0.0082	91.85
YPCM11A	0.05	0.01	3.8138(4)	3.8771(6)	11.666(2)	172.99(7)	0.0082	76.60
YPCM21A	0.10	0.01	3.8111(4)	3.8720(6)	11.665(2)	172.14(7)	0.0079	-
YPCM31A	0.15	0.01	3.8131(4)	3.8724(6)	11.668(2)	172.29(7)	0.0077	73.50
YPCM41A	0.20	0.01	3.8132(4)	3.8749(6)	11.668(2)	172.41(7)	0.0080	71.85
YPCM11B	0.05	0.02	3.8179(4)	3.8856(5)	11.683(2)	173.32(7)	0.0088	75.92
YPCM21B	0.10	0.02	3.8179(4)	3.8789(5)	11.673(2)	172.87(7)	0.0079	-
YPCM31B	0.15	0.02	3.8095(4)	3.8522(5)	11.629(2)	170.67(7)	0.0056	72.60
YPCM41B	0.20	0.02	3.8068(4)	3.8542(5)	11.619(2)	170.48(7)	0.0062	72.30

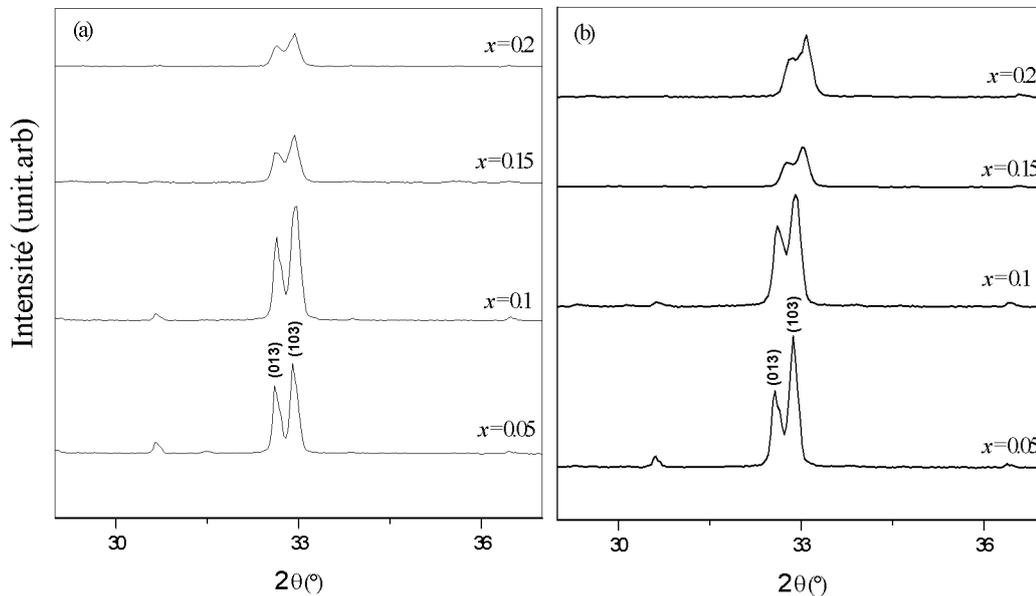


Figure III.20: Variations des positions et des encarts des raies principales (013) et (103) des composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$: (a) $y=0.01$, (b) $y=0.02$.

III-3.1.2 MEB et EDAX

La figure III.20 montre des photographies prises en électrons secondaires des échantillons dopés avec une teneur fixe en Mg égale à 0.02 et différentes teneurs en Ca en utilisant le même grossissement. Il est bien clair que les microstructures des composés sont différentes. L'insertion du Mg et de Ca changent considérablement la forme des grains quelconque et généralement aplatie en une tablette rectangulaire (les flèches indiquent les grains de forme rectangulaire). La taille moyenne de ces grains calculée à partir des mesures statistiques effectuées sur plus de 100 grains diminue avec l'augmentation de la teneur en Ca et en Mg (Tableau III.5). Pour de telles concentrations en Mg et en Ca, il y a plus de connexions intergranulaires et moins de porosité. L'incorporation du Mg et de Ca dans les grains est confirmée par la technique EDAX. Les spectres de la figure III.21 pris sur un grain des échantillons dopés avec un taux fixe de Mg égale à 0.02 et pour Ca égale 0.05 et 0.2 montrent les pics caractéristiques de Mg et Ca. Il apparaît clairement sur les deux spectres que l'intensité des pics de Ca augmente et l'intensité du pic de l'yttrium diminue indiquant ainsi la substitution de Ca dans le site Y. Les résultats de l'analyse en pourcentage atomique sont représentés dans le tableau III.6. L'analyse de la composition effectuée sur vingt grains pour différentes concentrations représentés dans les tableaux III.7 et III.8. confirme tout ce qui est dit ci-dessus. On remarque que seule la stœchiométrie de l'oxygène est en excès. L'évaluation de la concentration donc par l'analyse EDX de l'oxygène n'étant pas très fiable et pouvant être surestimée.

Tableau III.5: Résultats de calcul de la taille moyenne des grains (erreurs indiquées entres parenthèses) du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_7$.

Taux de Ca	Taux de Mg	Taille moyenne des grains
0.00	0.00	7.9 (3) μm
0.05	0.01	8.1 (5) μm
0.10	0.01	6.5 (3) μm
0.15	0.01	4.6 (3) μm
0.20	0.01	3.6 (2) μm
0.05	0.02	4.3 (3) μm
0.10	0.02	3.2 (2) μm
0.15	0.02	2.8 (2) μm
0.20	0.02	1.7 (1) μm

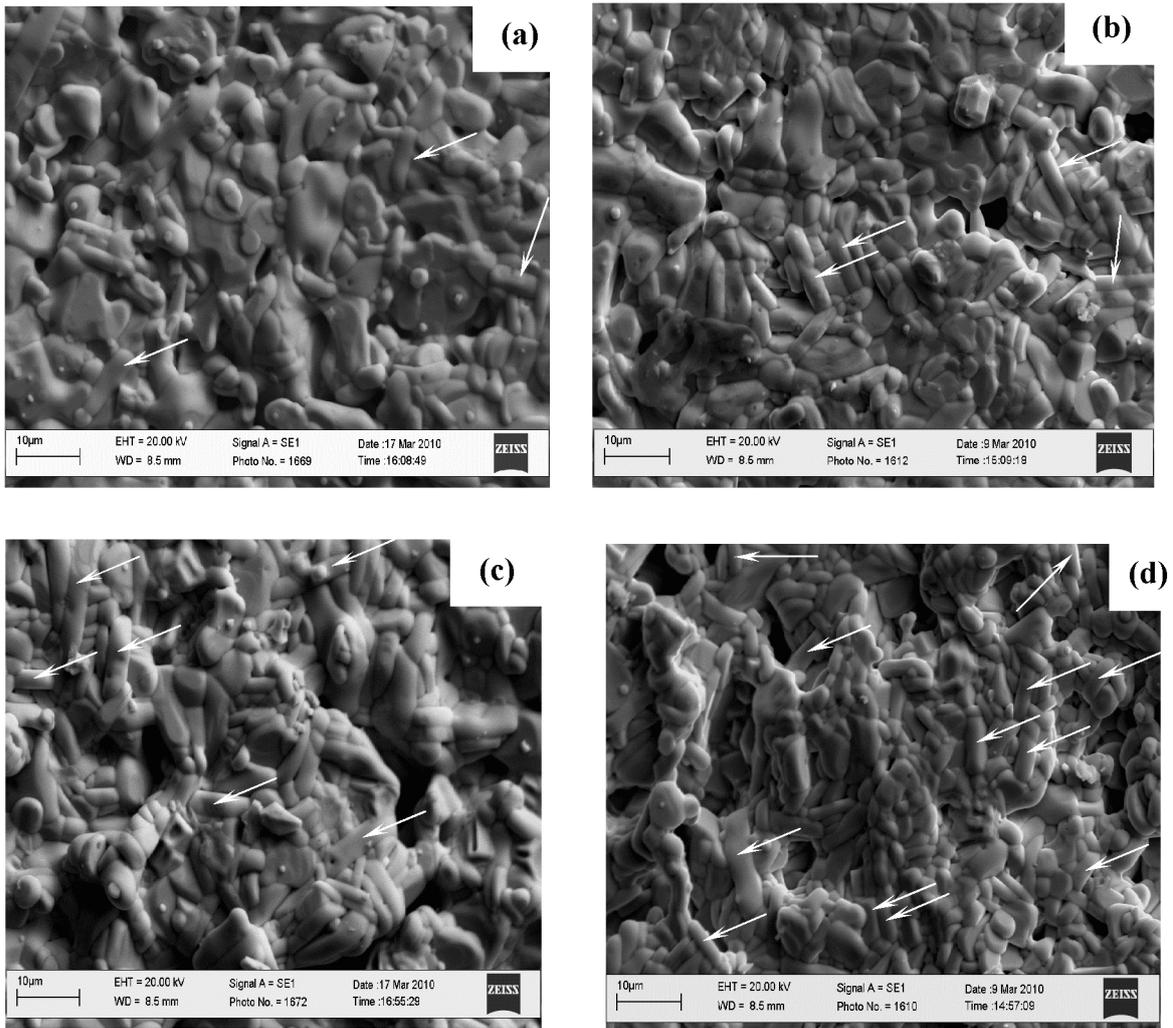


Figure III.20: Photographies de MEB des échantillons dopés avec une teneur fixe en Mg égale à $y = 0.02$ et une teneur en Ca égale: (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.15$, (d) $x = 0.20$, les flèches indiquent les grains de forme rectangulaire.

Tableau III.6: Résultats de l'analyse EDAX en atomique % des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ dopés avec des taux de : (a) $y = 0.02$ et $x = 0.05$, (b) $y = 0.02$, $x = 0.2$

<i>Elements</i>	O	Mg	Ca	Cu	Y	Ba
échantillon (a)	53.98	0.89	0.37	22.27	6.66	15.83
échantillon (b)	53.94	0.80	1.44	23.12	5.40	15.30

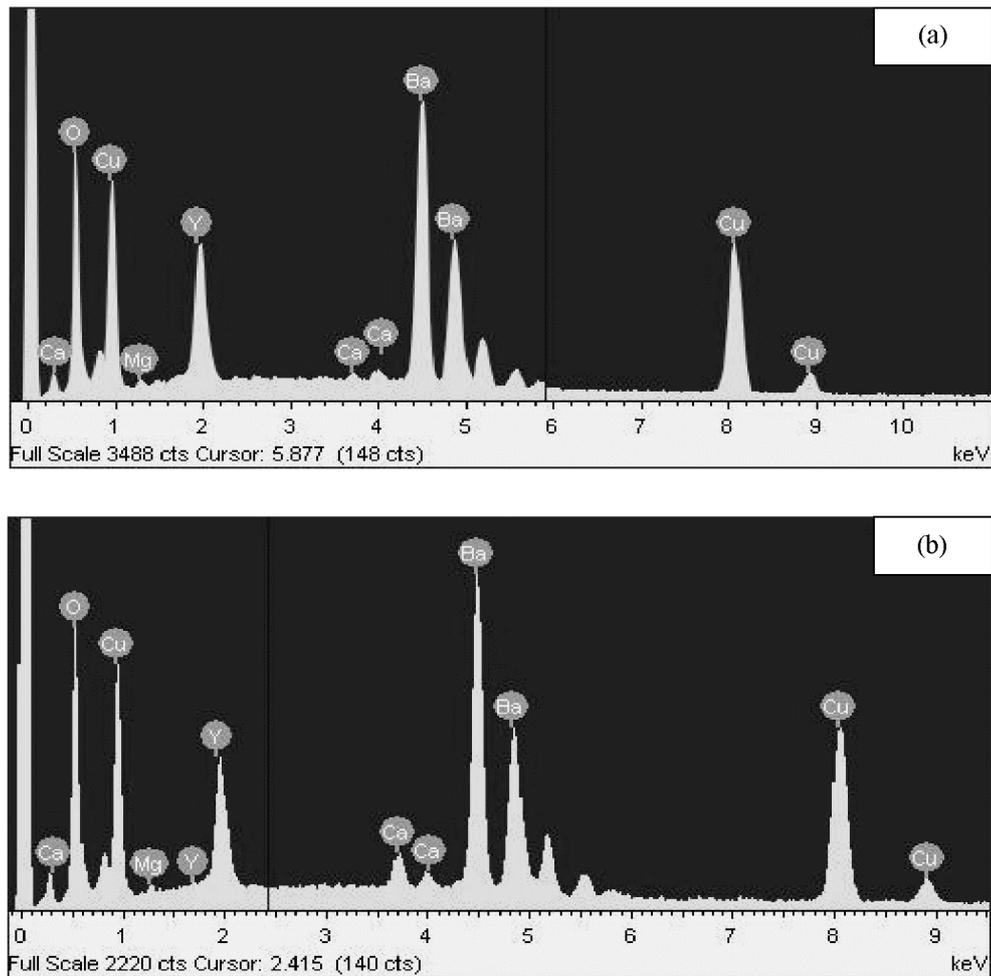


Figure III.21: Spectres EDAX d'un grain des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ dopés avec une teneur fixe de Mg ; $y = 0.02$ et une teneur de Ca: (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.2$.

Tableau III.7: Analyse granulaire des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ pour une teneur fixe en Mg égale à $y = 0.01$ et différentes teneurs en Calcium x .

Valeur nominal de x	Nombres des grains examinés par EDAX	Nombres des grains Y-123 homogènes	Nombres des grains-substitués par		valeur Effective de x déterminé par EDAX	Composition déterminé par EDAX	Nombres des grains des phases parasites	
			Ca	Mg			Y_2BaCuO_5	$BaCuO_2$
0.00	15	15	0	0	0.0000	$Y_{1.11}Ba_2Cu_{2.85}O_{9.51}$	0	0
0.05	15	3	9	0	0.0502	$(YCa)_{1.01}Ba_2Cu_{2.90}O_{8.24}$	0	0
0.10	15	0	15	0	0.0934	$(YCa)_{1.04}Ba_2Cu_{2.81}O_{8.66}$	0	0
0.15	21	1	20	0	0.1465	$(YCa)_{1.00}Ba_2Cu_{3.35}O_{9.95}$	0	0
0.20	21	0	19	2	0.1965	$(YCa)_{0.94}Ba_2(CuMg)_{2.86}O_{10.18}$	0	0

Tableau III.8: Analyse granulaire des échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ pour une teneur fixe en Mg égale à $y = 0.02$ et différentes teneurs en Calcium x .

Valeur nominal de x	Nombres des grains examinés par EDAX	Nombres des grains Y-123 homogènes	Nombres des grains-substitués par		valeur Effective de x déterminé par EDAX	Composition déterminé par EDAX	Nombres des grains des phases parasites	
			Ca	Mg			Y_2BaCuO_5	$BaCuO_2$
0.05	20	2	17	3	0.0526	$(YCa)_{0.87}Ba_2(CuMg)_{2.96}O_{6.84}$	0	0
0.10	20	0	18	2	0.1074	$(YCa)_{0.88}Ba_2(CuMg)_{3.00}O_{7.25}$	0	0
0.15	20	0	18	1	0.1640	$(YCa)_{0.77}Ba_2(CuMg)_{2.87}O_{7.87}$	0	1
0.20	20	0	19	1	0.2038	$(YCa)_{0.90}Ba_2(CuMg)_{3.12}O_{7.84}$	0	0

Les cartographies EDAX des figures III.22 et III.23 présentent la répartition de l'yttrium, baryum, cuivre, calcium et le magnésium sur une surface polie du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ (polissage effectué sur feutre à la pâte diamantée de $9\mu m$ à $1\mu m$). La cartographie du baryum présente quelques petites zones peu étendues plus intenses alors que dans celle de l'yttrium les mêmes zones sont moins intenses. La correspondance de ces deux cartographies met en évidence la présence en faible quantité de la phase parasite $BaCuO_2$ (résultat déjà constaté par diffraction des rayons X). La cartographie du calcium montre que celui-ci a une distribution homogène dans la phase. Dans celle du magnésium la distribution n'apparaît pas clairement pour une teneur de 0.01, par contre pour une teneur égale 0.02 la distribution apparaît inhomogène, résultat confirmé par analyse de la composition. L'observation des deux images aux électrons secondaires présentées dans le coin supérieur gauche ne montre pas une variation importante de contraste. Malgré la présence de la très faible fraction de la phase parasite $BaCuO_2$, cette analyse locale par dispersion d'énergie des rayons X confirme l'homogénéité et la pureté de nos échantillons.

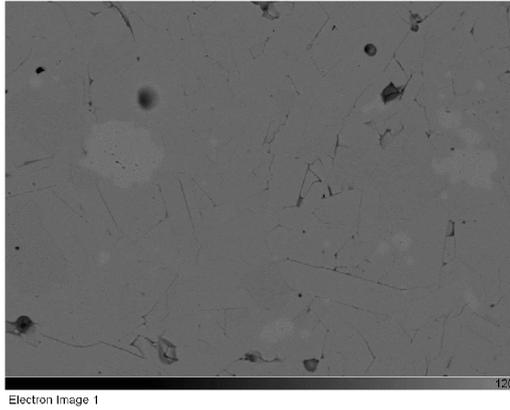
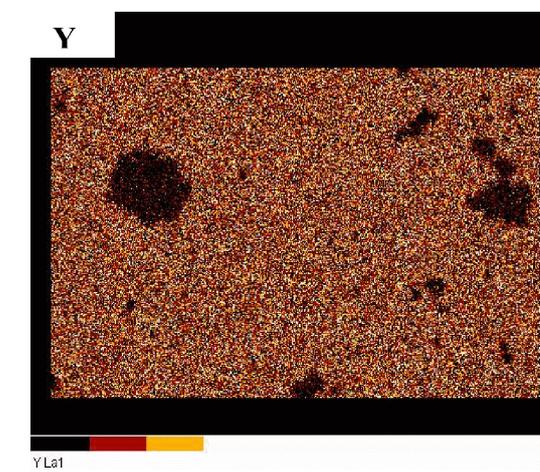
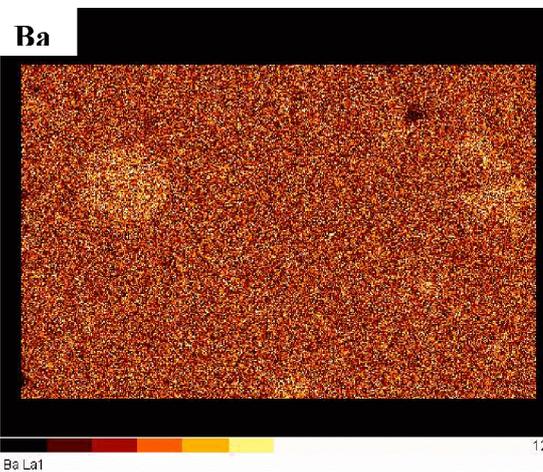
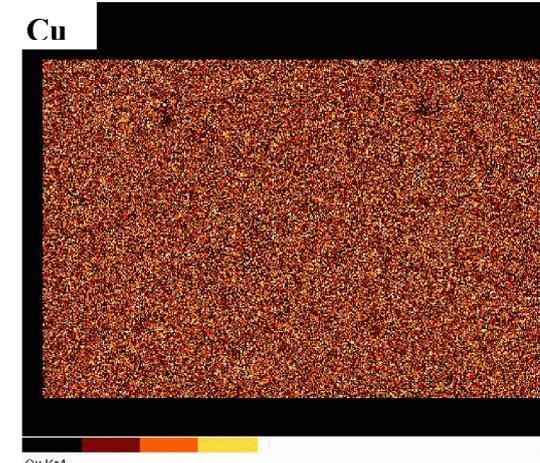
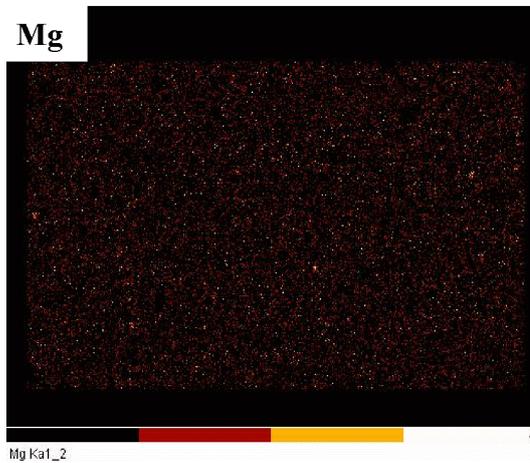
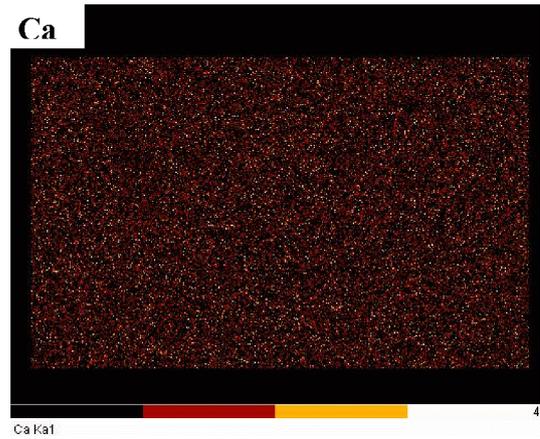
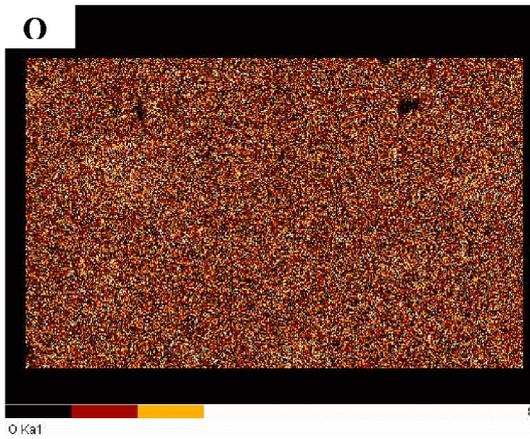
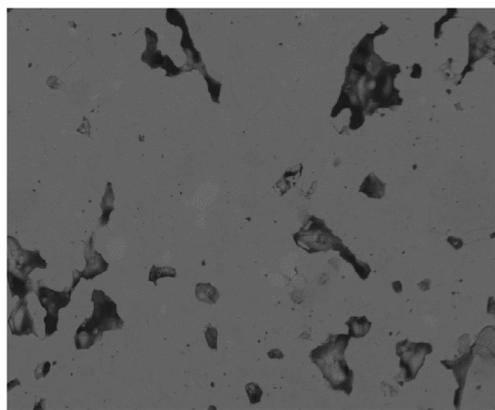


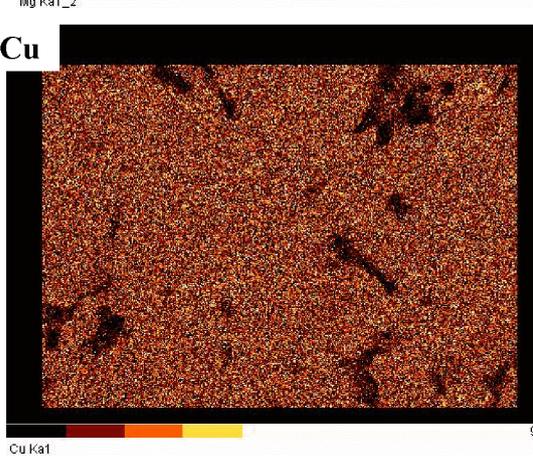
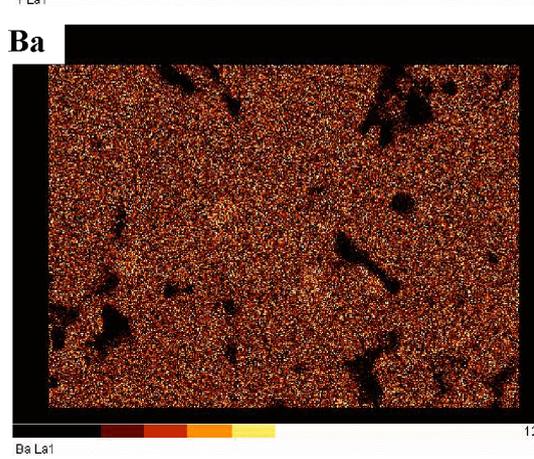
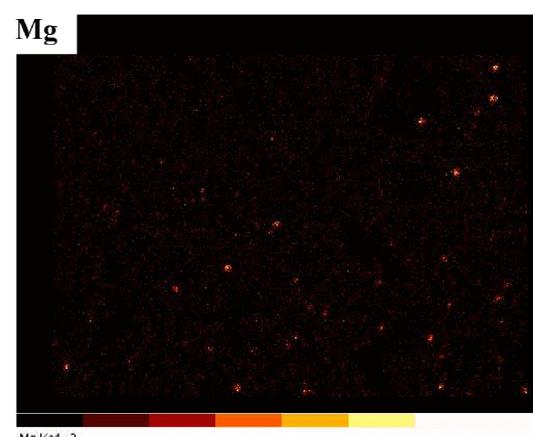
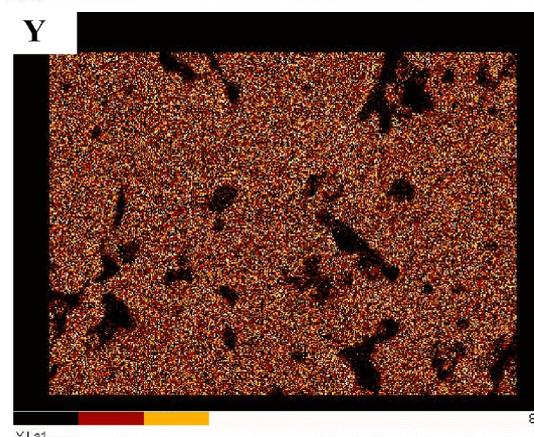
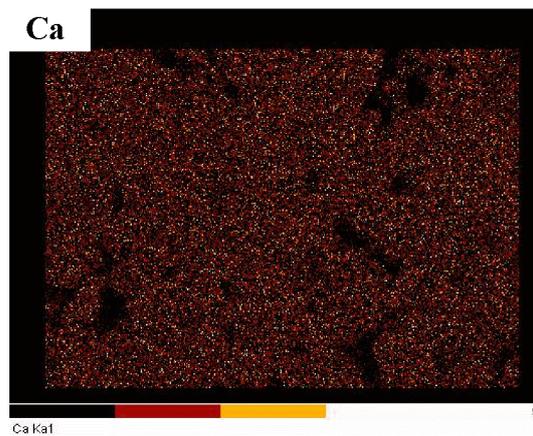
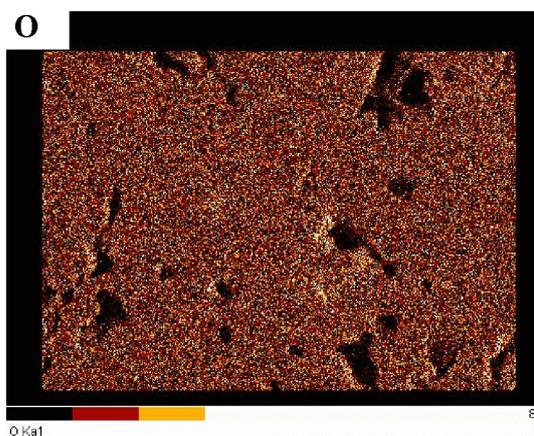
Figure III.22: Image électronique et cartographie des éléments du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ dopé avec une teneur de Mg $x = 0.01$ et une teneur de Ca $y = 0.05$.





Electron Image 1

Figure III.23: Image électronique et cartographie des éléments du composé $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ dopé avec une teneur de Mg $x = 0.02$ et une teneur en Ca $y = 0.15$.



III-3.2 Propriétés magnétiques

III-3.2.1 Courbes de susceptibilité

Les courbes de la susceptibilité DC en fonction de la température des composés $Y_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $y = 0.01, 0.02$ et différentes valeurs de x sont données dans la figure III.24. Elles ont été enregistrées en mode ZFC et FC sous un champ magnétique de 10 Oe. Tous les échantillons dopés montrent un élargissement de la transition. Le même comportement est observé pour la valeur absolue de la susceptibilité à basse température; quand le ZFC augmente avec la teneur de Ca le correspondant FC décroît. Le résultat est l'augmentation à basse température des valeurs $\Delta M = M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$ (où M_{FC} et M_{ZFC} sont les aimantations mesurés dans le mode FC et ZFC respectivement), ceci suggère que le dopage par Ca favorise un renforcement de la capacité de piégeage de flux. Une autre caractéristique de ces courbes peut être remarquée après le début de transition : un changement de la pente dans les courbes ZFC et non pas dans les courbes FC. Ce changement correspond approximativement à la fin de transition FC. Il varie d'un échantillon à un autre selon l'échelle à laquelle il se produit. Cet effet n'est pas observé pour l'échantillon avec $y=0.01$ et $x= 0.2$, ceci est peut être dû à un manque d'homogénéité dans les autres échantillons. Une phase secondaire supraconductrice aurait le même effet mais devrait être visible aussi bien sur la courbe ZFC que FC.

La figure III.24a montre un élargissement de la transition pour les échantillons contenant 0.01 Mg. L'abaissement de T_c se situe entre 11.5 et 16 K. La largeur de la transition a une forte augmentation, près de deux fois comme on le voit pour les échantillons avec 0.2 Ca. Pour la plus haute teneur en Ca ($x = 0.2$), la transition a une largeur supérieure à 30 K. L'augmentation de la teneur en Mg à $y= 0,02$ (figure III.24b) ne change pas significativement la T_c mais la largeur de la transition est abaissée d'environ 50%. La variation de la densité de porteurs de charge (n) en raison du dopage avec Mg [49,54], l'introduction de trous mobiles par substitution avec Ca [88,89] couplé ou non avec différents changements structurales [62], la teneur en oxygène global et le désordre dans les plans CuO_2 [59,90] sont différents mécanismes pouvant être responsables de la variation de T_c .

La T_c et la température d'irréversibilité T_{irr} ont été extraits de ces mesures. La T_c est généralement mesuré au début de diamagnétisme, donc quand M_{FC} ou M_{ZFC} devient négatif. Cela est vrai lorsque le champ DC appliqué n'est pas faible. On a utilisé un domaine de 10 Oe qui est parfois dépassé par le champ qui reste de l'aimant supraconducteur du PPMS. Cet effet se produit parce que le cycle $M(H)$ a été fait à haut champ, après et les mesures ZFC et FC de la $M(T)$ sur chaque échantillon. L'effet du champ rémanent sur les mesures ZFC ou FC est une valeur non

nulle, positive ou négative, de $M(T)$ avant la transition. Pour éviter cela, nous avons pris T_c comme le point où la pente de la courbe commence à changer par rapport à la partie de l'état normal de l'échantillon. La figure III.25 illustre la façon dont T_{irr} et T_c sont déterminées pour les échantillons contenant une teneur fixe de Mg égale à 0.01 et des teneurs de Ca égales à 0.05, 0.20. La figure III.25a montre les courbes de $\Delta M(T)$ près de la transition. $\Delta M(T)$ a été calculée par interpolation linéaire de $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$ entre 70 K et 100 K et en faisant la différence. T_{irr} a été choisi à l'endroit où $\Delta M(T)$ quitte la ligne de base de zéro correspondant à la partie des courbes où $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$ se chevauchent [91]. La figure III.25b montre $\chi(T)$ au voisinage de T_c . Pour plus de clarté, cette figure ne montre pas tous les points mesurés. La ligne de base est aussi la partie où les courbes ZFC et FC se chevauchent. Le point où ces courbes quittent la base, celui où T_c est choisi, est indiqué par des flèches. La même figure donne un exemple de la susceptibilité (aimantation) positif (échantillon avec 0.2 Ca) ou négative (échantillon avec 0.05 Ca) avant le passage de l'état normal à l'état supraconducteur.

T_c , T_{irr} et $\Delta M(10K)$, mesurée pour tous les échantillons de la manière expliquée ci-dessus, ont été rapportés sur la figure III.26. La figure III.26a montre que la réduction de T_c est beaucoup plus importante avec Mg et augmente avec y et x , sauf pour l'échantillon dopé avec 0.2 Ca où le minimum est observé pour une teneur en Mg égale à 0.01. Ainsi, la diminution de T_c avec x , ou du rapport $\Delta T_c/\Delta x$, est plus importante avec Mg que sans Mg. Mg augmente aussi la différence entre T_c et T_{irr} , mais la variation du taux de Mg est sans effet sur T_{irr} lui-même. La variation de $\Delta M(10K)$ lorsque x augmente n'est pas la même pour toutes les valeurs de y : sans Mg, Ca augmente $\Delta M(10K)$, mais la variation est pratiquement indépendante de x ; avec 0.01 Mg, $\Delta M(10K)$ passe par un minimum correspondant à $x=0.15$; avec 0.02 Mg, $\Delta M(10K)$ passe par un maximum correspondant à la même valeur de x . Il ya apparemment un changement de régime du flux piégé. La substitution isovalente de Mg sur le site Cu est censée ne pas modifier la densité de porteurs de charge dans les plans CuO_2 . La situation est différente si la substitution est faite sur le site Cu des chaînes où la valence du cuivre est de +1. Avec une teneur en Mg près de la limite de solubilité, cet événement est possible. Pour les échantillons contenant 0.02 Mg, le maximum de $\Delta M(10K)$ peut être corrélé au minimum de la distorsion orthorhombique, mais rien ne peut être dit pour les autres paramètres.

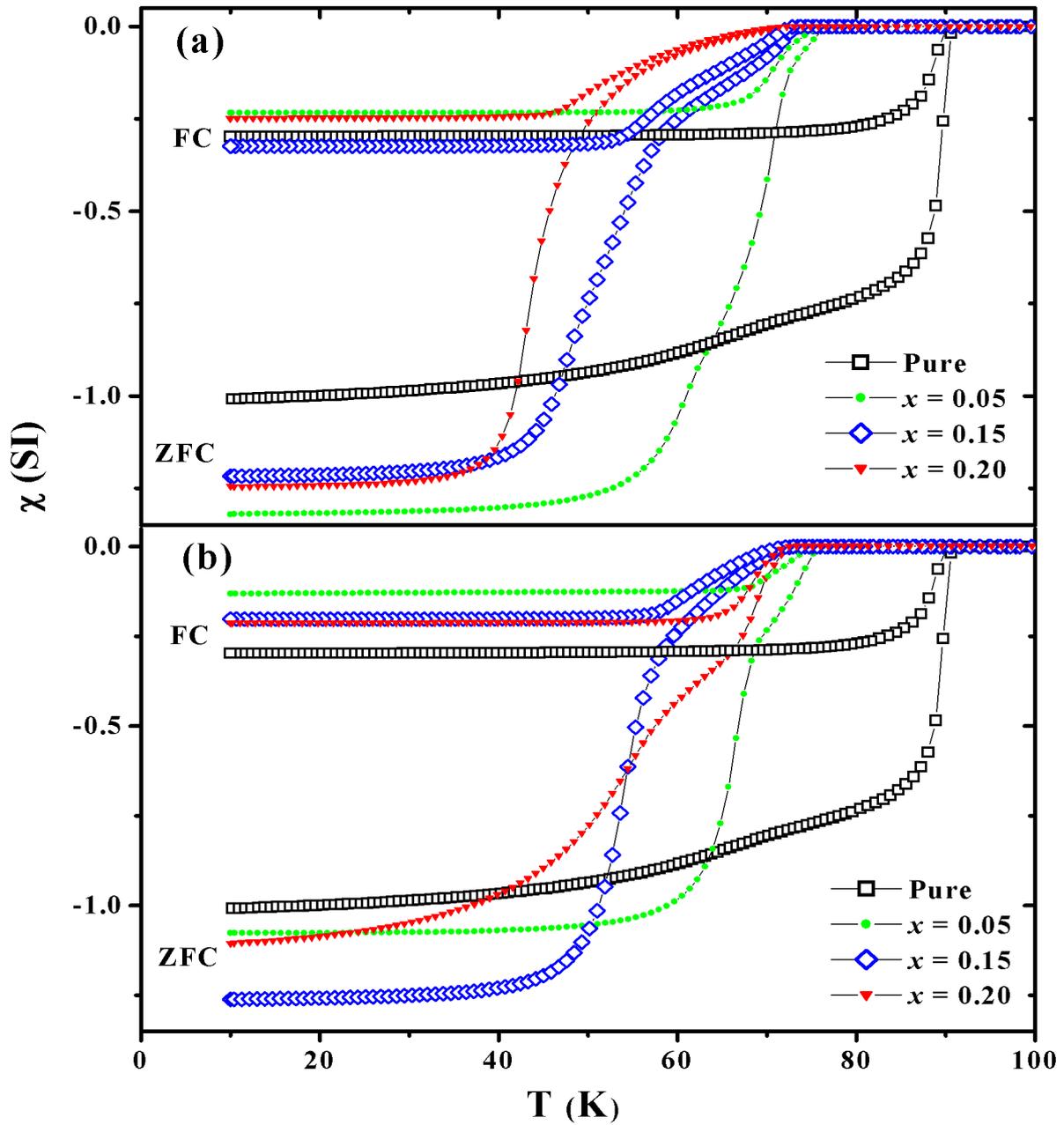


Figure III.24: Courbes ZFC et FC de la susceptibilité DC en fonction de la température des composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ pour différentes teneurs en Calcium et une teneur fixe en Mg : (a) $y=0.01$, (b) $y= 0.02$.

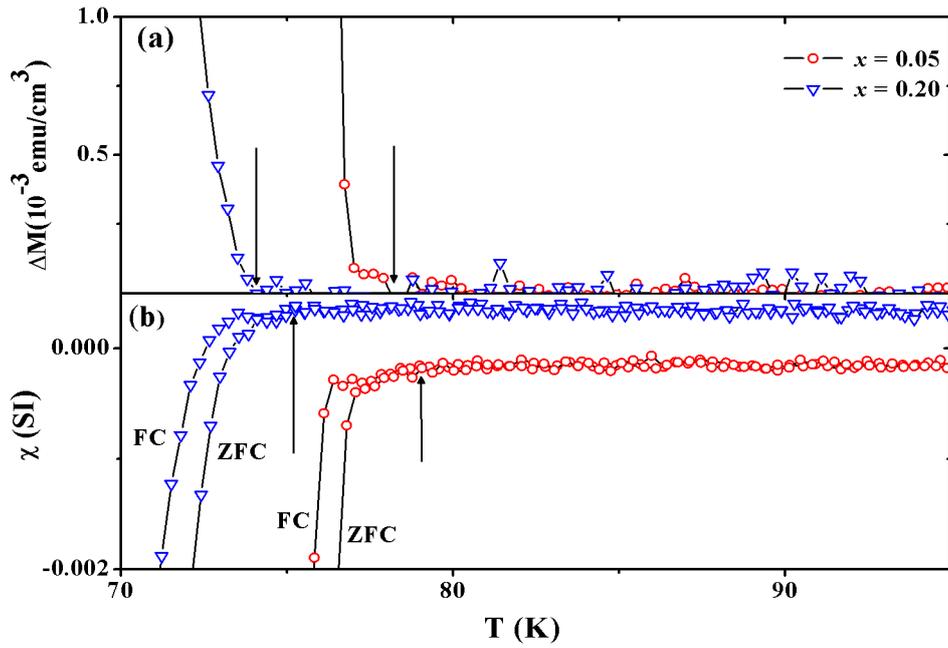


Figure III.25: (a) Variation de $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ en fonction de la température, (b) Variation de $\chi(T)$ au voisinage de T_C pour une teneur fixe de Mg égale à 0.01 et pour des teneurs de Ca égales à 0.05, 0.20. Les flèches indiquent les points où les températures T_{irr} et T_c sont déterminées.

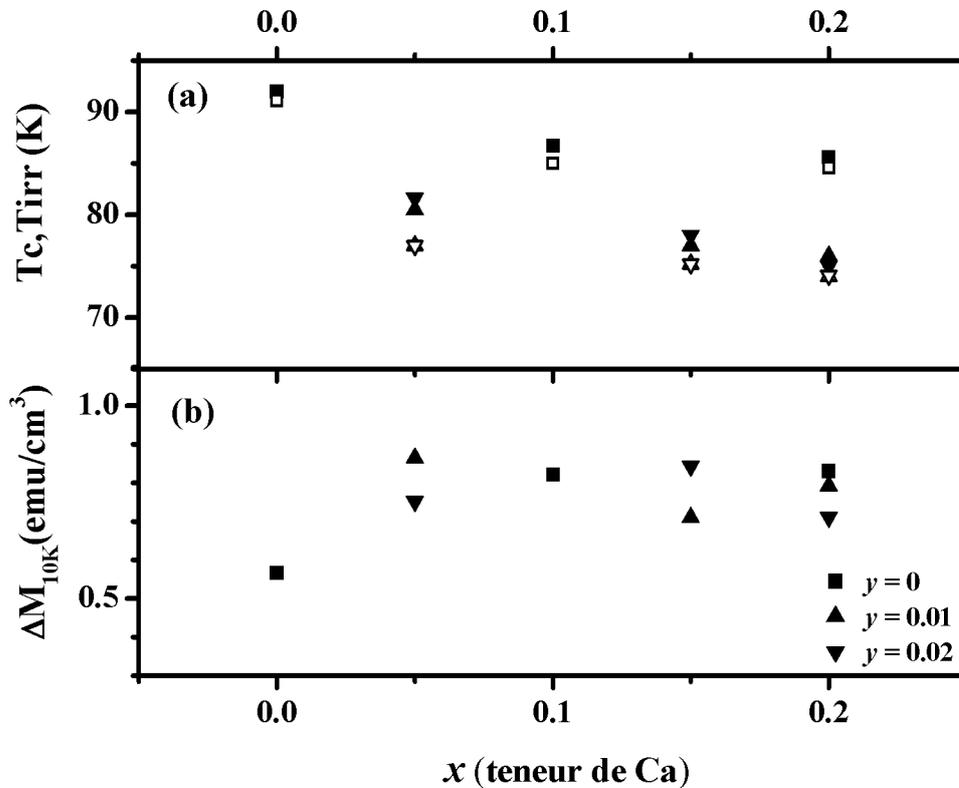


Figure III.26: (a) La variation de la T_c (symbole plein) et de la T_{irr} (symbole vide) en fonction de la teneur x pour : $y = 0.01$ et 0.02 , (b) ΔM mesuré à 10 K.

III-3.2.2 Cycles d'hystérésis et densités de courant critique :

Les cycles d'hystérésis de la figure III.27 des céramiques $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ pour $y = 0.01, 0.02$ et différentes valeurs de x ont été enregistrés à la température de 4.2K à haut champ (jusqu'à 90 kOe). Ils présentent la même forme et indiquent que l'aimantation M diminue à mesure que la concentration de Ca et Mg augmentent à l'exception de l'échantillon dopé avec une teneur de Mg égale à 0.01 et teneur de Ca égale à 0.05 qui présente la plus grande valeur de M . Pour cet échantillon, la valeur de M est même plus grande que celle de l'échantillon pur. C'est aussi l'échantillon qui montre le meilleur degré d'orientation préférentiel déduit de l'analyse DRX. La corrélation de l'orientation des grains avec la force d'ancrage des vortex et donc de la densité de courant critique est forte à cause de l'anisotropie des propriétés magnétiques dans les SHTC. Ainsi l'aimantation observée est la résultante de la projection suivant la direction du champ appliqué des deux composantes parallèle et perpendiculaire aux plans CuO_2 . Lorsque, comme cela a été observé dans les mesures sur les poudres orientées, les grains ont la même orientation une augmentation de l'aimantation est obtenue. La diminution de l'aimantation M pour les autres échantillons peut être due soit à la diminution de la taille moyenne des grains, qui cause la réduction des boucles de courant et par conséquent celle de l'aimantation M , soit à une moindre texturation.

La figure III.28 présente la densité de courant critique $J_c(H)$ déduite des cycles d'hystérésis $M(H)$. Nous considérons uniquement les champs supérieurs à 20 kOe, où le champ démagnétisant et les autres formes et effets de surface peuvent être ignorés. La figure III. 28a montre que pour différentes teneurs de Ca, l'introduction de 0.01 Mg diminue J_c à une plus faible valeur que celle l'échantillon non dopé. L'échantillon avec $x = 0.05$ présente des valeurs de J_c plus élevées, dépassant même celle de l'échantillon non dopé. La courbe $J_c(H)$ de l'échantillon dopé avec $x = 0.2$ présente une forme de plateau à des champs supérieurs à 4 T. Le champ appliqué étant orientée parallèlement à des plans ab , pour minimiser les effets de démagnétisation, cette variation de $J_c(H)$ suggère que les vortex sont verrouillés entre les plans et que, par conséquent, l'échantillon a un bon degré de texture. Le même échantillon présente une $\chi(T)$ avec une transition de forme différente (voir figure III.24a). Pour une teneur de Mg égale à 0.02 (Figure III.28b), le comportement de J_c est différent et ses valeurs en fonction de x passent par un minimum en étant toutes plus élevés que celles de l'échantillon non dopé. Ce minimum, par rapport à x , a été aussi observé dans le $\Delta M(10K)$ des mêmes échantillons (voir figure III.26b). La situation n'est pas la même dans les deux mesures. Avec un faible champ appliqué, l'aimantation $M(T)$ est le résultat des courants supraconducteurs intragranulaires et

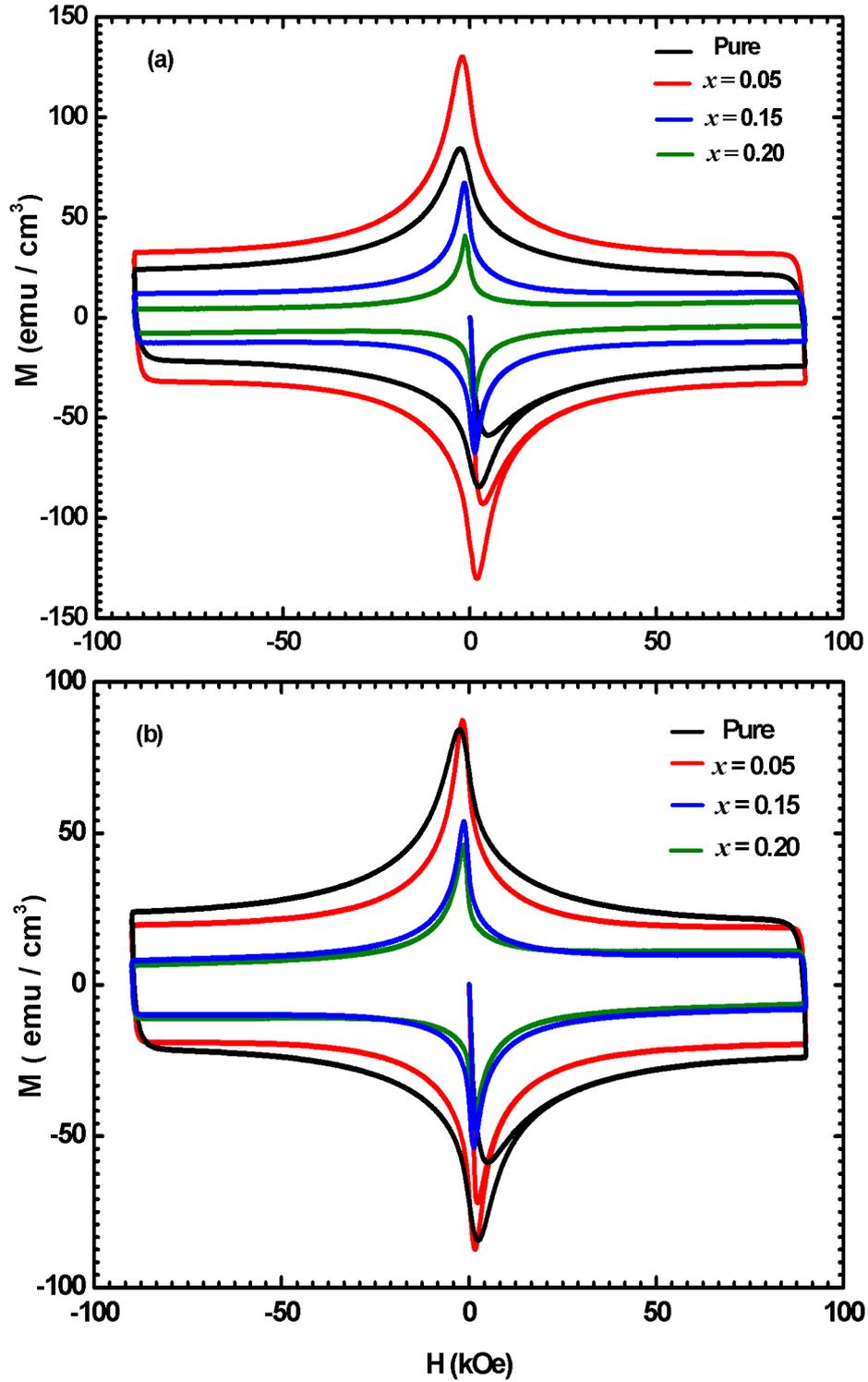


Figure III.27: Cycles d'hystérésis à 4.2 K des échantillons $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$ pour différentes teneurs en Ca et une teneur en Mg égale à : (a) $y=0.01$, (b) $y=0.02$.

intergranulaires. Les courbes $M(H)$, et par la suite $J_c(H)$ mesurés à haut champ appliqué sont le résultat des courants supraconducteurs intragranulaires seulement. Le comportement similaire

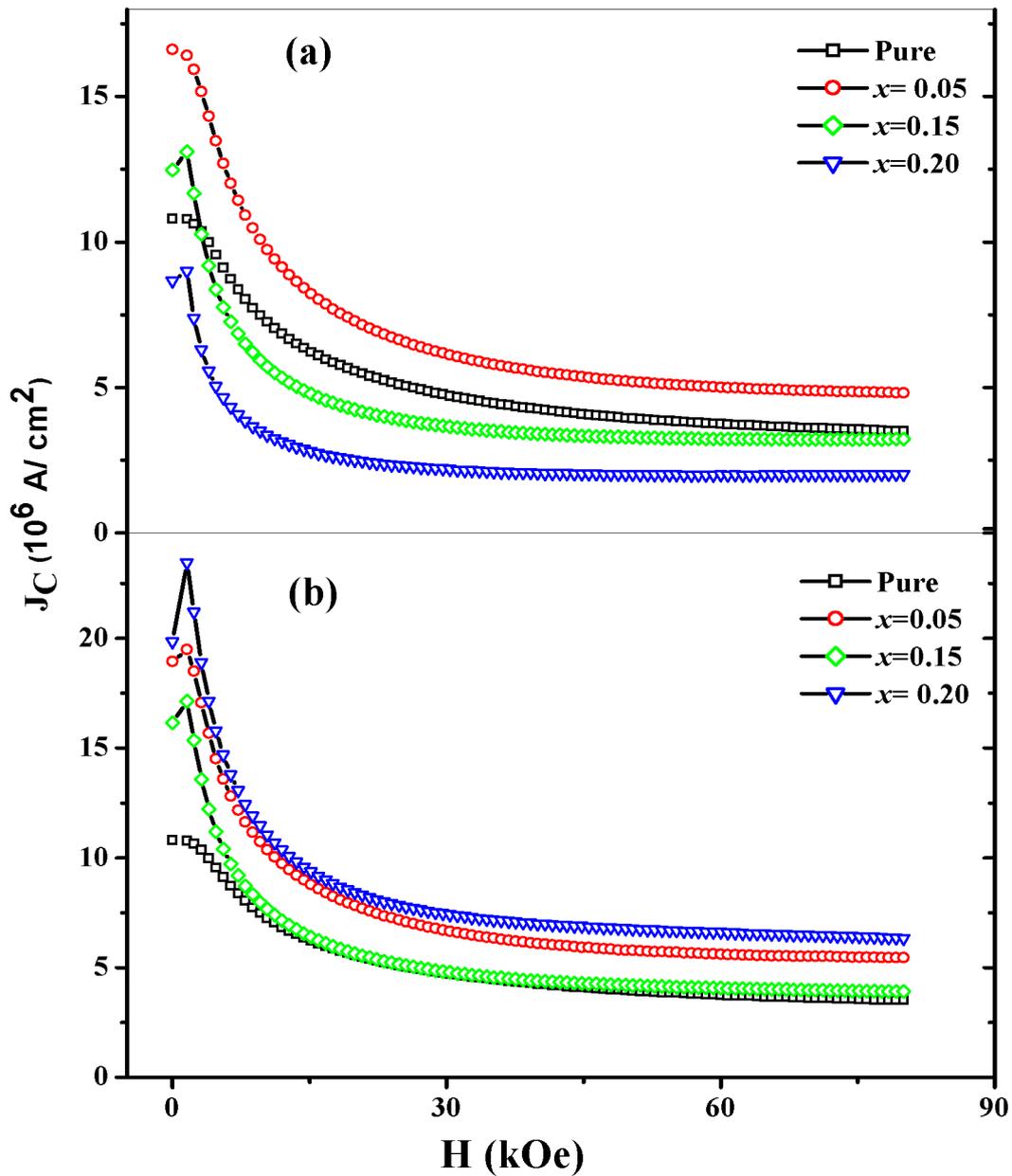


Figure III.28: Densités de courant critique déduites du modèle de Bean à partir des courbes $M(H)$ pour les échantillons $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$ avec : (a) $y=0.01$, (b) $y=0.02$.

des deux types de courbes, en fonction de la teneur x en Ca et pour la même teneur y en Mg, suggère que les courants sont majoritairement intragranulaires et également une amélioration de la connectivité des grains. Ce fait est conforté par les valeurs de J_c supérieures à celle de l'échantillon non dopé.

La réduction de J_c , dans nos échantillons sans Mg, a été observée dans les films minces lorsque la teneur en Ca est d'environ 20% [92]. L'amélioration de la J_c a été observée, à 60K et

70K, lorsque le joint de grain, pas le grain lui-même, est dopé avec Ca [93]. La décroissance de J_c peut être due au désordre induit dans les chaînes par le dopage en Ca. Le co dopage avec Mg semble compenser l'effet de Ca sur le désordre dans les chaînes. Cette compensation est également observée dans les effets sur la largeur de la transition montrée par les mesures $M(T)$ (ZFC et FC). Mg induit une réduction de la taille de grain. Mais Mg substitué sur le site Cu, peut également occuper une place sur les chaînes en changeant la valence de +1 à +2. Cette variation de charge peut expliquer l'amélioration de J_c . Le scénario est possible et peut être expliqué comme suit : une partie d'atomes Mg se substitue sur les sites des plans CuO_2 , réduisant T_c , et l'autre partie se substitue sur les sites des chaînes, augmentant J_c et réduisant la largeur de la transition. Le changement introduit par Mg concerne également les liaisons avec les atomes d'oxygène dans les plans CuO_2 . L'hybridation des états d'énergie dans la liaison Cu-O est réduite lorsque Mg prend la place de Cu. Cela induit des changements structuraux qui peuvent améliorer le piégeage intrinsèque. La situation du co dopage est plus compliquée que celle du dopage avec un seul élément. Il a été démontré que l'augmentation de T_c dans $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_y$ est liée à l'effet direct des ions Ca. Le mécanisme de l'influence de calcium sur la valeur T_c est corrélé à la modification de la bande de conduction induite par Ca [94]. Le calcium restaure la T_c lorsqu' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ est déficitaire en oxygène, ainsi que dans le cas d'un dépassement de la stœchiométrie en oxygène induite par des impuretés non-isovalentes dans diverses positions. Dans notre cas, pour la faible teneur de Mg ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_y$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_y$) il n'y a pas d'amélioration de T_c avec l'augmentation du dopage en Ca, mais une augmentation de la J_c avec la variation de la teneur de Mg de 1% à 2%. Plusieurs auteurs avaient trouvé que la substitution par Mg seul dans YBCO était préjudiciable à J_c [49, 51, 47, 95].

Ce résultat suggère que c'est la faible teneur du dopage par Ca qui permet d'obtenir cette variation de J_c . Nos résultats suggèrent aussi que l'amélioration de J_c peut avoir deux causes différentes: la possibilité de substitution de Mg sur le site de la chaîne et l'effet de Ca. L'amélioration de la J_c peut également avoir pour origine les défauts de taille nanométrique, résultant de la mauvaise décomposition de particules MgO, agissant comme des centres d'ancrage. Des études plus approfondies sont nécessaires pour élucider l'influence des deux dopants.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié l'influence de la substitution du magnésium, sur le site du cuivre, et celle du calcium, sur le site de l'yttrium, sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques de céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Les trois séries de composés étudiées : $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été élaborées par réaction à l'état solide à partir d'oxydes Y_2O_3 , CuO et MgO et de carbonates BaCO_3 et CaCO_3 . Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à une sonde EDAX (Energy Dispersive Spectrometry). Les propriétés physiques des céramiques ont été étudiées à travers des mesures magnétiques en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant ou V.S.M. (Vibrating Sample Magnetometer) et des mesures de résistivité.

- **Composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$**

Les spectres DRX montrent que la phase désirée est largement majoritaire. Pour un taux de dopage égal ou supérieur à 0.02, on remarque la présence des raies attribuées aux phases parasites BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 (Y211), CuO et MgO . La fraction de ces phases parasites augmente avec la concentration de Mg. Le calcul des paramètres de maille réalisé à l'aide du logiciel Wolfram Mathematica 6 montre une diminution du degré d'orthorhombicité et du paramètre de maille c quand le taux de Mg augmente.

L'étude par MEB a montré que le dopage par Mg affecte significativement la granulométrie des échantillons et la forme des grains, généralement aplatie, devient presque sphérique. Pour une telle morphologie, il y a moins de connexion inter-granulaire et plus de porosité. L'incorporation de Mg dans les grains est confirmée par analyse EDAX. L'analyse sur différents grains et plages des pastilles, révèle une distribution inhomogène de Mg dans les grains.

Les courbes de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ enregistrées en mode ZFC et FC sous un champ de 50 Oe montrent une diminution de la température critique de transition supraconductrice T_c^{onset} (estimée au début du signal diamagnétique) de l'ordre de 15 à 20 K avec l'augmentation de la teneur en Mg (de 2% à 4%) et une augmentation de la largeur de transition. Le signal Meissner et par conséquent le volume supraconducteur effectif des échantillons diminue avec l'ajout du Magnésium.

Les mesures de résistance en fonction de la température ont été effectuées sur les échantillons ayant subi un traitement thermique supplémentaire à 920°C pendant 150 h sous flux

d'oxygène. La courbe de $R(T)$ de l'échantillon de référence révèle une $T_c^{on} \sim 92.36$ K avec une largeur de transition assez réduite. Ce dernier résultat est une indication de la bonne qualité de la connexion entre les grains (ou de la conduction inter granulaire) et de la pureté du matériau. Les courbes $R(T)$ des échantillons dopés avec une teneur en Mg égale à 0.05, 0.1 et 0.14 montrent clairement que la T_c décroît au fur et à mesure qu'on rajoute du Mg. Les T_c^{on} de ces échantillons sont estimées à 88.9, 87.6 et 81.3 K respectivement.

- **Composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

Les diagrammes DRX des échantillons dopés avec une teneur en calcium égale à $x = 0.1$ et 0.2 mettent en évidence en plus de la phase supraconductrice la présence d'une petite fraction de la phase parasite $BaCuO_2$, indiquant la substitution partielle du Ca sur les sites de Ba. La substitution du calcium diminue le degré d'orthorhombicité d' $YBa_2Cu_3O_y$, résultat déjà obtenu par d'autres chercheurs. Pour une teneur de Ca égale à 20 % on observe aussi une diminution des paramètres a et b .

Les micrographies MEB montrent une considérable diminution de la taille des grains avec l'ajout du calcium et un changement de leurs formes qui prennent l'allure de bâtonnets. L'analyse EDAX sur différents grains confirme l'incorporation de Ca dans les échantillons dopés et montre que la valeur de x déterminée à partir des pourcentages atomiques est pratiquement égale à la valeur nominale. La même analyse révèle une distribution homogène de Ca dans les grains.

Les courbes $M(T)$ enregistrées en mode ZFC et FC sous un champ de 10 Oe révèlent une décroissance de la T_c^{on} d'environ de 10 K pour une teneur de Ca variant de 0 à 0.1. Le changement de la T_c pour une teneur de Ca de 0.1 à 0.2 est moins important; mais la largeur de transition augmente de 50%. Les courbes d'aimantation montrent aussi que la différence d'aimantation ΔM (entre ZFC et FC à 10 K) augmente en fonction de la teneur de Ca de 0 à 10%, mais entre 10 et 20% aucune variation importante de ΔM n'est observée.

Les cycles d'hystérésis enregistrés à 4.2 K montrent que la substitution du Ca diminue l'aimantation irréversible, ceci atteste d'une détérioration de l'ancrage dans les échantillons. La densité de courant critique J_c déduite par application du modèle de l'état critique de Bean, suit la même variation.

- **Composés $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Mg_y)_3O_{7-\delta}$**

Les spectres DRX des échantillons dopés au Ca et au Mg montrent, pour $y = 0.01, 0.02$ et $x = 0.05, 0.10$, une orientation préférentielle détectée par une plus grande intensité relative des

réflexions ($00l$). Tous les spectres ont été indexés dans la phase orthorhombique. Les paramètres de maille a , b , c et l'orthorhombicité $(a-b)/(a+b)$ ne changent pas beaucoup pour les échantillons dopés avec une teneur de Mg égale 0.01. La substitution par une teneur de Mg égale 0.02 conduit à une légère diminution des paramètres de maille a , b , c , de l'orthorhombicité et du volume de la maille élémentaire.

Les photographies MEB des échantillons dopés avec une teneur fixe en Mg égale à 0.02 et différentes teneurs en Ca montrent clairement que l'insertion du Mg et de Ca a changé considérablement la forme des grains de quelconque et généralement aplatie en une tablette rectangulaire. Pour de telles concentrations en Mg et en Ca, il y a de meilleures connexions intergranulaires et moins de porosité. L'analyse EDAX sur différents grains confirme l'incorporation de Ca et Mg et la composition moyenne déterminée sur vingt grains pour différentes concentrations est pratiquement égale à la nominale, seule l'évaluation de la stœchiométrie de l'oxygène, pas très fiable, peut être surestimée. La cartographie EDAX en éléments ne montre pas une variation importante de contraste, malgré la présence de la très faible fraction de la phase parasite BaCuO_2 . Cette cartographie confirme l'homogénéité et la pureté de nos échantillons.

Toutes les courbes de la susceptibilité DC en fonction de la température enregistrées en mode ZFC et FC sous un champ 10 Oe montrent un élargissement de la transition par rapport au composé non dopé. Le même comportement est observé pour la valeur absolue de la susceptibilité à basse température : quand celle de la ZFC augmente avec la teneur de Ca, celle de la correspondante FC décroît. Le résultat est l'augmentation à basse température des valeurs $\Delta M = M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$, ceci suggère que le dopage par Ca favorise un renforcement de la capacité de piégeage de flux. On remarque aussi au début de transition : un changement de la pente dans les courbes ZFC et non pas dans les courbes FC. Ce changement correspond approximativement à la fin de transition FC. Cet effet n'est pas observé pour $y=0.01$ et $x=0.2$, ceci est peut être dû à un manque d'homogénéité dans les autres échantillons. Les échantillons contenant 0.01 Mg montrent un élargissement de la transition. L'abaissement de T_c se situe entre 11.5 et 16 K. La largeur de la transition a une forte augmentation, près de deux fois comme on le voit pour les échantillons avec 0.2 Ca. Pour la teneur en Ca ($x=0.2$), la transition a une largeur supérieure à 30 K. L'augmentation de la teneur en Mg à $y=0.02$ ne change pas significativement la T_c mais la largeur de la transition est abaissée d'environ 50%.

T_c , T_{irr} et $\Delta M(10\text{K})$, mesurées pour tous les échantillons montrent que la réduction de T_c est beaucoup plus importante avec Mg et augmente avec y et x , sauf pour l'échantillon dopé avec

0.2 Ca où le minimum est observé pour une teneur en Mg égale à 0.01. Ainsi, la diminution de T_c avec x , ou du rapport $\Delta T_c/\Delta x$, est plus importante avec Mg que sans Mg. Mg augmente aussi la différence entre T_c et T_{irr} , mais la variation du taux de Mg est sans effet sur T_{irr} lui-même. La variation de $\Delta M(10K)$ lorsque x augmente n'est pas la même pour toutes les valeurs de y : sans Mg, Ca augmente $\Delta M(10K)$, mais la variation est pratiquement indépendante de x ; avec 0.01 Mg, $\Delta M(10K)$ passe par un minimum correspondant à $x=0.15$; avec 0.02 Mg, $\Delta M(10K)$ passe par un maximum correspondant à la même valeur de x . Il y a apparemment un changement de régime du flux piégé. Pour les échantillons contenant 0.02 Mg, le maximum de $\Delta M(10K)$ peut être corrélé au minimum de la distorsion orthorhombique, mais rien ne peut être dit pour les autres paramètres.

Les cycles d'hystérésis $M(H)$, enregistrés à 4.2 K et à haut champ, présentent la même forme et indiquent que l'aimantation M diminue à mesure que la concentration de Ca et Mg augmentent à l'exception de l'échantillon dopé avec une teneur de Mg égale à 0.01 et teneur de Ca égale à 0.05 qui présente la plus grande valeur de M et même plus grande que celle de l'échantillon pur. C'est aussi l'échantillon qui montre le meilleur degré d'orientation préférentiel déduit de l'analyse DRX. La corrélation de l'orientation des grains avec la force d'ancrage des vortex et donc de la densité de courant critique est forte à cause de l'anisotropie des propriétés magnétiques dans les SHTC.

Les courbes de la densité de courant critique $J_c(H)$ montrent que pour différentes teneurs de Ca, l'introduction de 0.01 Mg diminue J_c à une plus faible valeur que celle l'échantillon non dopé. Seul l'échantillon avec $x = 0.05$ présente des valeurs de J_c plus élevées, dépassant même celle de l'échantillon non dopé. Pour une teneur de Mg égale à 0.02 le comportement de J_c est différent et ses valeurs en fonction de x passent par un minimum en étant toutes plus élevées que celles de l'échantillon non dopé. Le co dopage avec Mg semble compenser l'effet de Ca sur le désordre dans les chaînes. Cette compensation est également observée dans les effets sur la largeur de la transition montrée par les mesures ZFC et FC de $M(T)$. Mg induit une réduction de la taille de grain. Mais Mg substitué sur le site Cu, peut également occuper une place sur les chaînes en changeant la valence de +1 à + 2. Cette variation de charge peut expliquer l'amélioration de J_c . L'amélioration de la J_c peut également avoir pour origine les défauts de taille nanométrique, résultant de la mauvaise décomposition de particules MgO , agissant comme des centres d'ancrage.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] Ruggiero, T. Steve and A. Davide Rudman, «Superconducting Devices», San Diego, Academic Press, p. 396 (1990).
- [2] I. Akheizer, «Electromagnétisme et ondes électromagnétique», p. 308, Ed Mir. Moscow (1989).
- [3] M. Tinkham, «Introduction to Superconductivity», Ed McGRAW-HILL Inc USA, pp.10-12 (1996).
- [4] W. Mercurrof, « Aspect modernes de la physique des solides », pp.117-121, Ed Masson et Cie, France (1969).
- [5] C. Kittel, «Physique de l'état solide», p.383, Ed Dunod, France (1996).
- [6] E.C. Morelli, «Supraconductivité H_{Tc} et flux magnétiques», p.10, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (1999).
- [7] F. Gervais, «Les nouveaux supraconducteurs», p.150, Ed Lavoisier, France (1991).
- [8] J.M. Triscone and O. Fischer, *La recherche*. **252**, Vol.24, 281 (1993).
- [9] K. C. Goretta and N. Chen, Argonne National Laboratory, IL 60439, USA (1999).
- [10] C. Kittel, « Physique de l'état solide », pp. 357-360, Ed. Dunod, Paris (1983).
- [11] E. Guilmeau, « Thèse de doctorat », Université de CAEN, Basse Normandie, (2003).
- [12] P. Tixador « Les supraconducteurs », Hermes Science Publications, Paris (1995).
- [13] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [14] R. B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1726-1729 (1997).
- [15] M. Kugler and Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4911 (2001).
- [16] A. G. Loeser, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier and A. Kapitulnik, *Science* **273**, 325-329 (1996).
- [17] G. M. Zhao K. Conder, H. Keller, and K. A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2333 (2001).
- [18] B. Batlogg, R. J. Cava, A. Jayaraman, R. B. van Dover, G. A. Kourouklis*, S. Sunshine, D. W. Murphy, L. W. Rupp, H. S. Chen, A. White, K. T. Short, A. M. Mulsce, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2333 (1987).
- [19] M. Brousseau, " Physique du solide ", p.320, Ed. Masson, Paris, (1992).
- [20] D. Bishop, *Nature*. **382**, 360 (1996).
- [21] K. Harada, T. Matsuda, H. Kasai, J. E. Bonevich, T. Yoshida, U. Kawabe, and A. Tonomura, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3371-3374 (1993).
- [22] M. Tsitrone. *La recherche*. **262**, Vol.25, 216 (1994).

- [23] J.E. Hoffman, « Thèse de doctorat », University Of California, Berkley, (2003).
- [24] T.Reuss, « Thèse de doctorat », Université Joseph Fourier, Grenoble, (2000).
- [25] P. Mathieu and Y. Simon, Europhys, Lett **5**, 67 (1988).
- [26] W.A. Fietz, W. Webb, Phys. Rev. **178**, 657 (1969).
- [27] C.P. Bean, Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).
- [28] S. Senoussi, C. Aguilon, P. Manuel, Physica C175, 202 (1991).
- [29] S. Ouazi, «Thèse de Doctorat», Université Paris -Sud, Octobre (2004).
- [30] Chubukov A.V., Pines D. et Schmalian J., à paraître dans «The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors», ed K.H. Bennemann and J.B. Ketterson (Springer- Verlag), condmat /0201140 (2002).
- [31] Stenuit Geoffrey, «Mémoire de DEA en physique», Université catholique de Louvain, Belgique, (1999).
- [32] K. Asayama, Y. Kitaoka, and Y. Kohori, Physica C **8**, 2125 (1988).
- [33] J.I. Budnick, Z. Tanet and M. Filipkowski., Europhysics Letters **5**, 651 (1988).
- [34] G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki et T. Murakami, Phys. Rev. Lett. **59**, 1613 (1987).
- [35] Z.Konstantinovié « Thèse de doctorat en science », Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2000).
- [36] D. Estève, J.M. Martinis, C. Urbina, M.H. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **3**, 1237 (1987).
- [37] Achkir D., Poirier M., Bonn D.A., Liang R. et Hardy W.N., Phys. Rev. B **48**, 13184 (1993).
- [38] F. Ben Azzouz, M. Zouaoui, K.D. Mani, M. Annabi, G. Van Tendeloo and M. Ben Salem, Physica C **442**, 13 (2006).
- [39] S.Savard, «Thèse de Doctorat», Université de Sherbrooke, Canada (2004).
- [40] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Ushida, Y. Tokura, Phys. Rev. B **40**, 2254(1989).
- [41] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower, Physica C **176**, 95 (1991).
- [42] P. Larsson, « Thèse de doctorat », Göteborg Sweden, (1999).
- [43] J.D.Jorgensen, B.W. Vial, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H.Claus, W.K.Kwork, phys. Rev.B **41**, 1861(1990).
- [44] S.Ouazi, «Thèse de doctorat », Université de Paris Sud Centre d'Orsay, (2004).

- [45] J. Bobroff, «Habilitation à Diriger des Recherches, Spécialité Sciences Physiques», Université Paris Sud, Centre d'Orsay, (2004).
- [46] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, M. Takano, *Physica C* **281**, 69-75(1997).
- [47] J. Figueras, T. Puig, A. E. Carrillo, X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1067–1073 (2000).
- [48] W. M. Tiernan, R. B. Hallock, J.C.W. Chien, B.M. Gong, *Phys. Rev B* **44,9** 4661-4663 (1991).
- [49] L. Raffo, R. Caciuffo, D. Rinaldi, F. Licci, *Supercond. Sci. Tech.* **8**, 409-414 (1995).
- [50] Y Saito, T. Noji, A. Endo, N. Higuchi, K. Fujimoto, T. Oikawa, A Hattori, K. Furuse, *Physica B* **148**, 336 (1987).
- [51] J. Figueras, A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors, *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. **117** 873-877 (1999).
- [52] G. Roth, P. Adelman, R. Ahrens, B. Blank, H. Bürkle, F. Gompf, G. Heger, M. herview, M. Nidel, B. Obst, J. Pannetier, B. Raveau, B. Renker, H. Rietschel, B. Rudolf, H. Wühi, *Physica C* **162-164**, 518 (1989).
- [53] G.Xiao, F.H.Streiz, A.Gavrin, Y.W.Du, C.L.Chien, *Phys. Rev.B* **35**, 8782 (1987).
- [54] Anand Vyas, C.C. Lam , L. J. Shen, *Physica C* **341-348**, 935-936 (2000).
- [55] D.Vielhand, M.Wuttig and L. E. Cross, *Ferroelectrics* **120**, 71 (1991).
- [56] J.C.L. Chow, H.-T. Leung, W. Lo and D. A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **011**, 369-374 (1988).
- [57] G.W.Kammlot, T.H.Tiefel, S.Jin, *Appl.Phys.Lett* **56**, 2459 (1990).
- [58] P. Starowicz, J. Sokolowski, M. Balanda, A. Szytula, *Physica C* **363**, 80 (2001).
- [59] V. P. S. Awana and A.V. Narlikar, *Phys. Rev. B* **49**, 6353 (1994).
- [60] X. S. Wu, S. S. Jiang, J. Lin, J. S. Liu, W. M. Chen, X. Jin, *Physica C* **309**, 25 (1998).
- [61] Giri. Rajiv, V. P. S. Awana, H. K. Singh, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava, Anurag Gupta, B. V. Kumaraswamy, H. Kishan *Physica C* **419**, 101 (2005).
- [62] V. P. S. Awana, S.K. Malik, W.B.Yelon, Cludio.A. Cardoso, O.F. de Lima, A. Gupta, A. Sedky, S. B. Samanta, A.V. Narlikar, *Physica C* **338**, 197 (2000).
- [63] A.Manthiram, S.J. Lee J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 278.
- [64] K. Hatada, H. Shimizu, *Physica C* **304**, 89 (1998).
- [65] J. P. Guha, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (5), C273 (1988).
- [66] A. Manthiram and J. B. Goodenough, *Nature.* **329**, 701 (1987).

- [67] X. Z. Wang, M. Henry and J. Livage, *J. Solid State Comm.* **64**, 881 (1988).
- [68] P. Odier, B. Dubois, M. Gervais and A. Douy, *Mat. Res. Bull.* **24**, 11 (1989).
- [69] S. Roth, K. L. Davis and J. R. Dennis, *Adv. Ceram. Mater.* **2**, 303 (1987).
- [70] P. Monod, B. Dubois and P. Odier, *Physica C* **153-155** 1489 (1988).
- [71] K. G. Frase and C D. R. Larke, *Adv. Ceram. Mater.* **2** 295 (1987).
- [72] W. Wong-Ng, L.P. Cook, and F. Jiang, *J. Amer. Ceram. Soc* **81**, 1829 (1998).
- [73] J.D. Jorgenson, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K/J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Sculler, C.U. Segre, K. Zhang, M.S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- [74] A. Bouaaddi, «Thèse de doctorat », Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc (2010).
- [75] T. Delage, « Thèse de doctorat », Université de Limoges, (2003).
- [76] L. Beaunier, « Surfaces, interfaces et films minces », p.66, Ed- Dunod France (1990).
- [77] Joseph F. Keithley “ Low Level Measurements”, P4-45,4-47, 5^{ème} Edition (1996).
- [78] ICDD.JCPDS- International Centre for Diffraction Data (1997).
- [79] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, Batlogg B, M. Marezio, K. M. Rabe, J.J Krajewski, W. F. Jr. Peck and L. W. Jr. Rupp, *Physica C* **165**, 419 (1990).
- [80] X. S. Wu, W. S. Tan, Y. M. Xu, E. M. Zhang, J. Du, A. Hu, S. S. Jiang, J. Gao, *Physica C* **398**, 131 (2003).
- [81] Ke-Xi Xu, Jing-He Qiu and Li-yi Shi, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 178-183 (2006).
- [82] M.A. Schofield, M. Beleggia, Y. Zhu, K. Guth, C. Jooss, *Phys. Rev. Lett* **92**, 195502 (2004).
- [83] S. Senoussi, *Journal de Physique III* **2**, 1041(1992).
- [84] H. Huhtinen, V.P.S. Awana, A. Gupta, H. Kishan, R. Laiho, A.V. Narlikar, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, S159(2007).
- [85] A. Zahariev, E. Nazarova, K. Nenkov, T. Mydlarz, V. Kovachev, *AIP Conf. Proc.* **1203**, 367 (2009).
- [86] J. F. Bringley, T. M. Chen, B. A. Averill, K. M. Wong and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **38**, 2432 (1988).
- [87] Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L580 (1988).
- [88] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **5**, 12911 (1995).
- [89] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and Al. Nazzal, *Phys. Rev. B* **38**, 7156 (1988).
- [90] V. P. S. Awana, S. K. Malik and W. B. Yelon, *Physica C* **262**, 272 (1996).

- [91] V. N. Vieira, I. C. Riegel and J. Schaf, *Phys. Rev. B* **76**, 024518 (2007).
- [92] S. H. Naquib and A. Semwal, *Physica C* **425**, 14 (2005).
- [93] Y. Zhao and C. H. Cheng, *Physica C* **386**, 286 (2003).
- [94] O.A. Martynova, D.V. Potapov, V.E. Gasumyants, E.V. Vladimirskaia, *Physica C* **471**, 308–313 (2011).
- [95] X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, J. Plain, J. Figueras, X. Granados, A. E. Carrillo, E. Varesi, F. Sandiumenge and P. Tixador, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 879 (2000).

Abstract

Superconducting polycrystalline compounds of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$ were synthesized by standard solid state reaction using a stoichiometric mixture of Y_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgO and CuO . The effect of partial substitution, of Ca for Y and/or Mg for Cu, on structural, compositional, electrical and magnetic properties are investigated. All doped samples were found to be single phase. Substitution by more than 2% of magnesium causes an increase of spurious phases. Very small fraction of BaCuO_2 secondary phase is identified at 2θ between 28° and 31° in all doped samples. Energy Dispersive Analysis of X rays (EDAX) revealed that the distribution of Ca in the sample is quite homogenous while the distribution of the MgO particles seems to be inhomogeneous. The chemical doping with Ca and Mg induces a finer, best connected and closely packed grains. This can improve the percolation path of the superconducting current. This morphology of grains would bring more disorder in the grain boundary region, which results in an increase of vortex pinning and critical current density. DC susceptibility measurements show that superconducting transition temperature T_c is reduced by Ca alone and much more when there is also Mg. These measurements have been analysed accurately in order to determine the variations, versus the content of Ca and Mg, of the width of the transition, the temperature of irreversibility T_{irr} and the difference between the ZFC and FC magnetizations. The critical current density J_c , deduced from the $M(H)$ hysteresis loops, does not follow the same variation versus the content of Ca when the content of Mg is changed. Ca alone reduces J_c for $x=0.1$; 0.2 . Together with Ca, Mg seems to compensate the reduction of J_c and increasing its content near the solubility limit gives higher J_c than in the undoped sample.

Keywords: YBaCuO, Ca/Mg doping, T_c variations, Critical current, Magnetization, Susceptibility

Résumé

Des composés supraconducteurs polycristallins $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Mg}_y)_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été élaborés par réaction à l'état solide à partir des mélanges stœchiométriques Y_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgO et CuO . L'effet de la substitution partielle, de Ca sur le site de Y et/ou de Mg sur site de Cu, sur les propriétés structurales, compositionnelles, électriques et magnétiques sont étudiés. Tous les échantillons ont été indexés dans la phase orthorhombique. La substitution avec un taux de Mg supérieur à 2% augmente la fraction des phases parasites. Une petite fraction de la phase parasite BaCuO_2 est détectée par des pics dans l'intervalle 2θ de 28° à 31° dans tous les échantillons. L'analyse par dispersion d'énergie des Rayons X (EDAX) révèle une distribution homogène de Ca dans l'échantillon tandis que la distribution des particules MgO semble inhomogène. Le dopage chimique avec Mg et Ca induit de meilleurs grains, mieux connectés et plus imbriqués. Ceci peut améliorer le chemin de percolation du courant électrique. Cette morphologie des grains apporte plus de désordre dans les joints de grains, avec comme résultat une augmentation de l'ancrage des vortex et de la densité de courant critique. Les mesures de la susceptibilité DC montrent que la température de transition supraconductrice T_c est réduite par le dopage avec Ca seul et plus lorsque Mg est aussi présent. Ces mesures ont été analysées profondément afin de déterminer les variations, en fonction de Ca et de Mg, de la largeur de transition, de la température d'irréversibilité T_{irr} et de la différence entre M_{FC} et M_{ZFC} des aimantations mesurées dans les modes FC et ZFC. La densité de courant critique $J_c(H)$ déduite des cycles d'hystérésis $M(H)$, ne suit pas la même variation lorsque les teneurs de Ca et Mg changent. Le dopage avec Ca réduit la J_c pour $x=0.1$; 0.2 . Le dopage par Mg et Ca semble avoir un effet de compensation de la diminution de J_c et lorsque la teneur en Mg est proche de la limite de solubilité des valeurs de J_c supérieures à celles de l'échantillon non dopé peuvent être obtenues.

Mots clefs: YBaCuO, Dopage Ca/Mg, Variations T_c , Courant critique, Aimantation, Susceptibilité.