

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :83/DS/2019

Série :07/phy/2019

**THESE**

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN  
PHYSIQUE

**SPECIALITE : Sciences des matériaux**

**THEME**

Etude des propriétés physiques des céramiques  
supraconductrices dopées :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Par :

**CHAMEKH Souheila**

SOUTENUE LE :25/04/2019

Devant le jury :

<b>Président</b>	E. H. BOUDJEMA	Prof	Université des Frères Mentouri Constantine 1
<b>Rapporteur</b>	A. BOUABELLOU	Prof	Université des Frères Mentouri Constantine 1
<b>Examineurs</b>	N. BENOUATTAS	Prof	Université de Sétif 1
	N. BOUSSOUF	M.C.A	Centre universitaire Mila

# Remerciements

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 (UFMC1) sous la direction de Monsieur **A. Bouabellou**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes –UFMC1.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères reconnaissances à mon directeur de thèse, Monsieur **A. Bouabellou**, pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé, pour ses conseils scientifiques précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de la réalisation de cette thèse de Doctorat.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **E. H. Boudjema**, Professeur au Département de Physique de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail.

Je remercie les deux examinateurs Monsieur **N. Benouattas**, Professeur à l'Université de Sétif 1, et M<sup>elle</sup> **N. Boussouf**, Maître de Conférences A au Centre universitaire de Mila, pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier d'apprécier l'aide et le soutien d'enseignants-chercheurs et de thésards du Département de Physique. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma profonde gratitude.

# Sommaire

# SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

## CHAPITRE I : Généralités

I-1-Introduction ..... 3  
I-2-Bref historique supraconductivité depuis ..... 3  
I-3-Principales caractéristiques remarquables des supraconducteurs..... 5  
I-3-1-Résistivité électrique ..... 5  
I-3-2-Effet Meissner ..... 5  
I-3-3-Surface critique ..... 6  
I-3-4- Capacité calorifique..... 7  
I-3-5- Le gap..... 8  
I-4-Grandeurs caractéristiques..... 8  
    I-4-1-Longueur de cohérence ..... 8  
    I-4-2- Longueur de pénétration..... 9  
I-5-Théories de la supraconductivité ..... 9  
    I-5-1-Théorie des frères LONDON ..... 9  
    I-5-2- Théorie de Ginzburg-Landau ..... 9  
    I-5-3-Théorie BCS ..... 10  
I-6-Deux types de supraconducteurs ..... 11  
I-7-Vortex ..... 13  
I-8- Effet Josephson..... 15  
I-9-Exemples d'application de la supraconductivité ..... 16

## CHAPITRE II : Structure cristallographique Et Effet du Dopage

II-1-Supraconducteurs à haute température critique(SHT<sub>c</sub>)..... 20  
II-2-Diagramme de phases..... 21

## **SOMMAIRE**

---

II-2-1- Phase antiferromagnétique.....	22
II-2-2-Phase supraconductrice .....	23
II-2-3-Etat normale.....	24
II-3-Structure cristallographique de l'YBCO.....	25
II-4-L'effet de la stœchiométrie d'oxygène.....	28
II-4-1-L'effet de la température critique .....	28
II-4-2-Effet sur les paramètres de maille.....	29
II-5-Effet des substitutions .....	31

### **CHAPITRE III : Techniques Expérimentales**

III-1-Introduction.....	34
III-2-Diagramme de phases .....	34
III-3-Procédure d'élaboration des échantillons .....	36
III-4-Techniques expérimentales.....	39
III-4-1-La diffraction des rayons X .....	39
III-4-1-a-Principe.....	39
III-4-1-b-Analyse des spectres DRX.....	40
III-4-2-Microscopie électronique à balayage.....	41
III-4-2-a-Principe et intérêt de la technique.....	41
III-4-2-b-Caractérisation EDS.....	42
III-4-3-la résistivité électrique .....	42
III-4-4-Susceptibilité magnétique.....	44
III-4-5-Spectroscopie Raman .....	44
III-4-5-a-Introduction.....	44
III-4-5-b-Principe.....	44
III-4-5-c-Applications.....	46

### **CHAPITRE VI : Résultats Et Discussions**

IV-1-Substitution par Ni.....	48
IV-1-1-Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	48
IV-1-2-Evolution des paramètres de maille.....	51

## *SOMMAIRE*

---

IV-1-3-Etude de la microstructure par MEB.....	56
IV-1-4-Analyse EDX.....	57
IV-1-5-Résultats des mesures de résistivité électrique.....	59
IV-1-6-Résultats des mesures de susceptibilité magnétique.....	60
IV-1-7-Spectroscopie Raman.....	61
IV-2-Substitution par Ag.....	64
IV-2-1-Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	64
IV-2-2-Evolution des paramètres de maille.....	66
IV-2-3-Etude de la microstructure par MEB.....	69
IV-2-4-Analyse EDX.....	70
IV-2-5-Résultats des mesures de résistivité électrique.....	71
IV-2-6-Résultats des mesures de susceptibilité magnétique.....	72
IV-3-Substitution par le Mn.....	73
IV-3-1-Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	73
IV-3-2-Evolution des paramètres de maille.....	75
IV-3-3- Etude de la structure par MEB .....	78
IV-3-4-Analyse EDX.....	79
IV-3-5-Résultats des mesures de résistivité électrique.....	81
IV-3-6-Résultats des mesures de susceptibilité magnétique.....	81
IV-4-Substitution par le cobalt.....	82
IV-4-1-Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	82
IV-4-2-Evolution des paramètres de maille.....	83
IV-4-3-Etude de la microstructure par MEB.....	86
IV-4-4-Résultats des mesures de résistivité électrique .....	87
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>90</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>94</b>

# 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  $T_c$  température critique dite  $T_c$ .

Le phénomène de la supraconductivité a été découvert pour la première fois, en 1911, par le Physicien H. Kamerlingh Onnes [1] à Leiden, quand il a remarqué que le mercure perd toute résistance électrique à 4,18 K. Depuis cette découverte, la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs n'a cessé de s'intensifier avec comme objectif trouver des conducteurs présentant cette propriété à la température ambiante. Cette recherche s'est accrue depuis 1986 avec la découverte des matériaux supraconducteurs dits à « haute température critique » (SHTC) [2]. Ces matériaux possèdent des propriétés supraconductrices à des températures supérieures à 20 K et pouvant aller jusqu'à 134 K à pression ambiante pour l' $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Ce supraconducteur atteint une température critique de 164 K sous très forte pression [3,4].

Depuis plus de trente ans, l'effet du dopage des cuprates a fait l'objet de nombreuses études [5-9], notamment à cause de la présence des plans  $\text{CuO}_2$  dans lesquels se déroulent la plupart des propriétés électroniques. En plus de cette particularité commune à tous les cuprates, le composé YBCO présente une autre caractéristique essentielle qui est l'existence des sites chaînes Cu-O. L'YBCO est l'un des composés les plus étudiés parmi les cuprates à haute température critique, en raison de la simplicité de la procédure de sa synthèse par réaction à l'état solide, de la disponibilité des poudres de départ et de la non-toxicité du matériau, en comparant avec les autres supraconducteurs tels que les oxydes à base de Tl et de Hg [10]. Et c'est ce qui a motivé le choix de ce composé pour notre étude.

Dans ce travail, nous souhaitons apporter une contribution à l'étude de l'effet de substitution par des métaux de transitions tels que le nickel, le manganèse, l'argent et le cobalt sur les propriétés physiques des céramiques supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu historique sur les matériaux supraconducteurs, les différents types de supraconducteurs, les théories liées au phénomène de la supraconductivité, leurs caractéristiques, et les domaines de leurs possibles applications.

Le second chapitre est constitué de deux parties. La première partie est consacrée à la description de la structure cristalline des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  plus tôt comme ceci : alors que la deuxième partie porte sur les effets de la substitution par les ions Ni, Ag, Mn et Co.

Le troisième chapitre décrit la méthode d'élaboration des échantillons de la phase supraconductrice YBCO ainsi que les techniques expérimentales d'analyse utilisées pour leurs

caractérisations. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la microscopie Raman, les mesures de la résistivité électrique  $\rho(T)$  et de la susceptibilité magnétique DC en fonction de la température.

Aller plus loin, on regroupe les principaux résultats expérimentaux obtenus de l'étude qui a porté sur les échantillons. L'interprétation et la discussion de ces résultats y sont présentées. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale et une liste des références bibliographiques utilisées.

# Chapitre I

*Généralités*

## I.1. Introduction

Ce chapitre traite des notions scientifiques de base qui sont essentielles pour la compréhension du sujet. Les propriétés découlant de la supraconductivité et ainsi que les principales théories qui permettent d'expliquer ce phénomène physique y sont rappelées succinctement.

Les matériaux supraconducteurs peuvent être des métaux tels que le mercure ou encore le plomb, des oxydes comme le cuprate d'yttrium et de baryum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ou encore des fullerènes tels que le matériau C60.

Un matériau supraconducteur est connu par le fait que lorsqu'il est refroidi en dessous d'une certaine température critique notée  $T_c$ , il subit une transition vers l'état supraconducteur. Cet état est caractérisé par une résistance électrique nulle et un diamagnétisme parfait (pour des supraconducteurs de type I décrits dans ce chapitre). Cette transition s'accompagne aussi d'une discontinuité de la capacité calorifique du matériau. Ces différentes propriétés font aussi que les matériaux supraconducteurs sont de plus en plus utilisés dans les technologies de pointes.

## I.2. Bref historique de la supraconductivité

En 1911, le physicien néerlandais Heike Kamerlingh-Onnes [11] a remarqué, en refroidissant le mercure en dessous de 4.11 K, que sa résistance électrique chute soudainement à une valeur extrêmement faible: il devient supraconducteur. Il s'agit de la première observation de la supraconductivité.

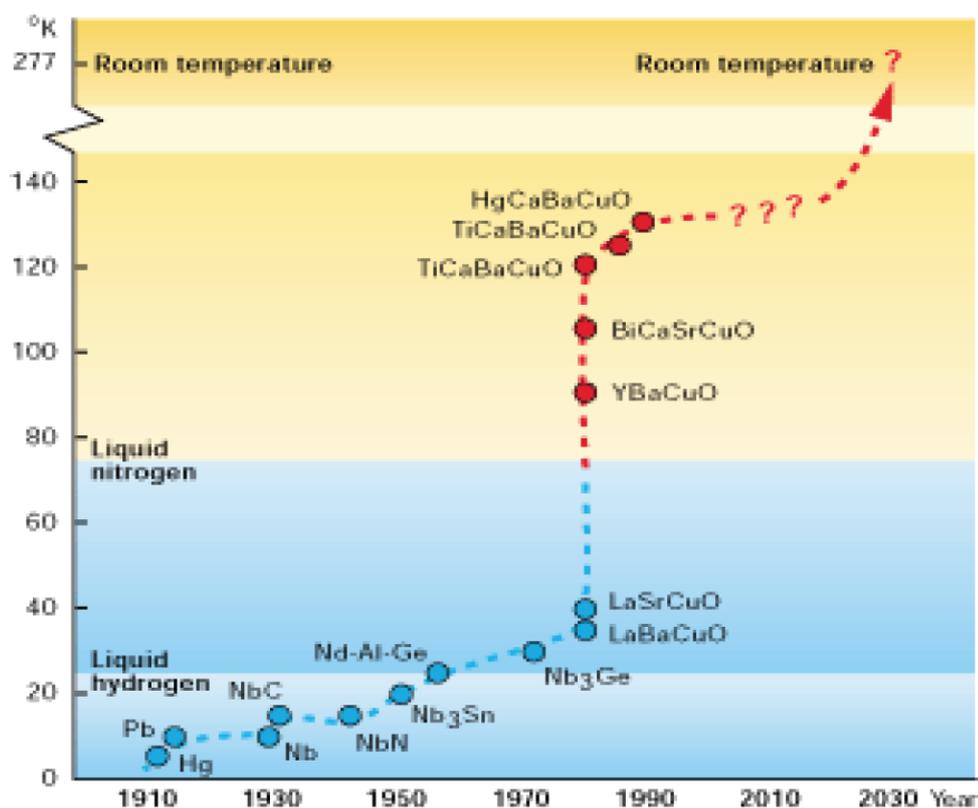
Par ailleurs, alors qu'un conducteur normal se laisse pénétrer par le flux magnétique, ce dernier en est exclu lorsque le matériau en question devient supraconducteur. Cette propriété découverte en 1933 porte le nom d'effet Meissner-Ochsenfeld [12]. Elle est à l'origine de la lévitation magnétique observée quand un aimant est placé au-dessus d'un supraconducteur refroidi à une température inférieure à sa température critique ( $T_c$ ). C'est en 1957 qu'un modèle mis en place par John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer permet de décrire le phénomène de supraconduction au niveau microscopique. Cette théorie, nommée la théorie BCS, leur vaut de recevoir le prix Nobel en 1973[13].

Cependant, une céramique supraconductrice de  $\text{LaBaCuO}$  a été découverte par J. G. Bednorz et K. A. Müller [14] en 1986 avec une  $T_c = 35\text{K}$ , contredisant la valeur limite imposée par la théorie BCS. Quelques mois plus tard, grâce à la découverte du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [15] avec une  $T_c = 92\text{K}$ , un grand pas est franchi puisque dans les systèmes de réfrigération,

l'hélium liquide peut être remplacé par l'azote liquide, moins cher et plus facile à manipuler. Nous parlons alors de supraconducteurs à haute température critique (SHTC). Depuis, la synthèse des composés au bismuth  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  [16] et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [17] a fait progresser la température critique à 85 K puis 110 K. Les composés au thallium  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  et au mercure  $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  détiennent jusqu'à présent le record de température critique sous pression atmosphérique avec des  $T_c$  de 125 K et de 135 K respectivement. Sous hautes pressions (23 GPa) les  $T_c$  augmentent jusqu'à 166 K [18] dans ce dernier matériau.

Plus récemment, les recherches engagées dans ce domaine ont conduit à de nouvelles découvertes telles les composés : de borure de magnésium  $\text{MgB}_2$  [19] ( $T_c \approx 40$  K) et le composé  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  ( $T_c \approx 5$  K) [20].

La figure I.1 représente l'évolution dans le temps de la  $T_c$  pour différents matériaux découverts au cours du XX<sup>ème</sup> siècle.

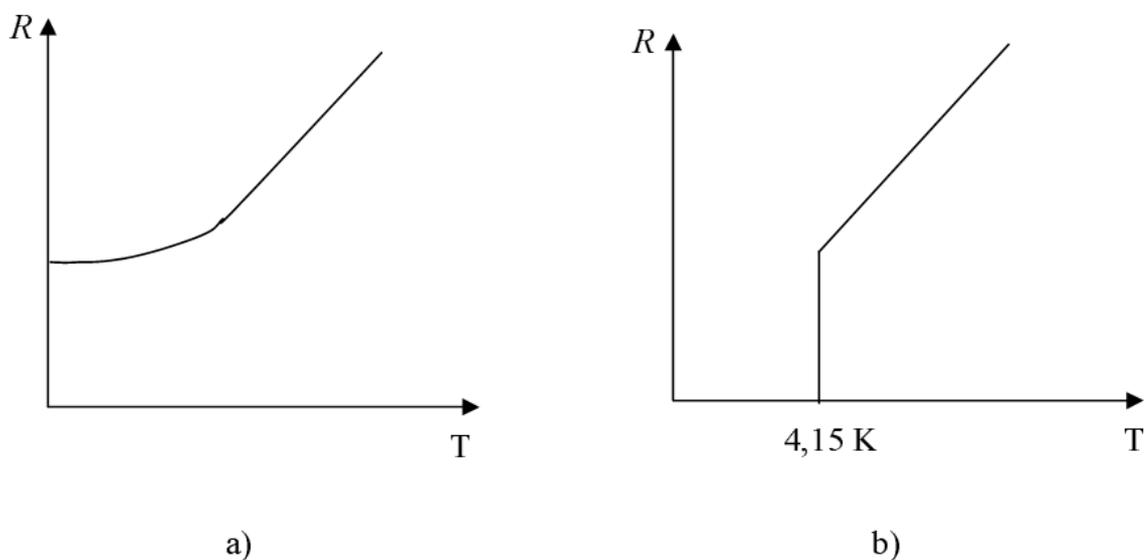


**Fig. I.1.** Evolution de la température critique des supraconducteurs découverts depuis 1911[21].

### I.3. Principales caractéristiques remarquables des supraconducteurs

#### I.3.1. Résistivité électrique

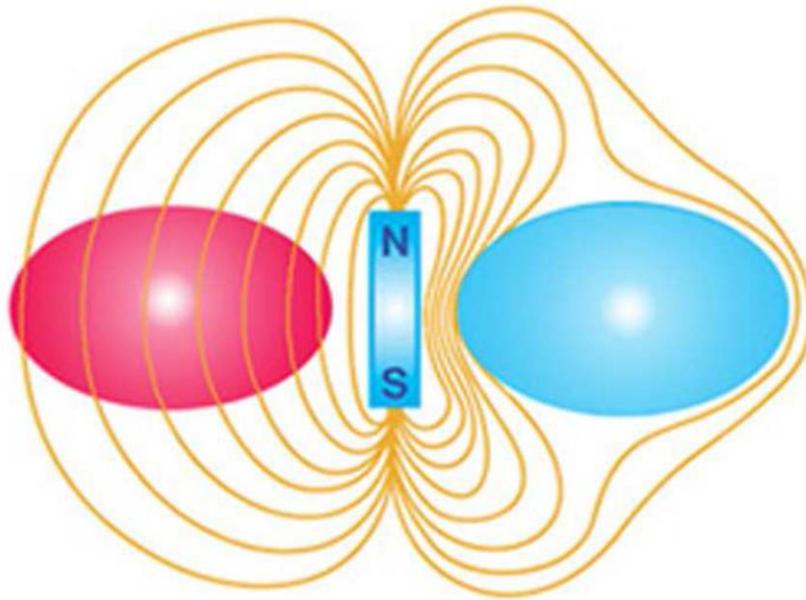
On savait de façon générale que la résistivité des métaux diminue linéairement avec la baisse de température jusqu'à un certain point. Au-dessous de ce point, elle reste généralement constante. C'est la résistivité résiduelle, qui est due aux impuretés présentes dans le métal (le cuivre, par exemple, même très pur, garde toujours quelques défauts dans sa structure cristalline). Onnes choisit donc d'étudier le mercure, qui est un métal pouvant atteindre un niveau de pureté très poussé. Le résultat de la mesure était complètement inattendu: en-dessous de 4.15 K, la résistivité chute abruptement à zéro (Figure I.2) [22].



**Fig. 1.2.** Résistance électrique des métaux à basse température. a) conducteur normal, comme le cuivre. b) comportement supraconducteur du mercure.

#### I.3.2. Effet Meissner

La seconde propriété remarquable des supraconducteurs est l'effet Meissner-Ochsenfeld. Il correspond à l'expulsion totale du flux magnétique hors du volume de l'échantillon supraconducteur auquel on applique un champ magnétique (Figure I.3). Il existe deux types de matériaux supraconducteurs. Pour des supraconducteurs de type 1, cet effet ne se manifeste que pour des champs  $H$  inférieurs à un champ critique, noté  $H_C$ , le champ critique thermodynamique. Pour des valeurs de champ appliqué supérieures à  $H_C$  la supraconductivité disparaît. Dans des supraconducteurs de type 2, l'effet Meissner est observé jusqu'au premier champ critique  $H_{C1}$ , des lignes de flux magnétique quantifié, ou vortex, traversent le matériau dans la direction du champ magnétique appliqué. L'état normal est retrouvé au deuxième champ critique  $H_{C2}$ [23].



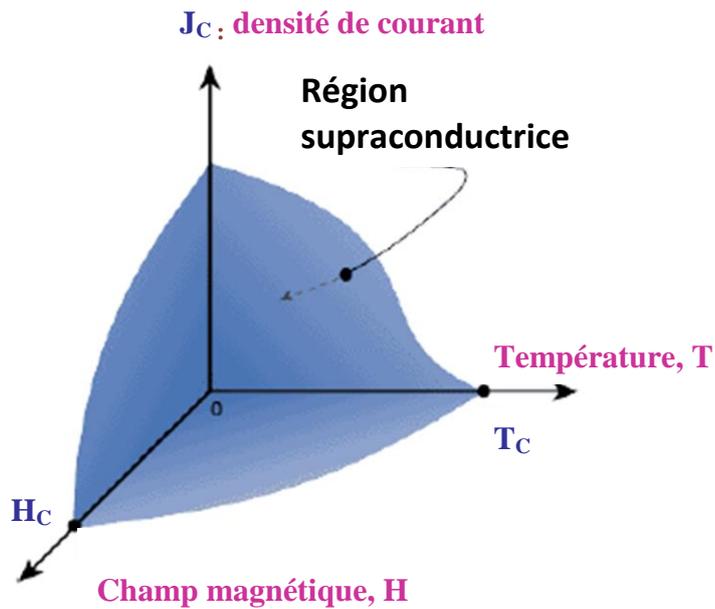
**Fig. I.3.** Illustration de l'effet Meissner. Dans son état normal, à gauche, le matériau laisse passer le champ magnétique auquel il est soumis, alors que dans l'état supraconducteur, à droite, il l'expulse totalement de son volume [23].

### I.3.3. Surface critique

L'état supraconducteur disparaît lorsque :

- ▶ la température devient supérieure à la température critique  $T_c$ ,
- ▶ le champ magnétique appliqué devient supérieur à une valeur critique appelée  $H_c$ ,
- ▶ la densité de courant, traversant le matériau supraconducteur, dépasse une valeur critique  $J_c$ .

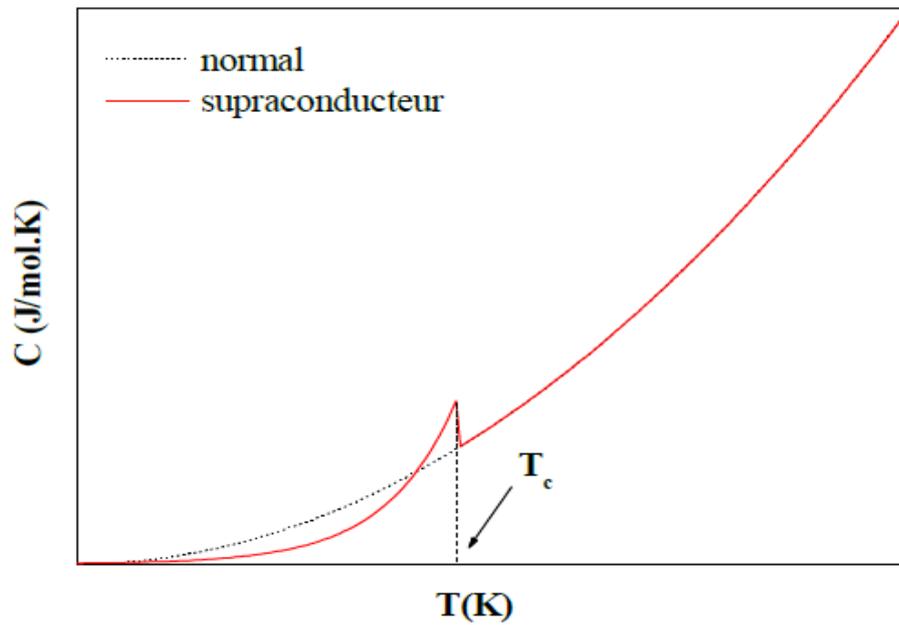
Ces trois grandeurs « critiques » interdépendantes permettent de délimiter une « surface critique » au-delà de laquelle le matériau devient normal (Figure I.4). La résistivité du supraconducteur en dessous de  $T_c$  s'annule d'une part lorsque la densité de courant devient inférieure à la densité de courant critique  $J_c$  et d'autre part lorsque le champ magnétique appliqué est inférieur à  $H_c$  [24].



**Fig. I.4.** Illustration de la dépendance fonctionnelle de l'état supraconducteur en ce qui concerne le champ magnétique, la température et la densité de courant [25].

#### I.3.4. Capacité calorifique

La transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal à la température critique est causée par une élévation ou une diminution de température. Cette transition s'accompagne d'une discontinuité de la capacité calorifique à la température de transition. Le graphique représenté à la figure.I.5 donne la capacité calorifique en fonction de la température [26].



**Fig. I.5.** Evolution de la capacité calorifique d'un supraconducteur avec la température en champ nul [26].

### I.3.5. Gap

Le supraconducteur est caractérisé par sa fonction d'onde formée des paires de Cooper. Celle-ci a une énergie appelée « gap » : c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir au supraconducteur pour casser l'une de ses paires de Cooper. Dans les supraconducteurs conventionnels, plus  $T_c$  est grande, plus le gap est grand, et celui-ci est le même dans toutes les directions (isotrope). Dans les supraconducteurs non conventionnels comme les cuprates ou les fermions lourds, le gap peut être « anisotrope » et présente des symétries aux formes les plus variées.

## I.4. Grandeurs caractéristiques

### I.4.1. Longueur de cohérence

Ginzburg et Landau montrèrent en 1950 que la variation de la densité de superélectrons  $n_s$  des supercourants n'est pas brutale mais s'accommode depuis la surface, sur une profondeur  $\xi$  appelée longueur de cohérence, qui correspond à la distance moyenne entre deux électrons appariés [27].

### I.4.2. Longueur de pénétration

La signification physique de la longueur de pénétration  $\lambda_L$  est la longueur sur laquelle le champ magnétique pénètre un échantillon supraconducteur dans l'état Meissner [23]. Les supercourants d'écrantage circulent en fait à la surface de l'échantillon sur une fine couche d'épaisseur  $\lambda_L$ , distance sur laquelle le champ magnétique décroît.

## I.5. Théories de la supraconductivité

### I.5.1. Théorie des frères LONDON

Le phénomène de diamagnétisme parfait peut être décrit par la théorie des frères London [28]. Ces derniers ont postulé que la densité du courant était proportionnelle au potentiel-vecteur  $\vec{A}$  du champ magnétique local :

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A} \quad (\text{I. 1})$$

Cette relation mène à la première équation de London :

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (\text{I. 2})$$

Ce qui signifie qu'en présence d'un champ magnétique environnant, des boucles de courant se forment dans le supraconducteur pour s'y opposer. Ensuite, utilisant les équations de Maxwell, ils ont retrouvé l'effet Meissner.

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (\text{I. 3})$$

La solution de cette 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  $\lambda$  dite longueur de pénétration. Cette observation est valable pour des champs magnétique continus et alternatifs [29].

### I.5.2. Théorie Ginzburg-Landau

En 1950 Ginzburg et Landau ont proposé une alternative à la théorie de London en appliquant la théorie des transitions de phases de Landau à la supraconductivité. Elle permet de décrire plusieurs observations expérimentales dont la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur, ou encore l'existence de l'état mixte au sein des supraconducteurs de type II

[30]. C'est une théorie phénoménologique, c'est-à-dire que malgré sa description cohérente des phénomènes associés à la transition de phases, elle n'a pas de justification microscopique.

On considère la transition entre une phase ordonnée et une phase désordonnée. On introduit un paramètre d'ordre  $\psi$  dont la valeur vaut zéro dans la phase désordonnée et est différent de zéro dans la phase ordonnée. Le paramètre d'ordre dépend de la température et de l'excitation magnétique [26].

D'une façon générale, le paramètre d'ordre présente une formulation semblable à celle d'une fonction d'onde et s'écrit :

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|. e^{i\theta(\vec{r})} \quad (\text{I. 4})$$

La partie  $e^{i\theta(\vec{r})}$  correspond au facteur de phase (relié à la vitesse des électrons supraconducteurs).

Le carré de la norme du paramètre d'ordre représente la densité des paires de Cooper ( $n_p$ ) au point  $\vec{r}$  :

$$|\psi(\vec{r})|^2 = n_p \quad (\text{I. 5})$$

La résolution des équations de Ginzburg-Landau peut se faire facilement dans certains cas simples qui permettent cependant de déterminer la longueur de cohérence  $\xi$  et la longueur de pénétration de London  $\lambda$ .

Le modèle introduit les deux longueurs caractéristiques, la longueur de cohérence  $\xi$  et la longueur de pénétration du champ magnétique  $\lambda$ .

Le rapport entre ces deux longueurs est égal à :

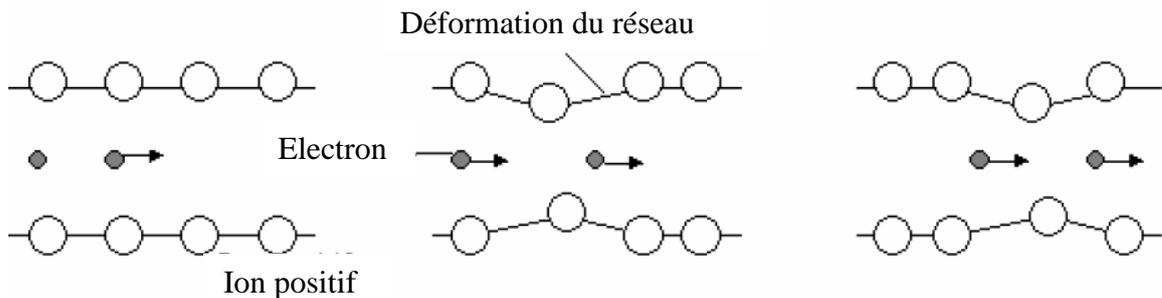
$$k = \frac{\lambda}{\xi} \quad (\text{I. 6})$$

La quantité  $K$  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  $k < 1/\sqrt{2}$ , et est négative si  $k > 1/\sqrt{2}$ . C'est ce critère qui permet de faire une distinction précise entre les supraconducteurs de types I et II [29].

### I.5.3. Théorie BCS

La supraconductivité conventionnelle est décrite, à l'échelle microscopique, par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS) [12]. Cette théorie explique que l'existence de

l'état supraconducteur est due à l'appariement d'électrons créant des paires de Cooper[26]. Un premier électron polarise le milieu en attirant les ions positifs environnants, cet excès local de charge attire à son tour un second électron. Si cette interaction est suffisamment forte pour surpasser l'interaction répulsive coulombienne, il en résulte une attraction effective entre ces deux électrons qui forment alors une paire, dite paire de Cooper (Figure I.6). On a donc  $e^* = 2e$ . Cette entité constitue un état singulet de spin, c'est à dire deux particules de charges égales avec des moments de spin égaux mais opposés. Une paire de Cooper est assimilable à un boson, la supraconductivité s'apparente à une condensation de Bose-Einstein de paires de Cooper dans un seul niveau d'énergie. L'écart en énergie entre l'état dans lequel sont condensés les électrons supraconducteurs et le niveau de Fermi est appelé gap  $\Delta$ . Il est lié à la température critique. Dans le cas d'un supraconducteur BCS dit à couplage faible on a  $2\Delta \approx 3.52K_B T_C$  [24]. L'état supraconducteur peut passer à l'état normal, soit en brisant les paires de Cooper, soit par la présence d'hétérogénéités spatiales.



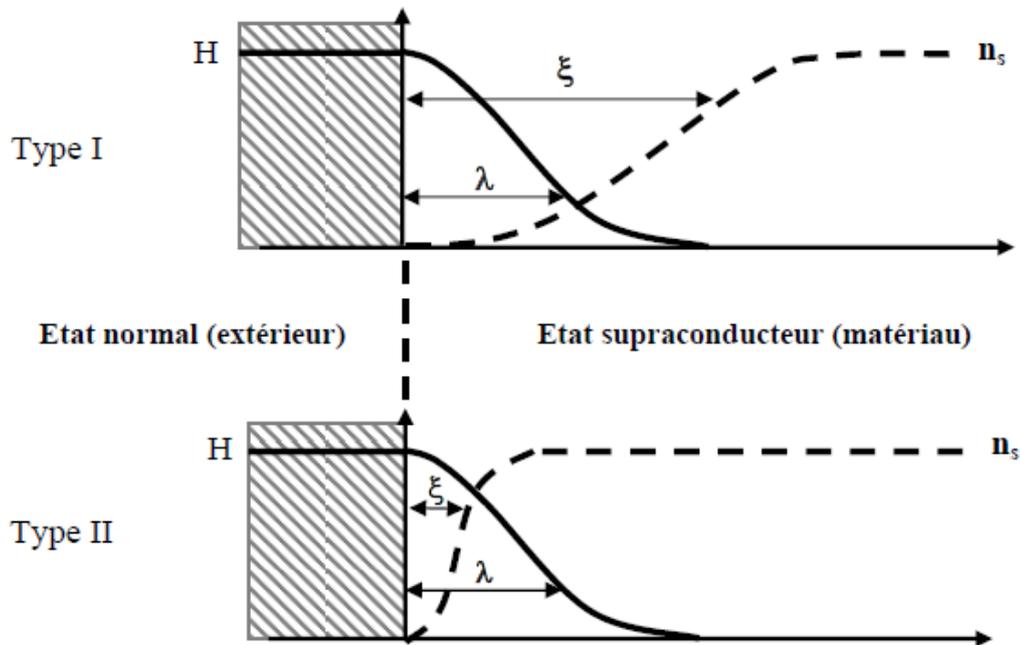
**Fig. I.6.** Mécanisme de la théorie BCS expliquant la supraconduction des matériaux classiques [31].

### I.6. Deux (02) types de supraconducteurs

Ginzburg et Landau proposèrent alors l'existence de deux types de supraconducteurs en comparant les paramètres  $\lambda$  et  $\xi$  d'un même matériau [27].

- Si  $\lambda$  est faible devant  $\xi$ , l'énergie de surface normal/supraconducteur qui est la somme de l'énergie magnétique et de l'énergie de condensation des électrons en paires, est essentiellement composée du terme d'énergie de condensation et est positive : le supraconducteur est dit de type I. Les métaux supraconducteurs à très basse température critique (mercure, plomb, niobium) sont de type I (Figure I.7).

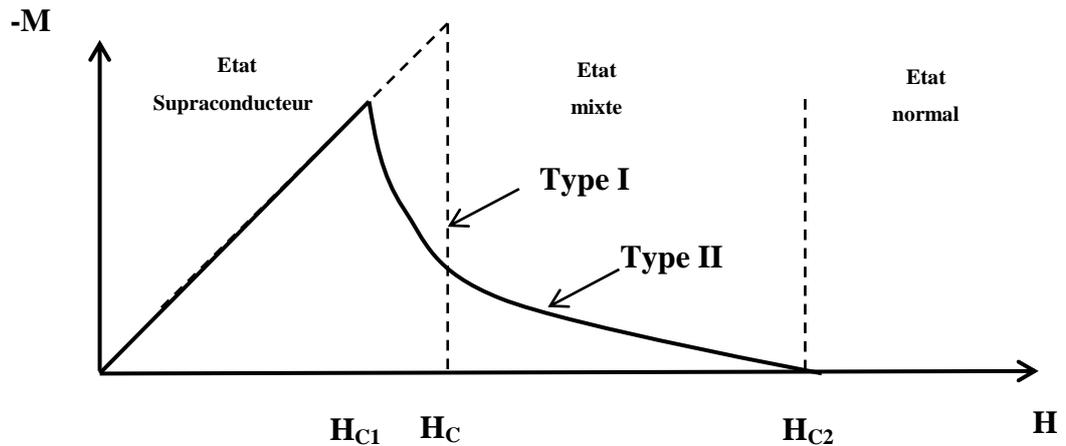
- Si, au contraire,  $\lambda$  est plus grand que  $\xi$ , l'énergie de surface est négative et le supraconducteur est dit de *type II*. Certains alliages de métaux (NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn,...) et certaines familles d'oxydes à base de cuivre (LaBaCuO, YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO,...) sont de type II (Figure I.7).



**Fig. I.7.** Allure des variations du champ magnétique et de la densité de superélectrons au voisinage de la surface du matériau [24].

Le supraconducteur de type I se comporte comme un matériau diamagnétique. Lorsqu'il est refroidi en dessous de sa température critique l'échantillon est maintenu à l'état supraconducteur jusqu'à ce que le champ magnétique externe dépasse  $H_C$ .

Les supraconducteurs de type II transitent progressivement d'un champ critique  $H_{C1}$ , à partir duquel le champ magnétique commence à pénétrer le matériau, pour un champ critique supérieur  $H_{C2}$  : c'est l'état mixte. (L'état mixte est un état où la matière supraconductrice est pénétrée par des zones normales, contenant chacune exactement un quantum de flux magnétique, entourées par des boucles de supercourants. Ces zones normales et les courants tourbillonnants sont nommés vortex [24]). Pour des valeurs de champ magnétique supérieures à  $H_{C2}$ , le matériau transite dans l'état normal (Figure I. 8).



**Fig. I.8.** Courbe d'aimantation supraconductrice en fonction du champ pour un supraconducteur de type I (pointillé) et de type II (continu).

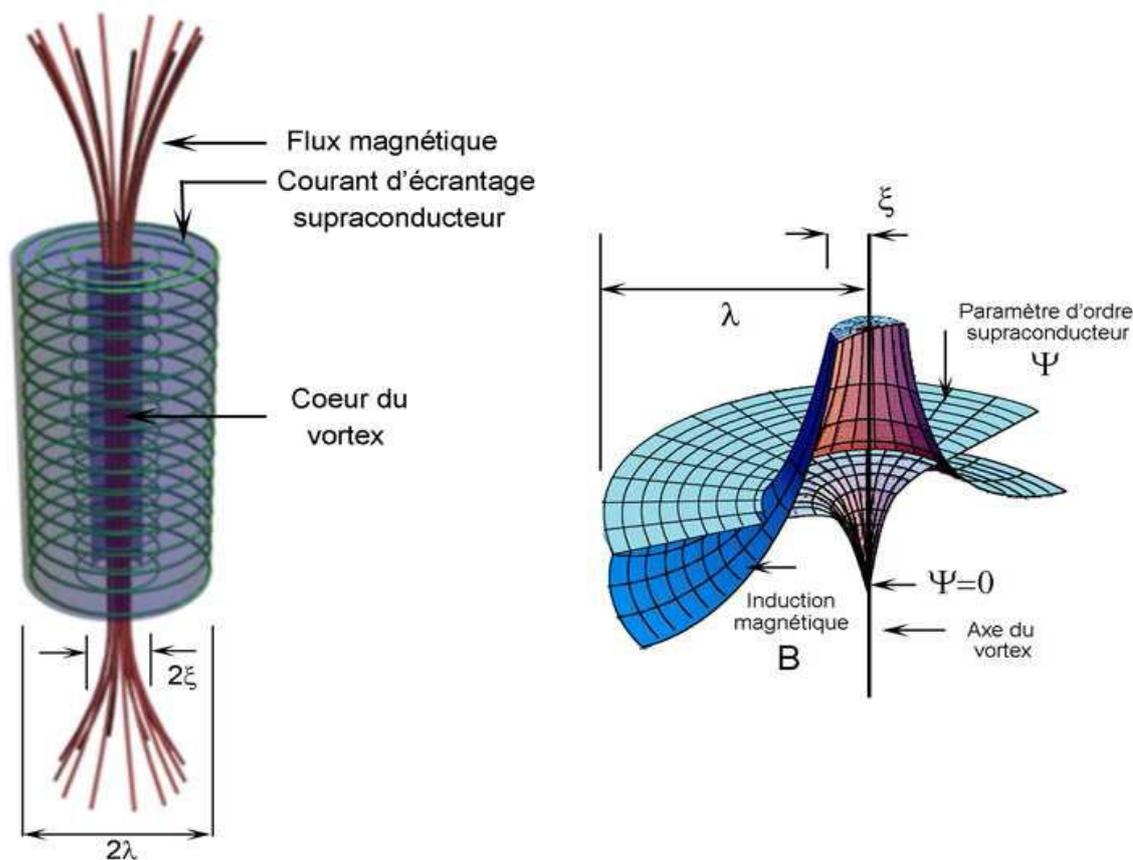
### I.7. Vortex

Comme nous l'avons vu, pour les supraconducteurs de type II, au-dessus de  $H_{C1}$  l'induction magnétique passe à travers le matériau par des sortes de tubes. Ces tubes, nommés vortex, sont dans un état normal, c'est-à-dire non supraconducteur.

Ces vortex, de forme cylindrique, sont formés de deux zones principales [31] (Figure I.9):

- ▀ Une zone centrale appelée coeur du vortex, dont le rayon est de l'ordre de  $\xi$ . Dans cette région la supraconductivité est détruite.
- ▀ Une zone électromagnétique de rayon  $\lambda$  entourant la première, dans laquelle circulent des courants supraconducteurs permettant l'écrantage du champ magnétique siégeant au centre du coeur de vortex (Figure I.9).

Autour de ces tubes, des courants Meissner se mettent à tourner, sur une distance  $\lambda_L$  similaire à la longueur de London. Ils atténuent progressivement le champ magnétique, jusqu'à ce qu'il devienne nul (Figure I.9). Cet ensemble zone normale + courants Meissner s'appelle un Vortex. Lorsque des vortex apparaissent, on dit que le supraconducteur se trouve dans un état mixte. La taille des vortex varie de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$  suivant le matériau et la température [32].



**Fig. I.9.** Schéma d'un vortex dans un supraconducteur [23].

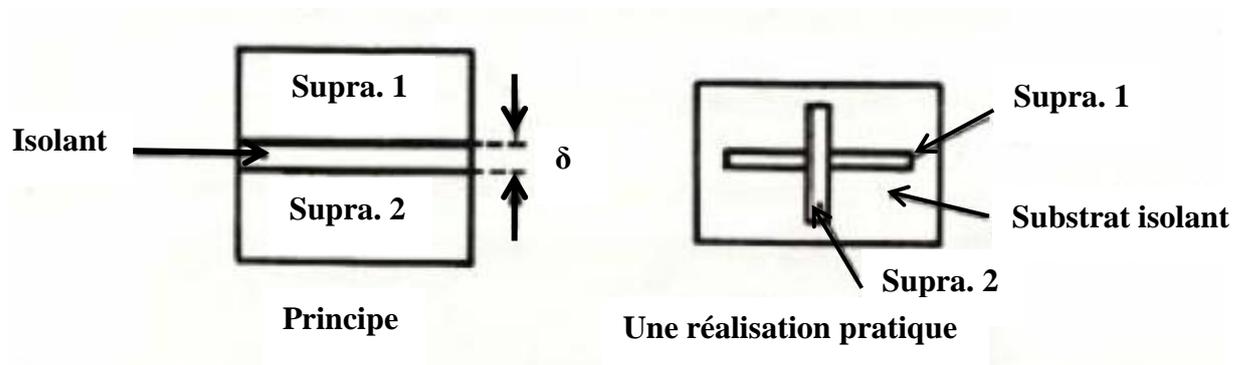
Les vortex sont bloqués, ou ancrés, par des imperfections microstructurales du matériau (comme des précipités, des impuretés, des lacunes, des joints de grains, des dislocations, etc.). Le passage d'un courant de transport dans le matériau crée une force de Lorentz qui peut déplacer et désancrer ces vortex [33]. On observe ainsi deux types de boucles de courants qui écrantent le champ magnétique à l'intérieur du matériau : une boucle à la surface du matériau et une autre autour de chaque vortex (ces supercourants circulent ainsi en sens opposés). Les vortex interagissent entre eux afin de minimiser l'énergie libre du système, et s'organisent en un réseau hexagonal d'Abrikosov [34].

Les courbes d'aimantation des supraconducteurs de type II, présentent toujours une irréversibilité. Cette irréversibilité est due à l'existence des forces d'ancrage ou pinning ( $F_a$ ) des vortex. Les vortex soumis à la force de Lorentz ( $F_L$ ) ne peuvent se déplacer que si cette dernière dépasse le seuil critique  $F_a$ .

Pour les courants et champs magnétiques faibles,  $F_L < F_a$ , les centres d'ancrages sont actifs, et la réponse du matériau à une variation du champ magnétique est irréversible : il y a piégeage du flux (Flux pinning). Si le courant et le champ magnétique sont trop grands,  $F_L > F_a$ , les vortex se déplacent et diffusent dans le matériau : c'est le phénomène de diffusion du flux (Flux flow) [34].

### I.8. Effet Josephson

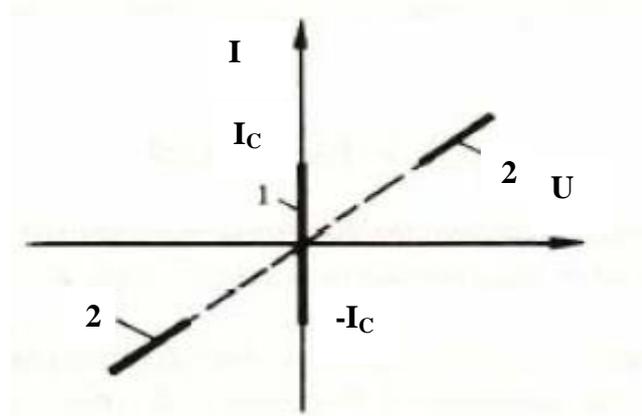
On appelle jonction Josephson un ensemble de deux supraconducteurs séparés l'un de l'autre par une mince couche d'isolant (Figure I. 10), d'une épaisseur  $\delta$  de l'ordre de 1 à 3 nm [35,36].



**Fig. I.10.** Jonction Josephson

La réalisation de la jonction est faite en déposant par évaporation une première couche de supraconducteur sur un substrat isolant tel que le verre. En laissant oxyder superficiellement ce premier dépôt, on obtient la couche isolante sur laquelle un second dépôt de supraconducteur est effectué. Au dessus de la température critique ( $T_c$ ), un faible courant circule dans la jonction par effet tunnel ordinaire, et on observe une caractéristique courant-tension approximativement linéaire. La jonction se comporte comme une résistance.

Au dessous de  $T_c$ , le comportement de la jonction change complètement. Un courant continu, inférieur à une valeur limite  $I_c$ , peut traverser la jonction sans qu'une différence de potentiel n'apparaisse entre les faces de l'isolant. Ce phénomène constitue *l'effet Josephson continu* (Figure I. 11).



**Fig. I.11.** 1- Effet Josephson continu, 2- Effet Josephson alternatif

Lorsque le courant dépasse  $I_C$ , une différence de potentiel  $U$  apparaît brusquement aux bornes de la jonction. Josephson a montré que cette tension est liée au courant  $I$  circulant dans la jonction par les expressions suivantes :

$$I = I_C \sin \varphi \quad U = \frac{\hbar}{2e} \frac{d\varphi}{dt} \quad (\text{I. 7})$$

$\varphi$  représente la différence de phase entre les fonctions d'onde de part et d'autre de la jonction. Ce comportement de la jonction est connu sous le nom d'*effet Josephson alternatif*.

D'où:

$$I = I_C \sin\left(\frac{2e}{\hbar} \int U dt\right) \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I. 8})$$

Il est donc évident que si la jonction est polarisée par une tension continue, alors le courant est purement sinusoïdal:

$$I = I_C \sin(\omega_0 t) \quad (\text{I. 9})$$

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{2e}{h} U ; \quad \frac{2e}{h} = 486.6 \text{ MHz}/\mu\text{V}$$

(Constante de Planck:  $h=6,626 \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ )

### I.9. Exemples d'application de la supraconductivité

Dans ce paragraphe on cite quelques applications de la supraconductivité :

#### ▣ Des ordinateurs plus rapides

La jonction Josephson est basée sur deux propriétés physiques majeures : l'effet tunnel et la longueur de cohérence  $\lambda$  des paires de Cooper (Cette propriété est citée au

paragraphe précédent). En soumettant une jonction Josephson à une tension continue, il apparaît un courant alternatif de très haute fréquence. Cette propriété permet de fabriquer des transistors, utilisés de façon omniprésente en informatique, qui ont une vitesse de fonctionnement presque 500 fois supérieure à celle des transistors normaux.

### ■ **Le stockage d'énergie**

Il est actuellement impossible de stocker l'électricité pour une longue durée, car celle-ci doit être consommée très rapidement, c'est-à-dire dès sa production, pour ne pas disparaître. Il pourrait être avantageux de conserver cette électricité afin de l'utiliser postérieurement, par exemple lors d'excès de productions qui sont irrémédiablement perdus.

Le système de conservation est très simple et consiste en un anneau supraconducteur refroidi par de l'hélium liquide et dans lequel on injecte le courant. On ferme ensuite le circuit et le courant se retrouve ainsi en circulation indéfiniment du fait qu'il n'y a aucune perte sous forme de chaleur.

### ■ **Les accélérateurs de particules**

Les accélérateurs ont été inventés pour produire des particules énergétiques permettant de sonder la structure du noyau des atomes. Depuis, ils ont été utilisés pour explorer divers aspects de la physique des particules. Leur fonction est d'accélérer des faisceaux de particules pour en augmenter l'énergie, au moyen de champs électriques, et de guider et de focaliser ces faisceaux, au moyen de champs magnétiques. On peut donner comme exemple le LHC (Large Hadron Collider), l'accélérateur de particules le plus grand et le plus puissant du monde, est le dernier maillon du complexe d'accélérateurs du CERN. Il consiste en un anneau de 27 kilomètres de circonférence formé d'aimants supraconducteurs et de structures accélératrices qui augmentent l'énergie des particules qui y circulent.

### ■ **Les applications médicales (IRM)**

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) consiste à observer les tissus biologiques à travers les propriétés magnétiques de l'un de leurs constituants majoritaires; le noyau d'hydrogène.

En effet, le proton qui constitue le noyau de l'atome d'hydrogène possède, du fait de sa charge et de son mouvement de rotation sur lui-même, un moment magnétique dit de

spin, c'est à dire qu'il se comporte comme une sorte de petit aimant. Lorsque l'on place un sujet dans un champ magnétique intense noté "vecteur  $B_0$ ", les spins des noyaux d'hydrogène s'orientent dans la direction de ce champ. Tout se passe comme si on "aimantait" le sujet.

Au cours d'une IRM, on mesure l'aimantation résultante en chaque point des tissus analysés. Comme cette aimantation est proportionnelle à la quantité de noyaux d'hydrogène présents, et que les tissus se distinguent par leur contenu en eau, la carte des aimantations résultantes reproduit l'anatomie des tissus.

### **Les moyens de transports**

Les scientifiques ont eu l'idée de se servir des propriétés de diamagnétisme des supraconducteurs pour réaliser un train à lévitation magnétique. Ces trains sont construits de telle sorte qu'il n'y a aucun contact entre la voie et le train (lévitation de 10 cm au dessus de la voie dans le meilleur cas), ce qui supprime toute trace de friction. La voie est constituée de bobines supraconductrices qui repoussent le champ magnétique émis par forts aimants supraconducteurs placés sous le train.

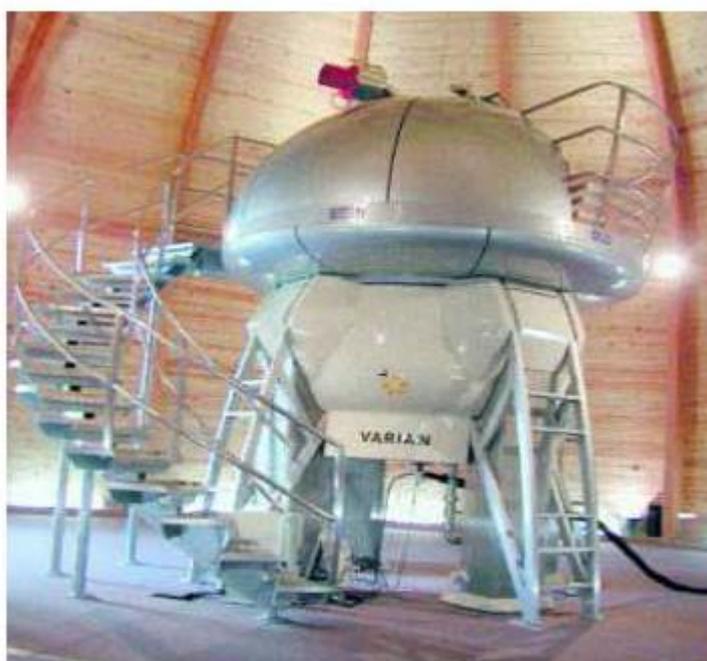
Ainsi soulevé, le train n'est plus en contact avec la voie qu'il suit, ce qui permet une diminution du bruit, une vitesse maximale plus importantes, une usure de la voie quasi-nulle ainsi qu'une baisse de la pollution atmosphérique car le tout fonctionne uniquement à l'électricité.

Le record du monde de vitesse pour un train est détenu par le prototype à lévitation magnétique japonais MAGLEV depuis 1999 avec 550 km/h soit 34,7 km/h de mieux que le plus rapide des TGV.

### **Spectroscopie RMN**

La résonance magnétique nucléaire (RMN), aussi dénommée par son application la plus connue qui est l'imagerie par résonance magnétique (IRM), est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive, très utilisée en physique (études de matériaux), chimie ou biochimie (structure de molécules) et dans l'imagerie médicale. C'est une technique de spectroscopie applicable aux particules ou ensembles de particules qui ont un spin nucléaire non nul. Dans le phénomène de résonance magnétique nucléaire, un noyau atomique absorbe le rayonnement électromagnétique à une fréquence spécifique, caractéristique du noyau considéré, en

présence d'un fort champ magnétique. Isidor Isaac Rabi a découvert ce phénomène en 1938 [37]. La RMN est l'outil d'analyse actuellement le plus utilisé en chimie organique. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur l'échantillon analysé. Les noyaux les plus couramment étudiés sont le  $^1\text{H}$ , le  $^{13}\text{C}$ , le  $^{17}\text{O}$ , le  $^{31}\text{P}$  et le  $^{19}\text{F}$  qui présentent, pour la plupart, un spin nucléaire non nul égal à  $1/2$ . Le  $^{14}\text{N}$  quant à lui présente un spin nucléaire égal à 1 tandis que celui de l'oxygène est de  $5/2$ . Le marché mondial de la RMN est d'environ  $\sim 300$  M€ /an (Figure I. 12)[38].



**Fig. I.12.** Système à Résonance Magnétique Nucléaire de 900 MHz à aimant supraconducteur Nb<sub>3</sub>Sn (21T), pour analyse de la structure chimique des macromolécules (Yokohama City University) [38].

# Chapitre II

*Structure Cristallographique  
et Effet du Dopage*

### II.1. Supraconducteurs à haute température critique (SHTc)

Depuis la découverte en 1986 de la supraconductivité à haute température critique ( $T_c$ ) pour le composé  $(La,Ba)_2CuO_4$ , noté LBCO et présentant une température critique ( $T_c$ ) à 30K [2], il y a eu une intense activité de recherche pour l'obtention des composés supraconducteurs à la température ambiante. En 1993, on atteignit 135K pour le composé au Mercure. Ces composés sont classés en fonction de leur composition cationique [39]. La structure de tous les cuprates supraconducteurs présente un ou plusieurs blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre  $CuO_6$  aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui même centré dans une maille cubique. Le plan  $CuO_2$  est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et ont une symétrie quadratique. Cependant, à cause de longueurs de liaisons différentes, on observe régulièrement une distorsion orthorhombique.

Trois caractéristiques sont communes à tous les cuprates supraconducteurs [40] :

- ▀ Le transport électronique s'effectue préférentiellement dans les plans  $CuO_2$ .
- ▀ Ces plans  $CuO_2$  sont alternés avec d'autres couches qui contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) de ces plans conducteurs. En modifiant la composition chimique de ces couches intermédiaires (réservoirs de charge), on modifie la concentration des porteurs de charge des plans  $CuO_2$ .
- ▀ Cette opération (dite dopage) permet de modifier le caractère plus ou moins isolant ou métallique du composé.

Les cinq familles principales de cuprates sont [41] :

- Les composés au lanthane ( $La_{2-x}M_xO_4$  avec  $M=Sr, Ba, Na, Ca$  ou  $K, \dots$ ) ont une température critique dont la valeur maximale varie très peu avec le dopant et reste comprise entre 35K et 40K à l'exception du composé  $La_{2-x}Ca_xCuO_4$  pour lequel elle est de l'ordre de 18K.
- Les composés  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ont une température critique maximale de 92K pour  $x=1$ ,
- Les composés au bismuth de formule chimique  $Bi_mSr_2Ca_{n-1}Cu_{2n+m+2+x}$  de structure  $m=2$ ,  $n=2$  : Bi2212 c'est-à-dire  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  pour lequel la température critique maximale est de l'ordre 86K et les composés 2223 c'est-à-dire  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  pour lesquels  $T_C$  maximale est 110K,

- Les composés au thallium de formule chimique  $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$  : les composés 2212 c'est-à-dire  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  ont une température critique de 100K et les composés 2223 c'est-à-dire  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  ont une température critique de 125K,
- Les composés au mercure de formule chimique  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$  ont une température critique maximale de l'ordre de 135K.

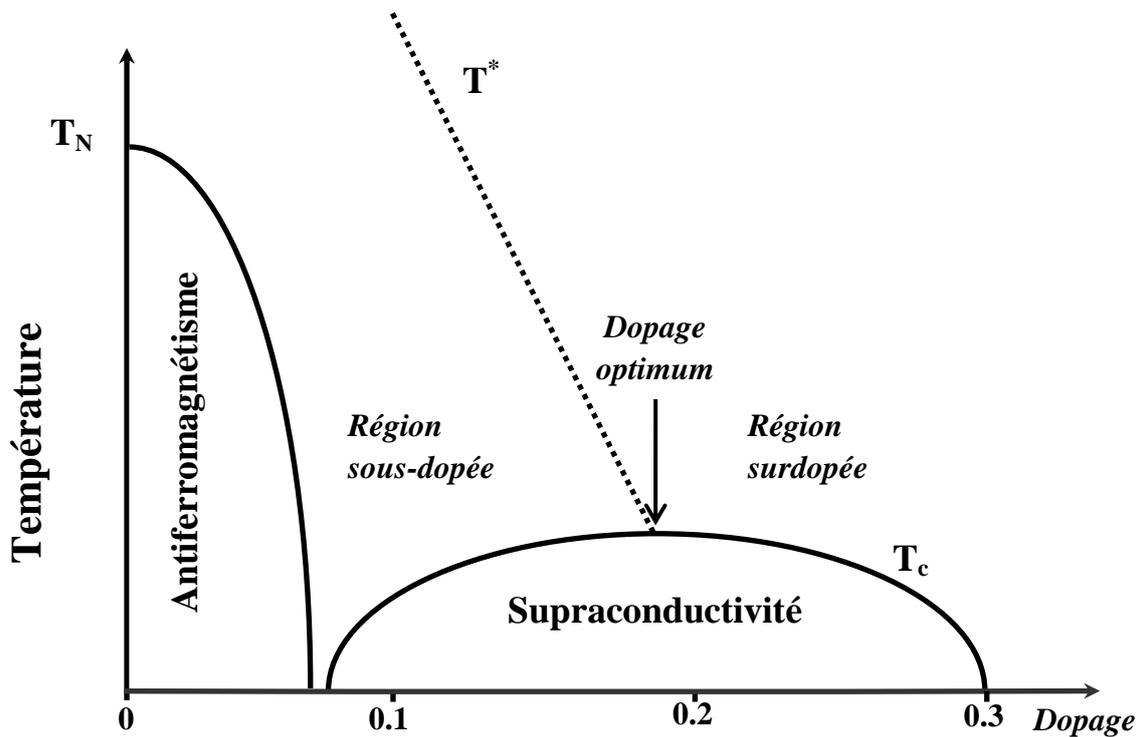
## II.2. Diagramme de phases

Les cuprates présentent un diagramme de phase (température, dopage) analogue à celui schématisé sur la figure II.1. Le diagramme de phases habituel pour les cuprates montre la température d'apparition de ces phases en fonction de la densité électronique [42]. Le dopage des cuprates a pour effet la modification du nombre de porteurs de charges dans les plans d'oxydes de cuivre. Parmi les SHTc, il existe des composés dopés en trous tels que LSCO, YBCO, Bi-2212, ainsi que des composés dopés en électrons tels que  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  et  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ . Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges des blocs réservoirs vers les plans  $CuO_2$ . Le taux de porteurs peut être modifié de deux manières [39] :

- En substituant un cation par un autre de valence différente. Par exemple, pour le composé LSCO on substitue un cation trivalent  $La^{3+}$  par un cation  $Sr^{2+}$  de valence inférieure.
- En modifiant le taux d'oxygène dans le composé au niveau des réservoirs de charges. Par exemple, pour le composé YBCO l'oxygène est ajouté au niveau des chaînes  $CuO$ . Celles-ci sont vides pour  $YBa_2Cu_3O_6$  et pleines pour  $YBa_2Cu_3O_7$ . Pour le composé Bi-2212, l'oxygène est inséré ou retiré des plans  $BiO$ .

Les dopages critiques varient peu d'un composé à l'autre. La phase antiferromagnétique disparaît aux environs de 5% de dopage en trous et la phase supraconductrice apparaît avec un peu plus de dopage en trous. Au-dessus des températures critiques des phases antiferromagnétique et supraconductrice, une suppression partielle de la densité d'état électronique près de l'énergie de Fermi se produit : c'est ce que l'on appelle le régime pseudogap [43].

Des études expérimentales ont permis de noter que le paramètre d'ordre supraconducteur des cuprates répond à la symétrie des orbitales atomiques d. Cette symétrie du paramètre d'ordre est une des façons par laquelle les cuprates diffèrent des supraconducteurs conventionnels [43].

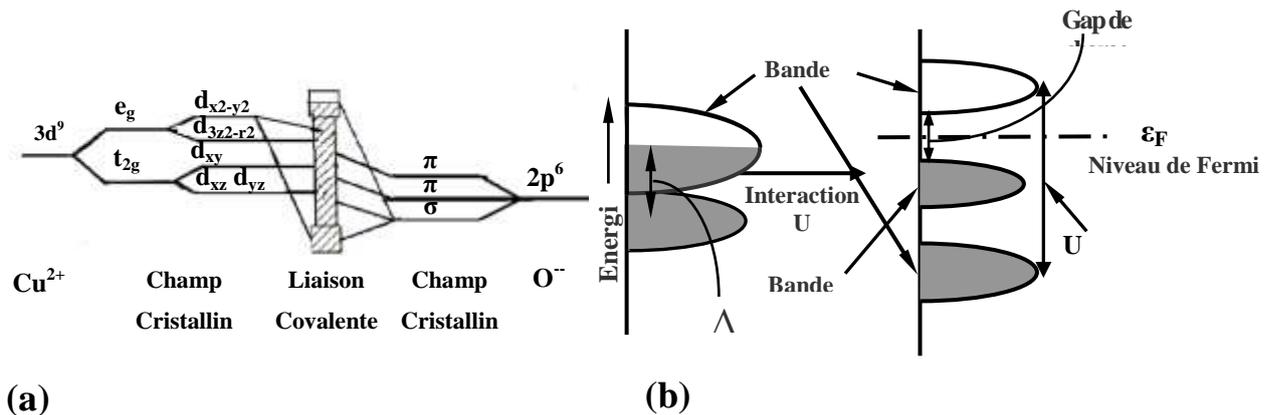


**Fig. II.1.** Diagramme de phases des cuprates en fonction du nombre de trous par plan  $\text{CuO}_2$ .

### II.2.1. Phase antiferromagnétique

La bande "d" des atomes de cuivre est dégénérée en plusieurs niveaux d'énergie sous l'influence du champ cristallin (figure II.2a). Le cuivre se trouve dans l'état  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) avec un électron célibataire de spin  $1/2$  (un trou par site) pour lequel la structure de bande prédit une bande à moitié remplie et des propriétés métalliques. A cause de la forte répulsion coulombienne  $U(=U_d)$ , la bande  $d_{x^2-y^2}$  est séparée en deux niveaux de Hubbard, le niveau bas occupé par l'électron célibataire et le niveau haut occupé par le trou (figure II. 2 b). La bande p de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard, avec un gap d'énergie  $\Delta$  [44]. En réalité, le matériau est isolant et ordonné antiferromagnétiquement. 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. La température de Néel  $T_N$  diminue avec le dopage en porteurs jusqu'à disparition complète de l'ordre magnétique à grande distance. Vers la valeur du dopage  $p \sim 0,05$  trous par cuivre la phase supraconductrice apparaît [44].

Quand des trous sont transférés dans les plans  $\text{CuO}_2$  par dopage cationique, ou par transfert de charge, la température de Néel caractérisant la transition antiferromagnétique diminue. Pour un dopage critique, l'antiferromagnétisme disparaît pour laisser place à une phase intermédiaire de magnétisme désordonné, considérée de type verre de spin. Cette phase est très vite détruite au profit d'une phase supraconductrice [5].



**Fig. II. 2.** (a) Niveaux d'énergie électronique d'un plan  $\text{CuO}_2$ , (b) Diagramme schématique d'énergie d'une bande à transfert de charges [44].

### II.2.2. Région supraconductrice

La première spécificité de l'état supraconducteur dans les cuprates est la valeur anormalement élevée de  $T_c$ . Dans le cas conventionnel BCS, la  $T_c$  dépasse difficilement quelques dizaines de degrés K [45]. La longueur de cohérence  $\xi$  typique de l'extension d'une paire de Cooper est de l'ordre de quelques dizaines d'Å, c'est à dire 10 à 100 fois moins que dans les supraconducteurs classiques. Par contre, la longueur de London  $\lambda$ , caractéristique de la pénétration d'un champ magnétique dans le supraconducteur, est du même ordre de grandeur (0.1 à 1  $\mu\text{m}$ ) que dans le cas BCS. Il existe dans les cuprates une forte anisotropie de ces propriétés, liée à la structure bidimensionnelle des plans. Enfin, ces supraconducteurs non conventionnels sont de type II, et leur champ critique  $H_{C2}$  (typiquement, jusqu'à 100 Tesla) est bien plus élevé que dans le cas BCS [5].

En particulier, il faut noter la symétrie de type d du paramètre d'ordre, qui implique la présence de nœuds dans le gap, par rapport à la symétrie de type s des supraconducteurs classiques. Cette symétrie n'a pu être démontrée clairement par l'expérience que récemment. La

$T_c$  n'est pas la seule propriété anormale des cuprates. Toutes les caractéristiques de ces matériaux montrent le caractère « exotique » de la supraconductivité. Pour comprendre ces différentes propriétés, il faudra certainement élucider quel mécanisme permet l'appariement des paires de Cooper. Devant la complexité du problème, la démarche majoritairement adoptée a consisté à chercher d'abord à comprendre les propriétés de l'état normal pour déterminer le type de mécanisme de condensation possible [5].

### II.2.3. Etat normale

L'état dit « normal » correspond à la partie supraconductrice du diagramme de phases où  $T > T_c$ . Tandis que la partie surdopée du diagramme de phases présente les propriétés électroniques les plus proches de celles d'un métal, la partie sous-dopée montre l'existence d'un pseudogap au-dessus de  $T_c$ . Donc, les propriétés de l'état normal sont fortement dépendantes du taux de dopage des plans  $\text{CuO}_2$  [5] :

Dans la partie sous dopée du diagramme de phases, toutes les propriétés physiques des plans  $\text{CuO}_2$  sont anormales, par rapport à un liquide de Fermi usuel. La linéarité de la résistivité ou la dépendance en  $1/T$  de l'effet Hall montrent que le transport est non usuel. Le magnétisme est marqué par la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les densités de spins sur sites cuivre, réminiscence de la phase antiferromagnétique. Les mesures de RMN et de neutrons montrent l'apparition d'un gel relatif à basse énergie des excitations magnétiques, dénommé pseudogap.

Dans le régime surdopé, les études expérimentales sont très incomplètes dans l'état actuel des connaissances par rapport aux sous-dopés. Les résultats de ces études sont parfois peu reproductibles d'une famille de composés à une autre. On peut cependant relever que différentes observations vont dans le même sens :

- La résistivité des plans semble tendre vers une variation avec le carré de la température, comme dans un métal.
- Les mesures de photoémission montrent l'existence d'une surface de Fermi. L'anisotropie est réduite. La susceptibilité statique retrouve un comportement plutôt constant comme dans un métal. Enfin, les mesures de neutrons ne révèlent plus la présence de fortes corrélations magnétiques.

- Différentes mesures montrent que les différentes manifestations des pseudogaps disparaissent, et que les propriétés physiques semblent retrouver un comportement plutôt métallique.

L'intérêt pour l'étude de l'état normal est d'élucider l'origine de la supraconductivité dans les cuprates : pour comprendre quel type de condensation autorise la supraconductivité, il faut savoir quel état lui donne naissance. Au-delà de cette motivation initiale, l'état normal des plans  $\text{CuO}_2$  constitue en soi une physique très riche, car ces plans manifestent des propriétés à la croisée de plusieurs thématiques très actuelles dans la physique de la matière condensée [5].

### II.3. Structure cristallographique de l'YBCO

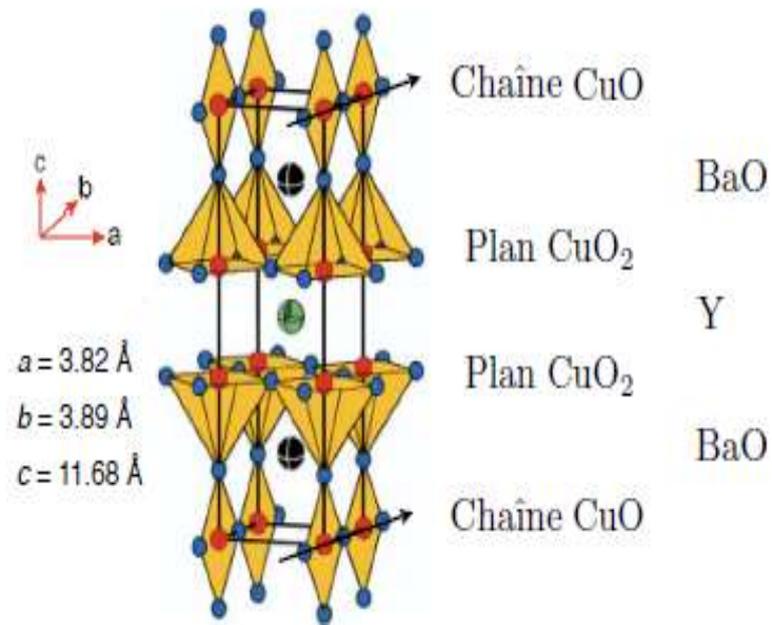
L'YBCO est un cuprate, c'est un composé dont les propriétés physico-chimiques et cristallographiques dépendent fortement de la stœchiométrie en oxygène ( $7-\delta$ ) qui s'étale de **6** à **7** [46]. Les propriétés supraconductrices d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  n'apparaissent que pour  $\delta < 0.65$ . L'oxyde ternaire YBCO possède une structure cristalline dérivée de celle des pérovskites  $\text{ABO}_3$ . Elle est constituée d'un empilement de trois couches pérovskites déficitaires en oxygène. La structure résultante peut être décomposée en six plans parallèles de compositions successives Y,  $\text{CuO}_2$ , BaO,  $\text{CuO}_{1-\delta}$ , BaO,  $\text{CuO}_2$  (figure II.3) [47].

Pour la structure orthorhombique, la maille élémentaire peut être représentée par une séquence de couches successives perpendiculaire à l'axe  $c$  (figure II.4) :

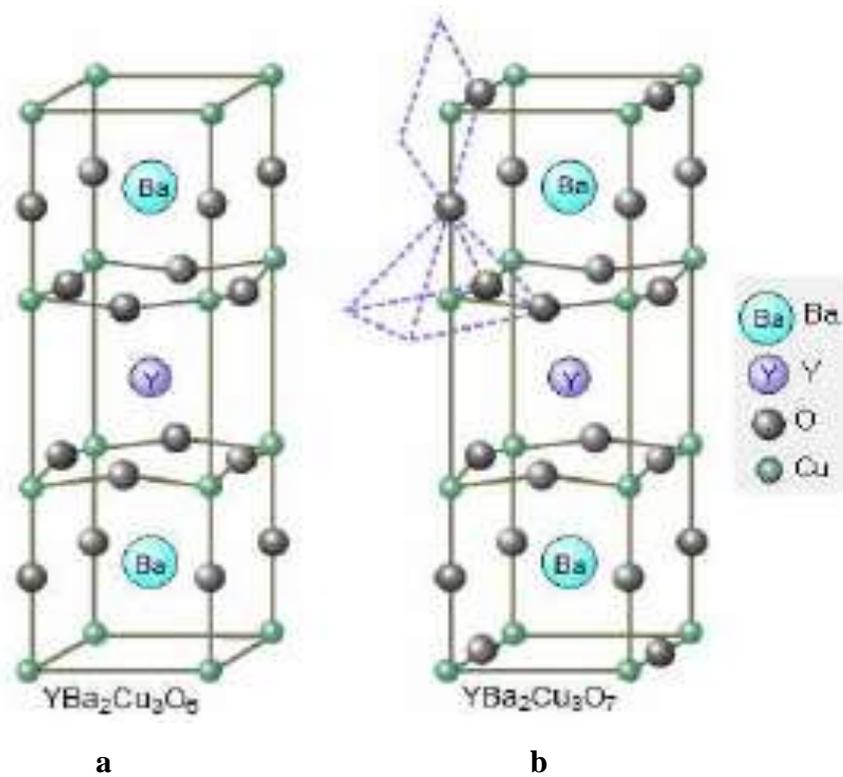
- ▀ Une couche Cu-O qui présente deux lacunes en oxygène par rapport à la structure pérovskite normale dans laquelle le cuivre Cu(1) est entouré de quatre ions d'oxygène ;
- ▀ Une couche Ba-O ;
- ▀ Une couche Cu- $\text{O}_2$  où le cuivre Cu(2) est entourée de cinq ions d'oxygène.

La seconde partie de la maille est symétrique par rapport au plan yttrium.

Pour la structure quadratique, la maille élémentaire de cette structure est identique à celle de la structure orthorhombique, sauf qu'elle ne possède pas d'oxygène dans le plan Cu(1) et que les atomes de Cu(1) sont seulement liés à travers les oxygène O(1) suivant l'axe  $a$  (figure II.4b) [48].



**Fig. II.3.** Représentation schématique de la structure cristalline du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [49].

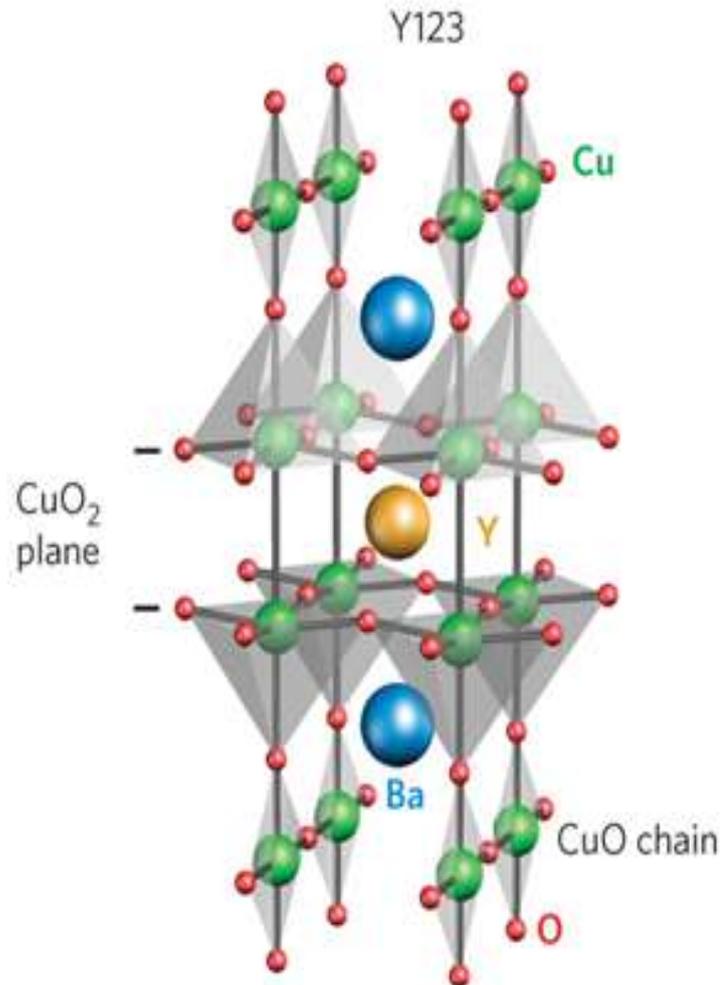


**Fig. II.4.** Structure cristalllographique des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (a) et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (b) [50].

➤ **Types de site cuivre**

La structure particulière de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nous amène à distinguer deux types d'atomes de cuivre (figure II.5) :

- ▮ Le cuivre Cu(1) se positionne entre deux plans Ba-O. Il forme une structure avec les ions d'oxygène, dont la coordinence varie entre 2 (linéaire) dans le composé isolant  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  et 4 (plan carré) dans le composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO). On appelle ces atomes Cu(1) «cuivre des chaînes» à cause de la structure en chaîne Cu-O dans le plan.
- ▮ Le cuivre Cu(2), se positionne de part et d'autre de l'yttrium. Il forme une coordinence pyramidale à base carrée avec les atomes d'oxygène. Le cuivre Cu(2) est appelé «cuivre des plans  $\text{CuO}_2$ » [30]. Ces plans réunissent en fait trois propriétés particulières qui, de concert, expliquent l'originalité de ces matériaux [45]:
  - Par leur valence  $3d^9$  et leur environnement cristallographique dans un octaèdre d'oxygène, les ions de transition  $\text{Cu}^{2+}$  possèdent un trou unique sur une orbitale d de type  $x^2-y^2$ . La répulsion coulombienne  $U_d$  sur cet orbital est très élevée. La faible valeur du spin  $\frac{1}{2}$  du  $\text{Cu}^{2+}$  renforce les effets de fluctuations quantiques de spin.
  - Il existe une très forte covalence entre ions  $\text{Cu}^{2+}$  et ions  $\text{O}^{2-}$ , liée à la géométrie de ces plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.8 Å seulement) et au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène  $\varepsilon_p$  et du cuivre  $\varepsilon_d$  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 Cu et l'orbitale  $2p_\sigma$  de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu.
  - une structure bidimensionnelle, qui renforce les effets quantiques également.

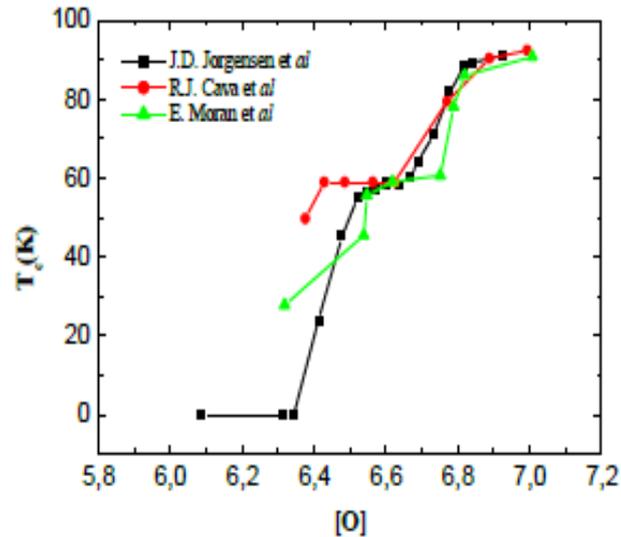


**Fig. II.5.** Différents sites de cuivre [51].

## II.4. Effet de la stœchiométrie d'oxygène

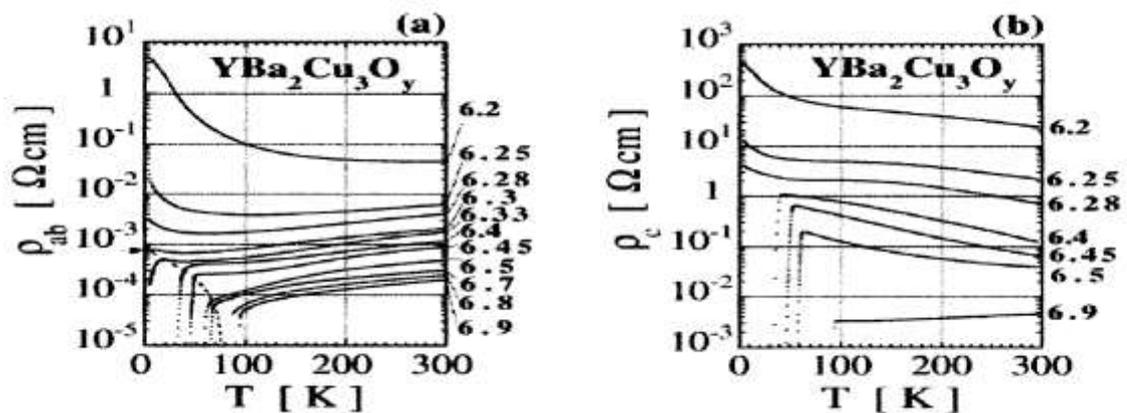
### II.4.1 Effet sur la température critique

Les caractéristiques supraconductrices du matériau évoluent de façon continue avec la teneur en oxygène du matériau. La figure II.6 représente l'évolution de la température critique du matériau avec la stœchiométrie en oxygène, la supraconductivité apparaît, lorsque la concentration en oxygène d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  atteint une valeur  $\delta$  égale à 0.65 [52].



**Fig. II.6.** Valeur de la température critique  $T_c$  en fonction de la stœchiométrie en oxygène dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [53-55].

Du point de vue électrique, les deux grandeurs fondamentales sont la résistivité à l'état normal  $\rho_0$  et la densité de courant critique  $J_c$ . La résistivité  $\rho_0$  est importante et dépend à la fois du dopage en oxygène et de la température du matériau (figure II.7).



**Fig. II.7.** Evolution de la résistivité du matériau YBCO suivant les plans ab (a) et suivant l'axe c (b) en fonction du taux d'oxygène [56].

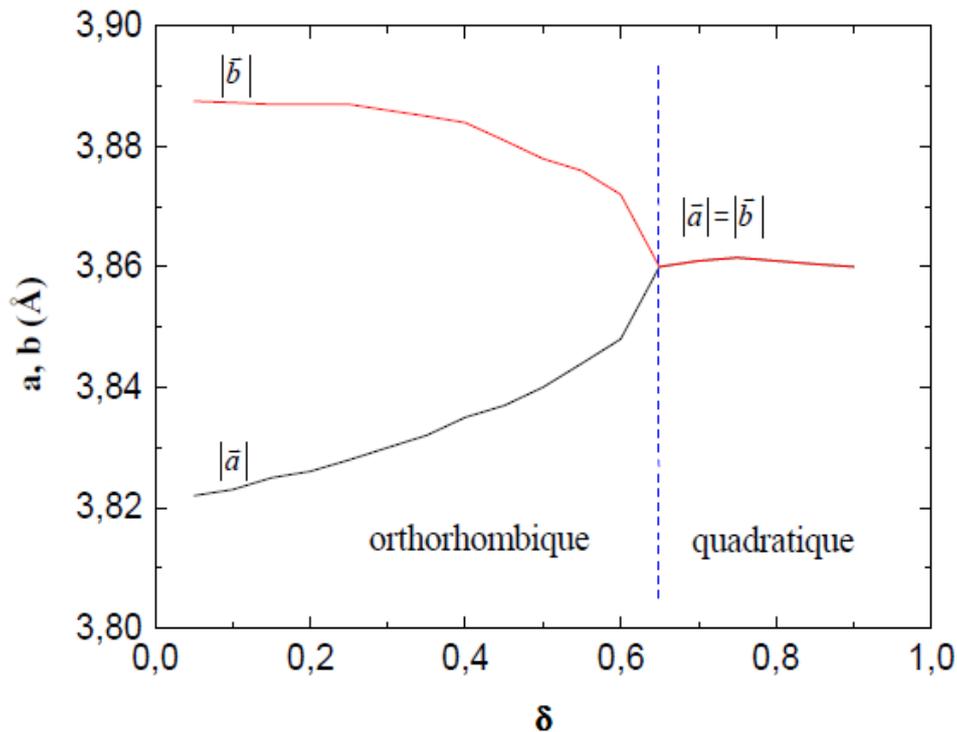
### II.3.2. Effet sur les paramètres de maille

Les premières études ont révélé un large domaine d'existence de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour  $(0 \leq \delta \leq 1)$ . Cette possibilité de non stœchiométrie en oxygène est un caractère essentiel de cette famille de supraconducteurs à température critique élevée. Le matériau  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour  $\delta < 0.6$  présente à la température ambiante une symétrie orthorhombique de groupe d'espace

Pmmm et à basse température une transition vers un état supraconducteur sans changement apparente de symétrie (figure II.8). A haute température on note une transition orthorhombique-quadratique dont la température varie avec  $\delta > 0.6$  et le composé devient semiconducteur ayant à l'ambiante une symétrie quadratique de groupe d'espace P4/mmm. Les paramètres cristallographiques des deux phases limites sont rassemblés dans le tableau. II.1 [57].

**Tableau. II.1** Paramètres cristallographiques des phases  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  déterminés par diffraction de neutrons sur poudre [58].

Composé	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Symétrie	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace	P4/mmm	Pmmm
Paramètres (Å)	a= 3.852(1) b=3.852(1) c=11.804(4)	a=3.810(1) b=3.883(1) c=11.674(1)



**Fig. II.8.** Evolution des paramètres a et b de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  avec la valeur  $\delta$  [25].

#### II.4. Effet des substitutions

La substitution des atomes d'un matériau par des atomes étrangers de façon contrôlée est un moyen très utilisé en physique des solides pour sonder les propriétés électroniques du composé pur. L'addition des autres éléments à ces composés est effectuée pour deux raisons :

- Faire varier les propriétés de ce type d'échantillons et avoir le plus d'informations sur les mécanismes régissant la supraconductivité.
- Améliorer les caractéristiques physiques de ces composés, telles que la densité, la texturation et la ductilité.

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction. L'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. De plus, les anomalies observées sous l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques constituent un autre moyen pour révéler la spécificité des cuprates [46].

Les impuretés ont aussi pour effet d'augmenter la longueur de pénétration supraconductrice. Sa dépendance en température évolue vers un comportement en  $T^2$ , ce qui a longtemps masqué la dépendance linéaire en température caractéristique du paramètre d'ordre de symétrie  $d$  [46]. En présence d'un réseau de vortex, cette longueur décrit comment le champ magnétique diminue entre les vortex. Sa valeur est donc déterminante pour la distribution des champs dans le réseau de vortex[59].

La longueur de pénétration  $\lambda$  augmente quand la concentration d'impuretés augmente. Plusieurs interprétations de cette observation ont été proposées. A première vue, cette augmentation de la longueur de pénétration traduit une diminution du libre parcours moyen des électrons, comme c'est le cas dans les supraconducteurs conventionnels. Mais la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi_{\text{supra}}$  dans les cuprates, qui est d'environ  $15\text{\AA}$ , est de deux ordres de grandeur inférieure à celle des supraconducteurs conventionnels. Par conséquent, le libre parcours moyen des électrons dans l'état normal reste grand devant  $\xi_{\text{supra}}$ , et ce même en présence d'impuretés: les cuprates sont donc des supraconducteurs "purs". Ainsi, l'augmentation de  $\lambda$  ne peut s'expliquer uniquement par le caractère, de plus en plus, diffusif des électrons en présence d'impuretés, et on a  $\lambda^2 = m^*c^2 / (4\pi n_s e^2)$  où  $m^*$  est la masse effective et  $n_s$  la densité des paires de Cooper.

Dans le cas de l'YBCO on peut remplacer Y par un lanthanide, Ba par Sr, Ca ..., et Cu par Ni, Mn, Co, Fe, Al, Zn, Au, Mg.... Ces substitutions entraînent des effets variés sur le comportement supraconducteur, ce qui se traduit par un abaissement de la température critique [57]. Les métaux de transition sont 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 [60] ont étudié l'effet du dopage par un grand nombre de métaux de transition. Pour les éléments (Zr, Ta, Ti, Pr, Rh et RE), les propriétés supraconductrices d'YBCO ne sont pas beaucoup affectées, puisque il n'y a pas d'incorporation du dopant dans la maille. Par contre, pour les éléments tels que Nb, Ni, Fe, Co, Pd et Ru,  $T_c$  est fortement réduite en raison de l'incorporation du dopant dans la maille.

Les substitutions en site cuivre semblent pouvoir être classées en deux catégories [7] :

- ▀ les substitutions au Fe, Co, Ga et Al ont lieu en site des chaînes et réduisent faiblement  $T_c$ .
- ▀ Les substitutions au Zn et Ni ont lieu en site des plans et réduisent fortement  $T_c$ .

Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaîne LaSrCuO et BiSrCaCuO où tous les substituants se trouvent dans les plans et réduisent fortement  $T_c$  [7]. Ces expériences confirment le rôle essentiel des plans  $\text{CuO}_2$  dans la supraconductivité.

En ce qui concerne les éléments Ni, Ag, Mn et Co, objet de notre étude, Il a été relevé que le nickel se substitue dans les sites plans Cu(2) [61, 62], alors que Shlyk et al. ont suggéré que le nickel n'affecte pas significativement la température de transition, donc il va se substituer dans les sites chaînes [63]. Une transition de phase aura lieu à  $x=15\%$  at. Ni [10], alors que Maeno et al. ont trouvé que la structure reste toujours orthorhombique [64], ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la référence [65].

De nombreuses références bibliographiques font état de la préférence du cobalt à occuper le site Cu(1) [66-68] ou les deux sites [61], alors que L. Liu et al. [69] ont trouvé que le cobalt occupe le site Cu(1) pour les faibles concentrations en Co et le site Cu(2) pour des quantités relativement plus importantes de cet élément  $x > 30\%$  Co où il va former des clusters. Une transition de phases a eu lieu pour  $x > 12\%$  Co [69] alors que d'autres travaux ont révélé que tous les échantillons dopés au cobalt ont une structure tétragonale [64].

Selon plusieurs auteurs, l'ajout de l'élément argent était considéré comme addition à cause de son rayon ionique supérieur à celui de l'atome de cuivre, et donc cet élément reste dans les joints de grains [70]. Par contre, Ramli et al. [71] ont montré que l'argent va se substituer

dans les sites baryum parce que leurs rayons ioniques sont comparables. Ils ont montré aussi que l'incorporation de l'atome dans la maille améliore la densité du courant et la température critique notamment pour les petites concentrations  $YB_{2-x}Ag_xCu_3O_{7-\delta}$  lorsque  $x=0.05$ .

Le manganèse se substitue de préférence dans les sites chaînes d'après Shang et al. [72] et Chakraborty et al. [73], et ils ont donc confirmé l'incorporation de cet élément dans la maille. Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu dans le système  $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [74]. D'autres auteurs ont trouvé que les paramètres de maille et la température de transition ne sont pas affectés par l'incorporation du manganèse et ils ont conclu que cet élément n'est pas introduit dans la maille [64].

# Chapitre III

*Techniques expérimentales*

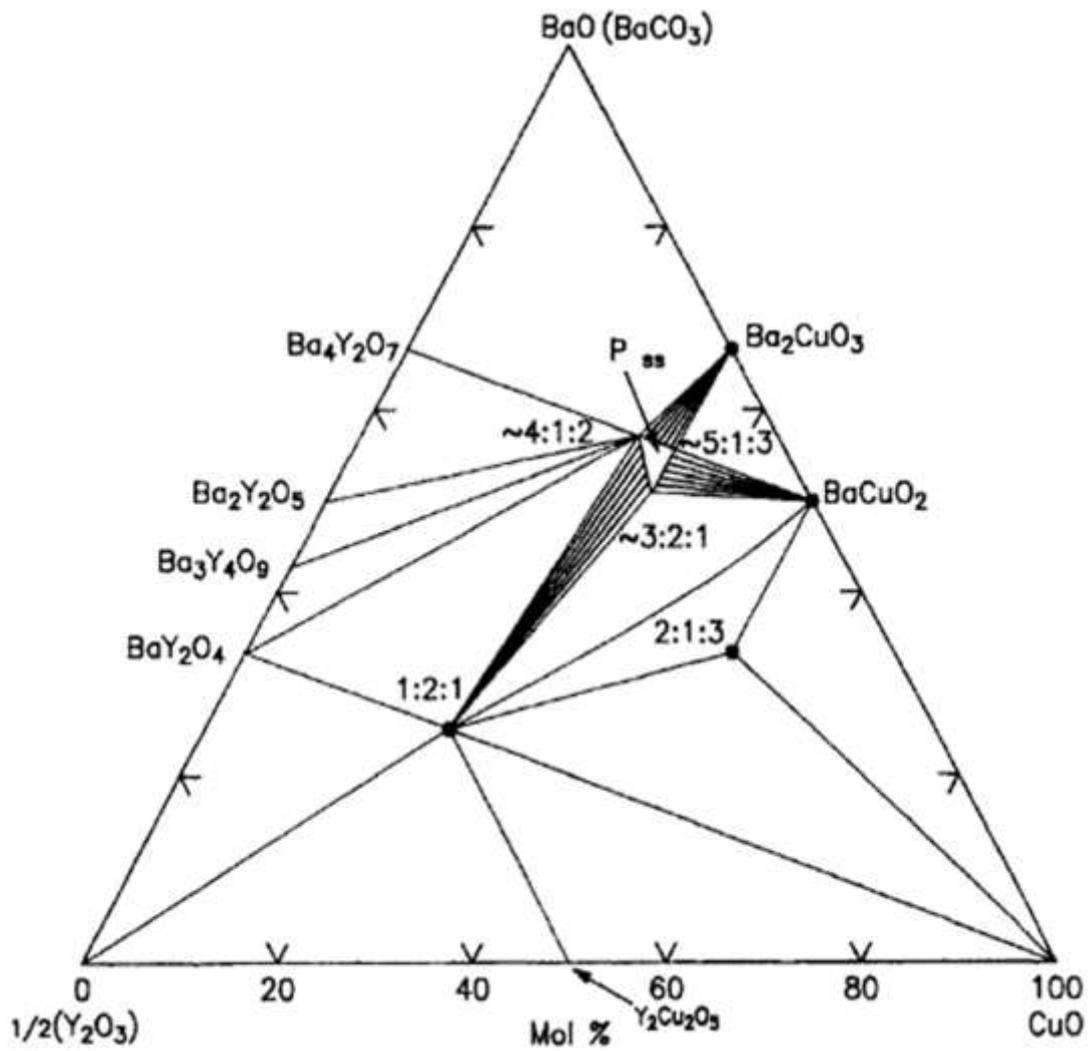
### III.1. Introduction

Différentes méthodes sont reportées dans la littérature pour la synthèse des supraconducteurs. Nous pouvons citer : la pulvérisation cathodique, la technique PLD (Pulsed laser deposition), le procédé Sol-gel et la méthode céramique (la réaction à l'état solide). Cette dernière est la voie la plus simple et répandue dans la préparation des solides. La première étape consiste à rassembler les produits de départ nécessaires à l'élaboration de la céramique. Généralement, ils se présentent sous la forme de poudres qui sont mélangées afin de disperser les agglomérats de grains qui s'y trouvent. Ensuite nous effectuons une opération de calcination qui consiste à faire subir au mélange un cycle thermique au cours duquel les différents produits vont réagir pour former la phase recherchée. Après une nouvelle opération de mélange et de broyage, nous procédons à la mise en forme des pastilles au moyen d'un moule et d'une presse. Enfin, la dernière étape consiste à fritter les échantillons obtenus. Dans le cas présent, il s'agit de céramiques supraconductrices YBaCuO non dopées et dopées par Ni, Ag, Mn et Co.

### III.2. Diagramme de phases

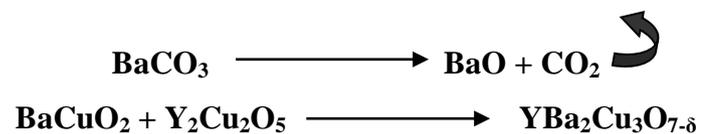
Le diagramme de phase ternaire du système  $Y_2O_3$ -BaO(BaCO<sub>3</sub>)-CuO est représenté sur la figure III.1. Ce diagramme permet de connaître les conditions de stabilisation de la phase cherchée et montre la localisation des autres phases possibles [75].

Roth et al. [76] ont été parmi les premiers à déterminer le diagramme de phases complet du système BaO(BaCO<sub>3</sub>)-1/2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO à 950°C, comme indiqué dans la référence citée ci-dessus. Pour le système binaire 1/2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO, seule existe la phase Y<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Dans le système binaire 1/2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO, quatre phases ont été observées. En ce qui concerne le système ternaire Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO(BaCO<sub>3</sub>)-CuO nous relevons la présence d'au moins deux oxydes : YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> ( 1: 2:3 ) et la phase (considérée comme une impureté) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> ( 2:1:1 ) appelée "phase verte". On sait par ailleurs que la phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> révèle une transition de phase dépendant de la teneur en oxygène [77,78]. La réaction à haute température de CO<sub>2</sub> avec YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> conduit à la formation de BaCO<sub>3</sub> et des oxydes de cuivres et d'Yttrium [79].



**Fig.III.1** Diagramme de phases du système  $Y_2O_3$ -BaO-CuO [75].

L'obtention de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  à partir des composés  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  et  $CuO$ , peut être expliquée de la manière suivante :

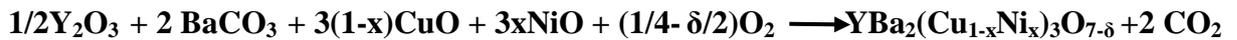


### III.3. Procédure d'élaboration des échantillons

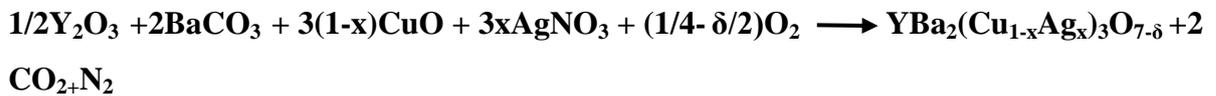
Tout d'abord, les masses des oxydes  $Y_2O_3$ ,  $CuO$  et  $NiO$  ( $MnO_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $CoO$ ) et du carbonate ( $BaCO_3$ ), sous forme de poudres, sont pesées et fixées selon la stœchiométrie du composé  $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$  ( $M = Ni, Ag, Mn$ ), grâce à quoi les échantillons sont préparés suivant la réaction à l'état solide indiquée ci-dessous.

Les concentrations atomiques des dopants sont fixées comme suit:  $x = 0.0, 0.05, 0.01, 0.02, 0.03$  et  $0.04$  :

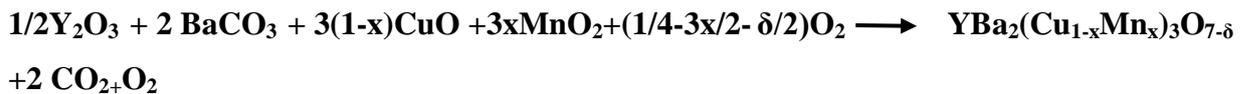
► Pour le nickel :



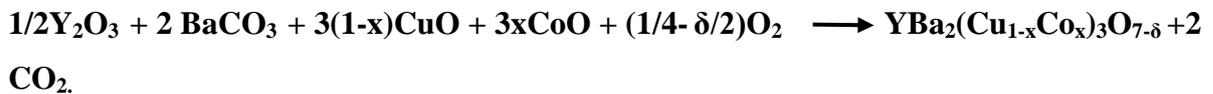
► Pour l'argent :



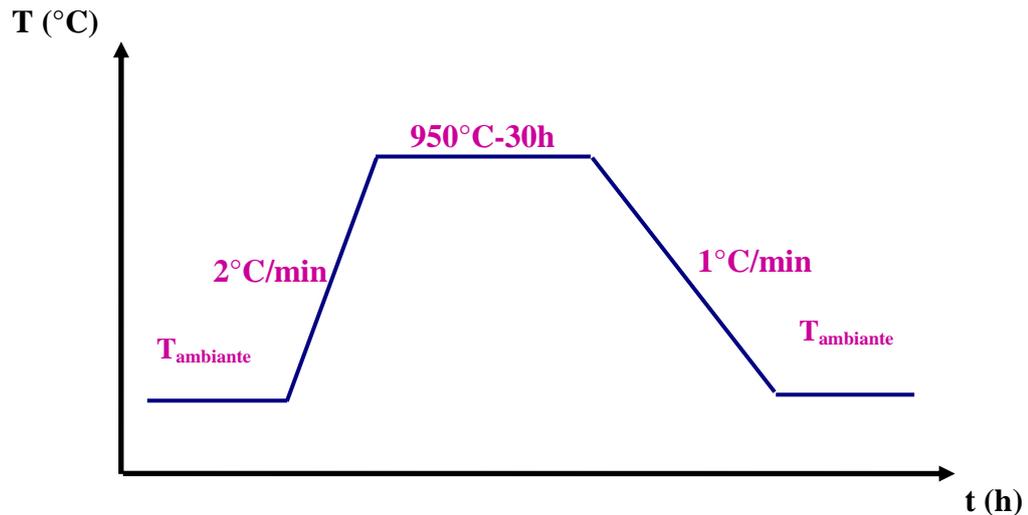
► Pour le manganèse :



► Pour le cobalt

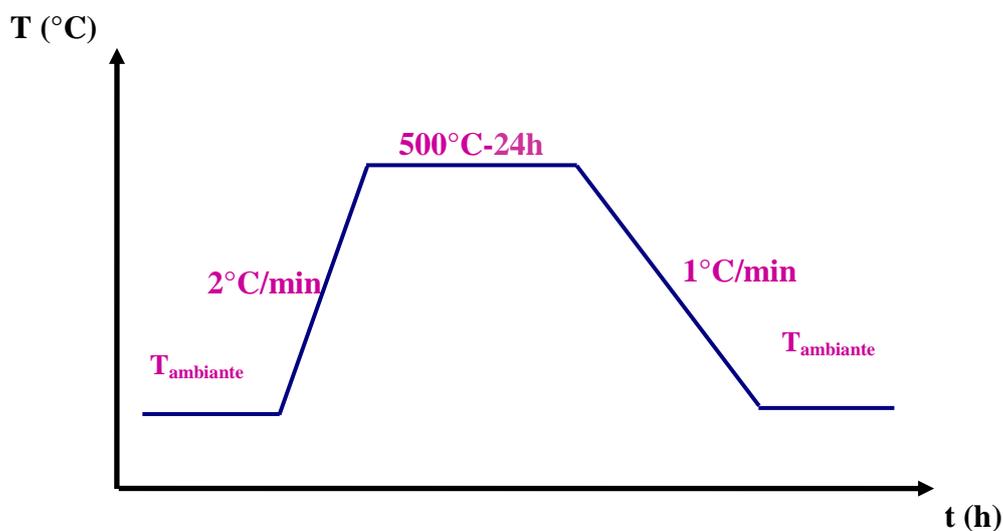


Donc, au final, nous aurons six mélanges. Chaque mélange subit un broyage dans un mortier en agate en y ajoutant de l'acétone jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Ensuite, il est placé dans un creuset en alumine de forme cylindrique et il subit un traitement thermique dans un four maintenu à  $950^\circ C$  à l'air pendant **30** heures avec une vitesse de chauffage de  $2^\circ C/min$  et une vitesse de refroidissement de  $1^\circ C/min$ , comme indiqué sur le diagramme de la figure III.2 :

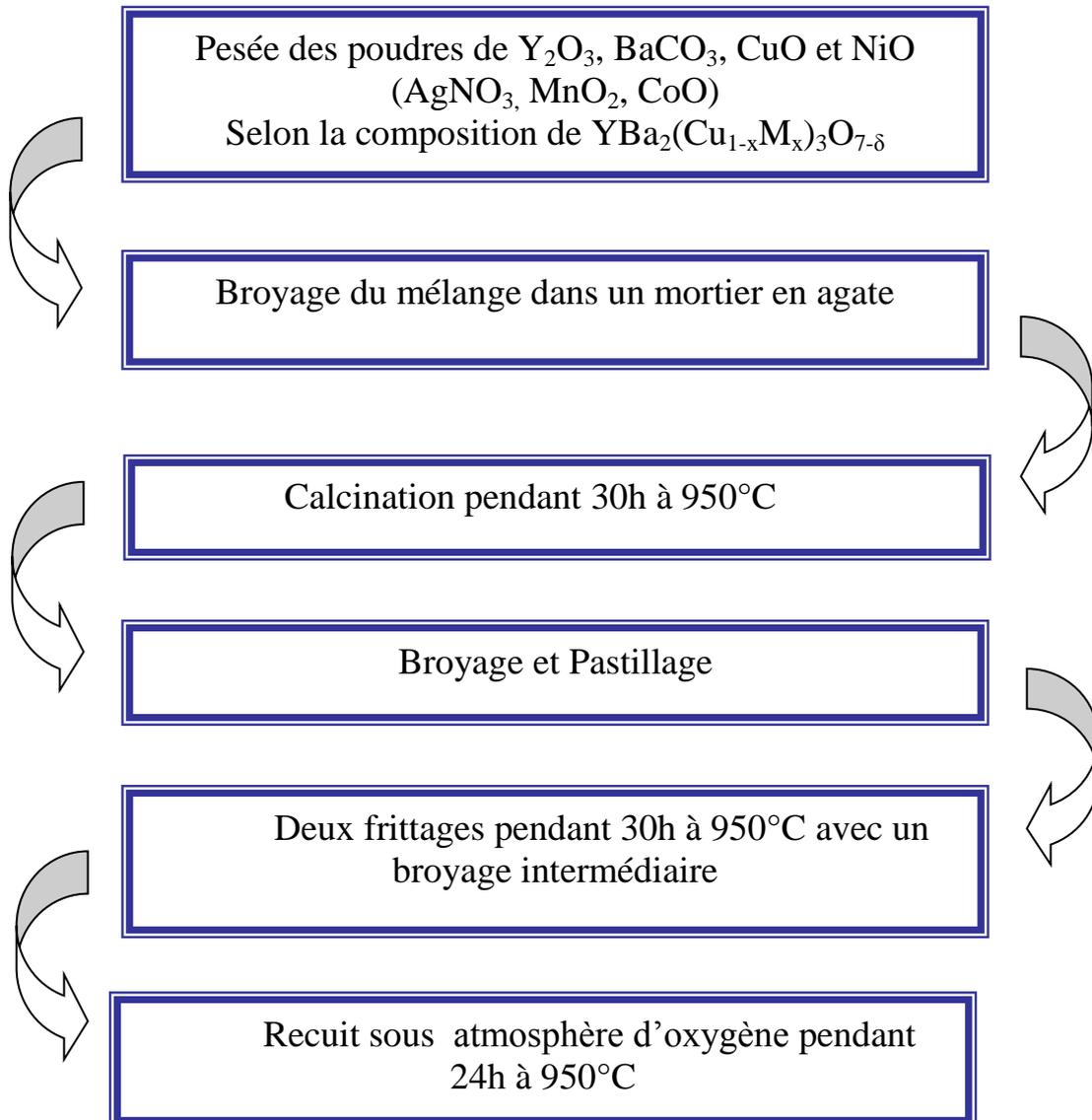


**Fig.III.2.** Cycle thermique de la calcination et le frittage à l'air.

Après la calcination, nous obtenons des poudres noires très brillantes, qui vont être broyées à nouveau et mises sous forme de pastilles à une pression de  $4 \text{ tonnes}/\text{cm}^2$  avant le deuxième traitement, appelé frittage. Ce dernier est effectué à une température de  $950^{\circ}\text{C}$  pendant 30 heures à l'air avec des vitesses de chauffage et de refroidissement égales à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , et  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  respectivement. Ces échantillons sont frittés pour une deuxième fois dans les mêmes conditions après un broyage à main pendant une heure. Enfin, ils subissent un traitement sous atmosphère d'oxygène selon le cycle montré sur la figure III.3. La figure III.4 schématise les étapes suivies pour la synthèse de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$ .



**Fig. III.3.** Recuit thermique sous oxygène.



**Fig. III.4.** Etapes de synthèse de l' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$

### III.4. Techniques expérimentales

Les échantillons soumis à l'étude sont caractérisés essentiellement par les techniques de la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour examiner la microstructure, la méthode des quatre points pour mesurer la résistivité électrique, et la spectroscopie Raman. La description succincte de ces techniques est présentée dans ce qui suit.

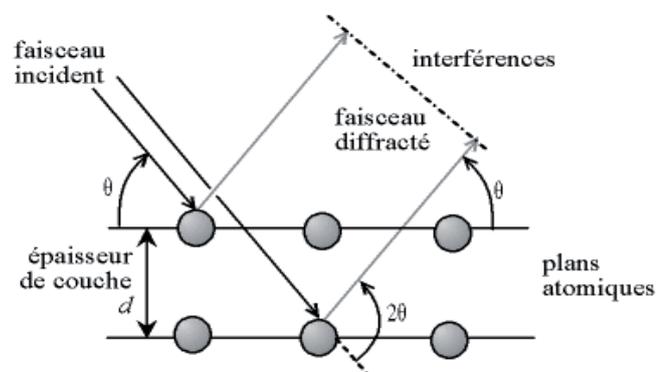
#### III.4.1. Diffraction des rayons X

##### III.4.1.a. Principe

Von Laue montre en 1912 que les cristaux diffractent les rayons X. W.-H et W.-L. Bragg et P. Debye développent les études sur la diffraction X, et par conséquent la radiocristallographie, qui devient jusqu'à aujourd'hui la technique la plus efficace dans la détermination des structures cristallines [80]. Cette technique repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides. Un atome soumis à un rayonnement X diffuse ce rayonnement dans toutes les directions. Les ondes diffusées par les différents atomes d'un réseau donnent lieu à un phénomène d'interférences constructives ou destructives.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la formule suivante, dite loi de Bragg :

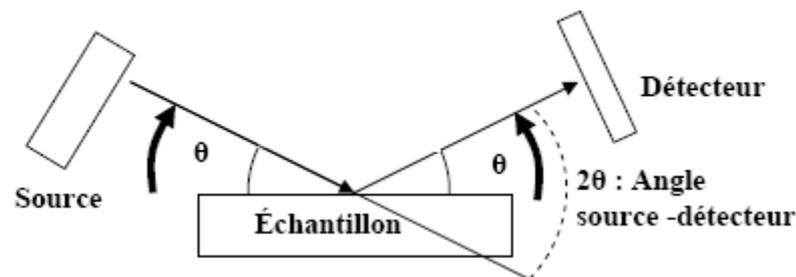
$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$



**Fig. III.5.** Illustration de la diffraction de rayons X sur une série de plans d'atomes parallèles [81].

Dans la relation de Bragg  $d$  est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction»,  $\theta$  est l'angle dit de Bragg (demi-angle de déviation : moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

Le diffractomètre utilisé est du type Siemens D8-Advance automatisé et dont le rayonnement X est la raie caractéristique  $K_{\alpha}$  du cuivre. Quand la surface de l'échantillon forme un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident, la diffraction va s'opérer dans la direction  $2\theta$  où est placé un détecteur de rayons X. Ce dernier permet d'enregistrer l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et déterminer la position angulaire pour laquelle un plan satisfait la loi de Bragg. Le résultat se présente sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée est enregistrée en fonction de la position angulaire. La figure III.6 montre le schéma de principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction, obtenus expérimentalement, à une banque de donnée comme les fichiers ASTM (American Society for Testing Materials) [81]. Il est tout à fait possible en principe de pouvoir d'indexer chaque famille de plans cristallins qui diffractent.



**Fig. III. 6.** Schéma de principe de diffractomètre DRX pour les mesures  $\theta$ - $2\theta$  [82]

#### III.4.1.b. Analyse des spectres de DRX

Afin d'estimer, avec exactitude, la position angulaire des raies relatives aux échantillons dopés et leur déplacement par rapport à la position des raies de l'échantillon non dopé, nous avons utilisé le logiciel WINPLOTR en complément des résultats obtenus par le dépouillement des données ASC des spectres X décrits précédemment. Ce logiciel a l'avantage de séparer les raies confondues et de fournir la position des raies avec précision ainsi que l'intensité des raies.

Les affinements des paramètres de maille ont été réalisés en utilisant le logiciel Dicvol04 [83]. Ce logiciel permet à partir des positions angulaires des pics de diffraction de calculer la structure équivalente la plus probable en donnant :

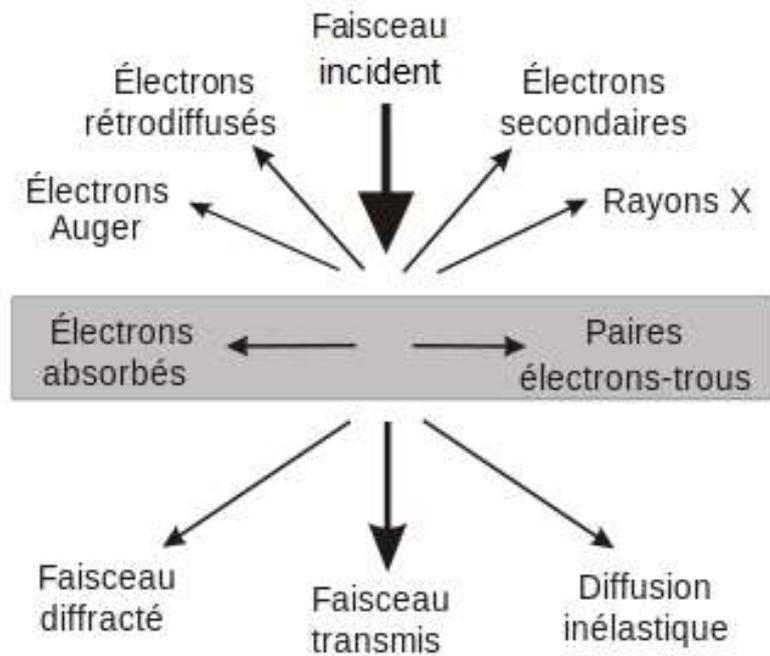
- ▶ le système de la structure étudiée;
- ▶ les paramètres de maille;
- ▶ les plans de diffraction (indices hkl);
- ▶ les distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

### **III.4.2. Microscopie électronique à balayage**

#### **III.4.2.a. Principe et intérêts de la technique**

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons, accélérés sous vide secondaire, et la matière proche de la surface. Les électrons incidents sur la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" en raison de sa forme. Ce volume est d'autant plus grand que l'énergie des électrons incidents est élevée [84]. L'interaction électron - matière conduit à l'émission de diverses particules (voir figure III.7). On reconstitue généralement l'image de la surface en détectant les électrons secondaires, mais la détection des autres particules émises permet d'obtenir d'autres images apportant des informations complémentaires.

Cette technique, très employée dans la caractérisation microstructurale des matériaux, est rapide et non destructive surtout si la surface de l'échantillon à analyser est conductrice. Si cette surface ne l'est pas suffisamment, il devient nécessaire de la métalliser en la recouvrant d'un film conducteur très mince, par exemple, en or de l'ordre de 30nm environ. Cette métallisation permet ainsi l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique [85].



**Fig. III.7.** Interaction électron-matière.

#### III.4.2.b. Caractérisation EDS

Les rayons X émis sous l'impact du faisceau électronique incident sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) couplé au MEB permet de déterminer la composition chimique de la surface étudiée. Il est même possible d'en faire une analyse quantitative et de savoir si le film analysé possède la stœchiométrie cationique nominale à condition qu'il n'existe pas de recouvrement des pics d'émission des différents éléments présents. Il est par contre difficile de déterminer la teneur en éléments légers comme l'oxygène [86].

L'analyse microstructurale de nos échantillons par microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage et l'analyse quantitative (EDX) a été effectuée au moyen d'un système EDX de marque ZEISS EVO 40.

#### III.4.3. Résistivité électrique

Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température permettent de déduire un paramètre très important caractéristique des matériaux supraconducteurs : la température critique  $T_C$  correspondant à la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. La technique la plus utilisée est celle des quatre points ou quatre fils : deux

fil pour le courant qui traverse l'échantillon et deux fils pour la mesure de la tension entre deux points sur le parcours du courant [85].

### Préparation des contacts

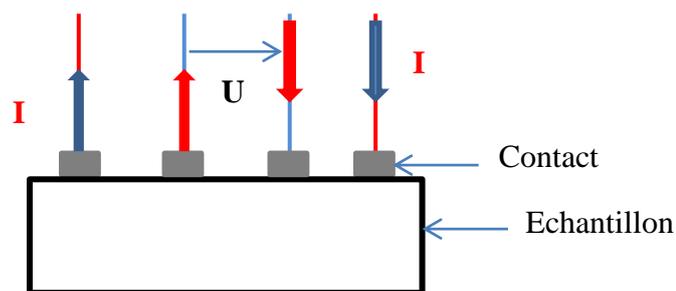
La préparation des échantillons pour la mesure de la résistivité nécessite d'effectuer les étapes suivantes :

- ▮ Découper l'échantillon sous forme de parallélépipède.
- ▮ Préparer les quatre pistes fines, deux sur la surface supérieure et deux sur les côtés.
- ▮ Déposer de la laque d'argent sur les quatre pistes.
- ▮ Recuire thermiquement l'échantillon (chauffage à 900°C pendant une demi heure) afin de permettre à la laque d'argent de diffuser en surface.
- ▮ Coller (avec la laque d'argent) les quatre fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

La résistivité électrique obéit à la loi suivante :

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

où  $I$  est l'intensité du courant électrique qui traverse l'échantillon de section  $S$ ,  $V$  est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de  $l$  (Figure III.8).



**Fig. III.8.** Représentation schématique du banc de mesure de résistivité par la méthode des quatre fils.

### III.4.5. Susceptibilité magnétique

Les mesures d'aimantation ont été obtenues en fonction des températures allant de 4.2K jusqu'à 120K, sous un champ magnétique continu (DC) de 150 Oe à l'aide d'un dispositif de Quantum Design PPMS (Physical Properties Measurement System). Durant l'analyse, l'échantillon est refroidi sous un champ magnétique, c'est-à-dire en mode FC (field cooled) jusqu'à  $T = 4.2$  K où l'aimantation est mesurée en augmentant la température. Dans le mode ZFC (zero field cooled), les échantillons sont refroidis sous champ nul.

La susceptibilité magnétique représente le rapport sans dimension de l'aimantation  $M$  sur le champ magnétique appliqué  $H$  :  $\chi = M / H$ . Sa mesure dépend du type de champ magnétique appliqué :

- Champ continu ou constant : on mesure la susceptibilité DC (Direct Current) ;
- Champ alternatif d'amplitude et de fréquence constante : on mesure la susceptibilité AC (Alternative Current).

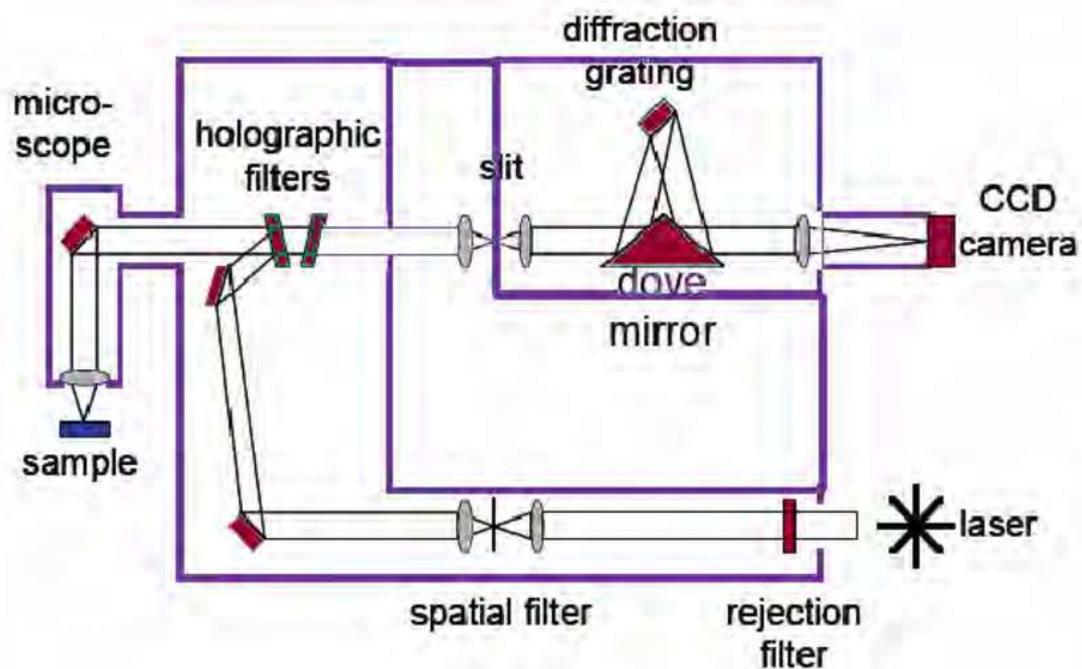
### III.4.6. Spectroscopie Raman

#### III.4.6.a. Introduction

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes rotationnels d'un matériau [87]. La diffusion Raman est une diffusion inélastique de la lumière. Historiquement, l'effet Raman a été mis en évidence pour la première fois par C. V. Raman et K. S. Krishnan en 1928 et a valu le prix Nobel à C. V. Raman en 1930. [88].

#### III.4.6.b. Principe

La technique de spectroscopie Raman consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie et analysée par un spectromètre. Les intensités sont enregistrées à l'aide d'un détecteur (Figure III.9).

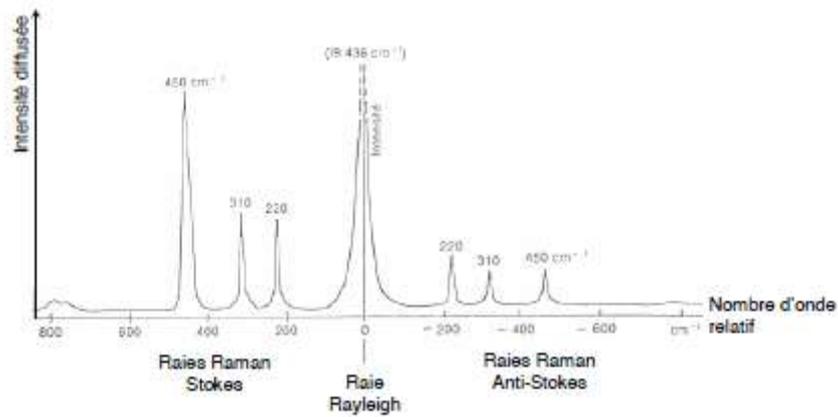


**Fig. III.9.** Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

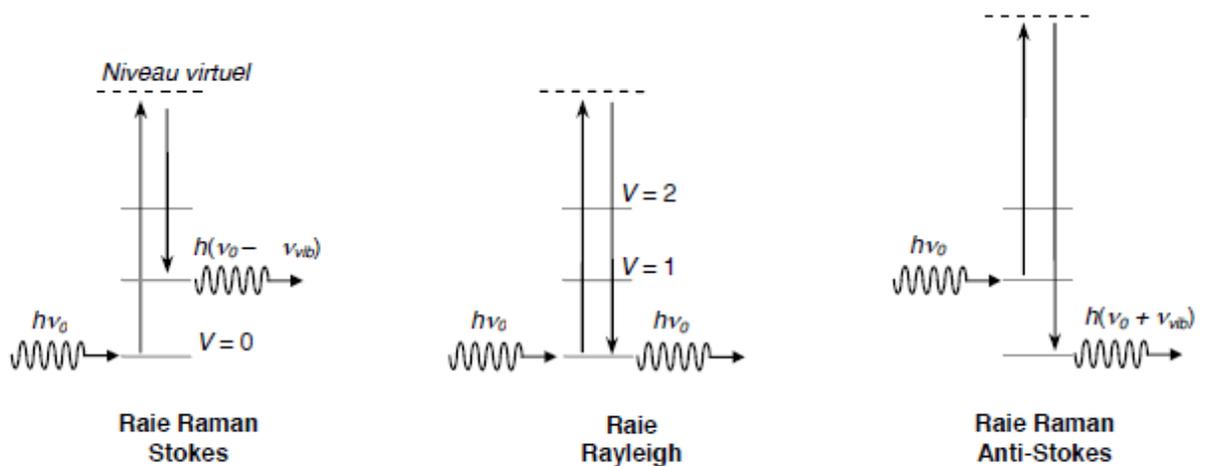
Un phonon désigne un quantum (paquet élémentaire) de vibrations dans un solide cristallin. Un mode de vibration du cristal, de fréquence définie  $\nu$ , cède ou gagne de l'énergie par quantité d'énergie  $h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck. Cette quantité est considérée comme une quasi-particule, associée à la vibration. Le concept permet une analogie avec la lumière qui possède des propriétés similaires, et se manifeste tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie  $h\nu$ , qui correspond à une particule élémentaire appelée photon. On distingue généralement deux types de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques. Les premiers correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau, tandis que les phonons optiques ont des fréquences très proches des fréquences d'ondes lumineuses. Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau créent un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps [87].

La diffusion Raman est un processus non-linéaire dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh (Fig. III.10), et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette

diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques, l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes. Un diagramme d'énergie simplifié illustrant ces concepts est montré en Fig. III.9 [87].



**Fig. III.9.** Illustration d'un spectre Raman complet.



**Fig. III.10.** Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman.

### III.4.7.c. Applications

Les applications de cette technique sont très diverses et concernent des domaines comme la physique et la chimie des matériaux, la biologie et autres. C'est l'une des rares méthodes qui permettent de caractériser chimiquement un matériau dans de larges gammes de températures, quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux. De

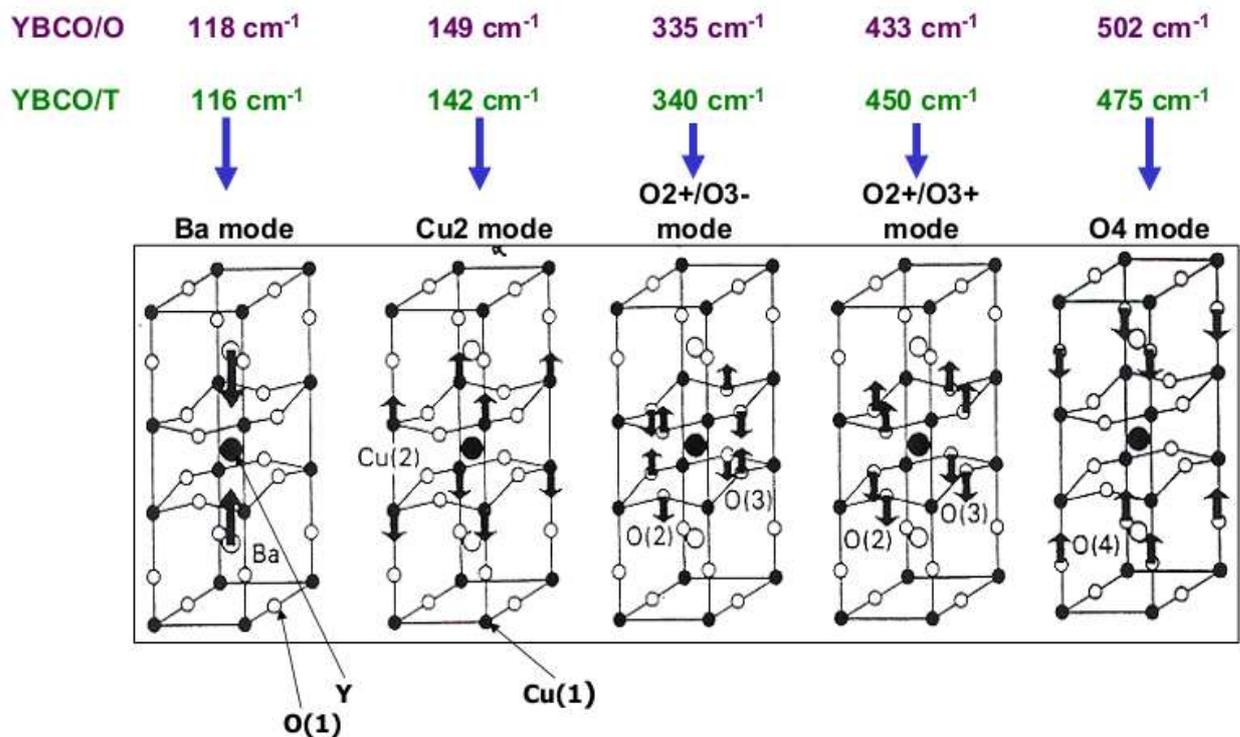
plus, elle ne nécessite qu'une très faible quantité de matière et sans préparation au préalable. L'information obtenue est principalement qualitative.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- ▶ Identification de phases ou de composés chimiques présents ;
- ▶ Caractérisation des matériaux ;
- ▶ Détermination de la structure moléculaire ;

Dans notre étude, les spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Raman Renishaw inVia, avec une source de laser qui fournit une radiation monochromatique de 632.2 nm.

Les modes Raman actifs sont classés en trois symétries  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ . Chaque symétrie contient cinq modes vibrationnel de l'atome Ba, l'atome de cuivre  $Cu_2$ , les atomes d'oxygène  $O_2$ ,  $O_3$  et  $O_4$ , respectivement. La symétrie  $A_{1g}$  représente les vibrations suivant l'axe c de ces cinq atomes, tandis que, dans les symétries  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ , ces atomes se déplacent respectivement dans les directions a et b. La figure III.11 présente les cinq modes actifs pour l'YBCO (structure orthorhombique et tétragonale) [89].



**Fig. III.11.** Modes actifs pour la structure orthorhombique et tétragonale.

# Chapitre IV

*Résultats et discussions*

Ce chapitre renferme les résultats de l'analyse expérimentale obtenus par différentes techniques de caractérisation suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse (EDX), la spectroscopie Raman, les mesures de résistivité électrique en fonction de la température et les mesures de susceptibilité.

Les échantillons ont été élaborés par la méthode de la réaction à l'état solide suivie d'une calcination et d'un double frittage à la même température 950°C pendant 30 heures. Ensuite, tous les échantillons ont été soumis à un traitement thermique maintenu à 500°C pendant 24 heures sous atmosphère d'oxygène.

#### **IV.1. Substitution par Ni**

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration du dopant nickel (Ni) sur la phase recherchée et les phases secondaires qui l'accompagnent, on a analysé les spectres DRX superposés des échantillons dopés Ni avec un taux de dopage :  $x = 0, 0.5, 1, 3$  et 4% .at.

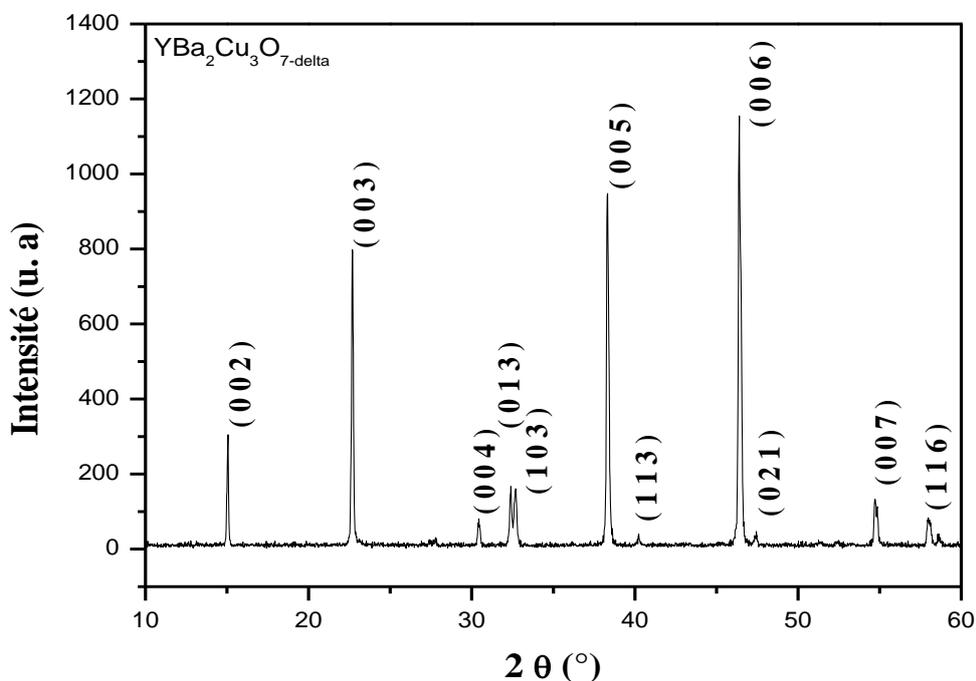
##### **IV.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

La figure IV.1 montre le spectre de DRX de l'échantillon de référence (non dopé) de la phase supraconductrice  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO). Une simple comparaison avec la fiche ASTM numéro 82-2471 [89] nous a permis d'identifier les pics majoritaires caractéristiques de la phase YBCO. Le composé obtenu est polycristallin et de structure orthorhombique. L'intensité des pics (001) est significativement plus importante que celle des autres raies indiquant un certain degré d'orientation. Ceci est peut-être dû aux contraintes induites par le pastillage ou par le cycle thermique conduisant à de possibles croissances cristallines.

La figure IV.2 représente les spectres des échantillons dopés. confirment l'apparition de la phase YBCO identifiée grâce à ces pics caractéristiques à  $2\theta = 15.05, 22.69, 32.39, 32.68, 38.31$  et  $40.39^\circ$ . Le composé obtenu, pour tous les échantillons, est polycristallin. Une petite fraction de la phase secondaire  $\text{BaCuO}_2$  (Y011) est identifiée par des pics à  $2\theta$  entre  $28^\circ$  et  $30^\circ$ , pour un taux de dopage  $x \geq 3\%$  Ni. L'analyse des spectres DRX confirme qu'aucune phase d'impureté contenant du Ni n'est détectée dans les échantillons dopés. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Réf. [90]. La figure IV.3 représente le dédoublement des raies principales (013) et (103). L'écart entre les deux raies est presque constant, ce qui confirme que tous les spectres DRX des échantillons dopés et non dopés par le nickel correspondent toujours à la structure orthorhombique et qu'aucune transition de phase n'a eu lieu.

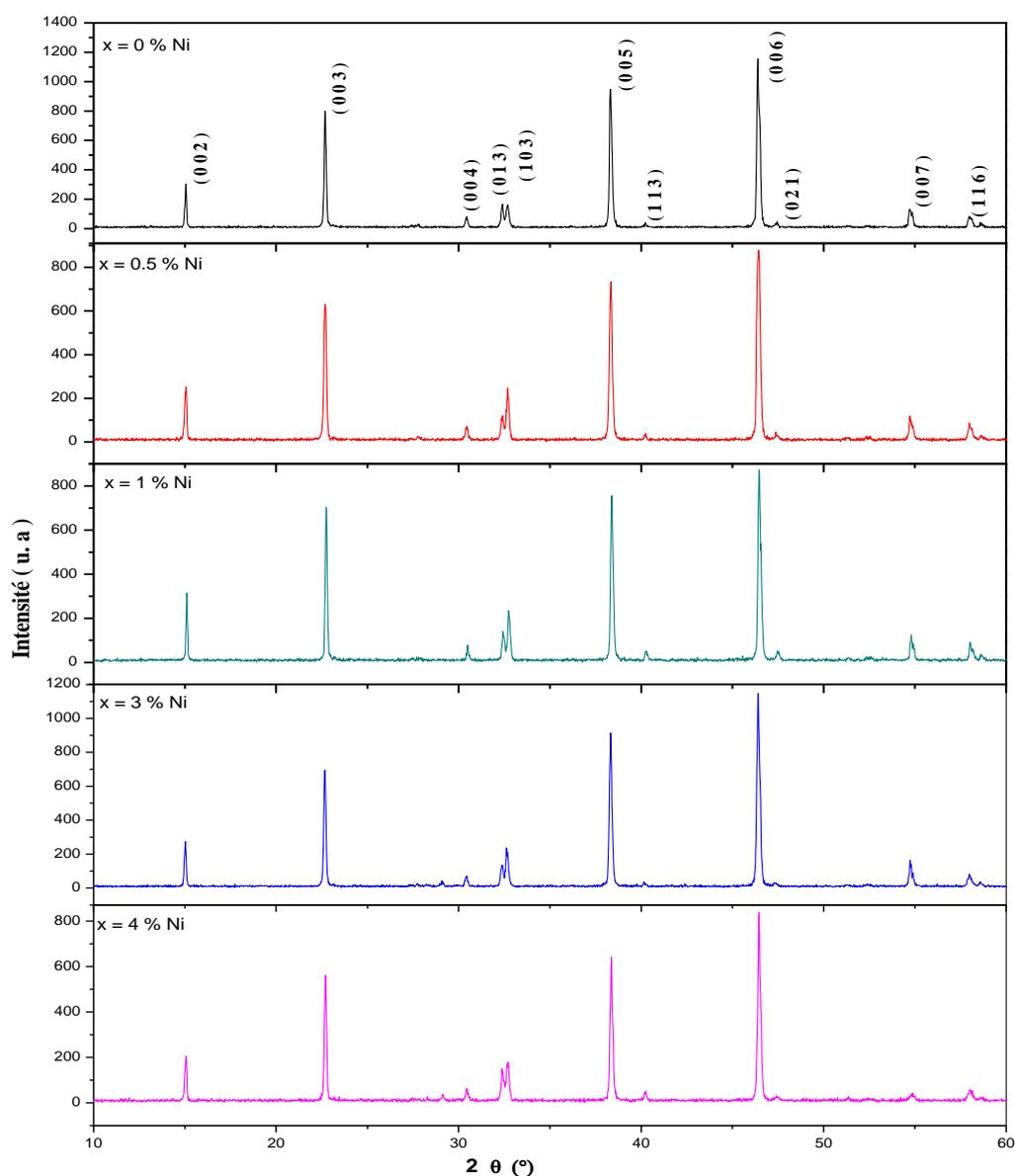
Afin d'estimer, avec exactitude, la position angulaire des raies relatives aux échantillons dopés et leur déplacement par rapport à la position des raies de l'échantillon non dopé, nous avons utilisé le logiciel WINPLOTR en complément des résultats obtenus par le dépouillement des données ASC des spectres X décrits précédemment. Ce logiciel a l'avantage de séparer les raies confondues et de donner la position des raies avec précision. De même, il permet de déterminer l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies.

Les figures IV.4a et IV. 4b montrent le déplacement angulaire des raies (002), (003), (005) et (006) en fonction de la teneur en nickel. On peut ainsi observer les changements de position angulaire, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chacun des pics en fonction du taux de dopage. D'une manière générale, les pics se déplacent du côté des grands angles par rapport aux pics de la phase non dopé. Donc, il y a un déplacement angulaire systématique de toutes les raies, exception faite aux raies de l'échantillon avec  $x=3\%.$ at, qui demeurent proches de la position des raies de l'échantillon non dopé ( $x=0$ ). En ce qui concerne l'intensité des pics, nous avons noté que l'intensité des pics pour les échantillons dopés est plus faible que celle de l'échantillon non dopé.

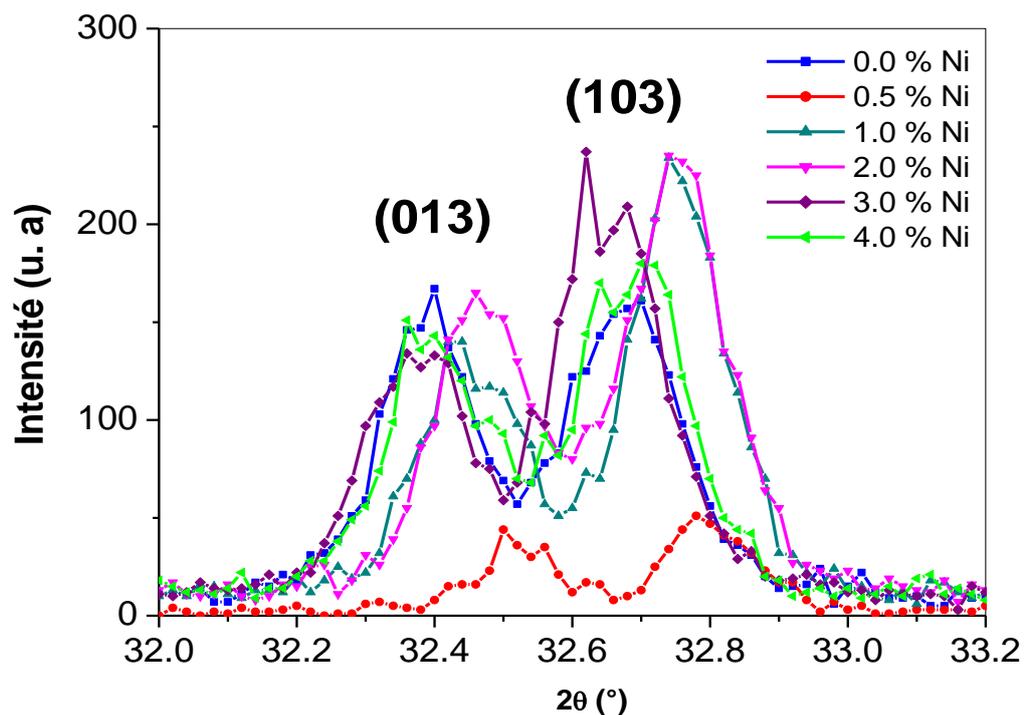


**Fig.IV.1.** Spectre DRX de l'échantillon YBCO non dopé.

La figure IV.5 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur des raies suivantes : (002), (003), (005) et (006). L'introduction du nickel se traduit par une augmentation remarquable de cette largeur pour tous les échantillons et suivant toutes les directions. On observe que les directions (001) présentent des largeurs à mi-hauteur plus importantes que celle de l'échantillon non dopé à l'exception des directions (002) et (003) pour la teneur  $x = 0.5$  % .at Ni. Ces résultats montrent que le dopage a créé des défauts suivant l'axe  $c$ , ils sont en bon accord avec ceux de la littérature [91].



**Fig.IV.2.** Superposition des spectres DRX des échantillons dopés au nickel Avec le taux de dopage :  $x = 0, 0.5, 1, 3$  et  $4$  % .at.



**Fig.IV.3.** Représentation des raies principales (013) et (103)

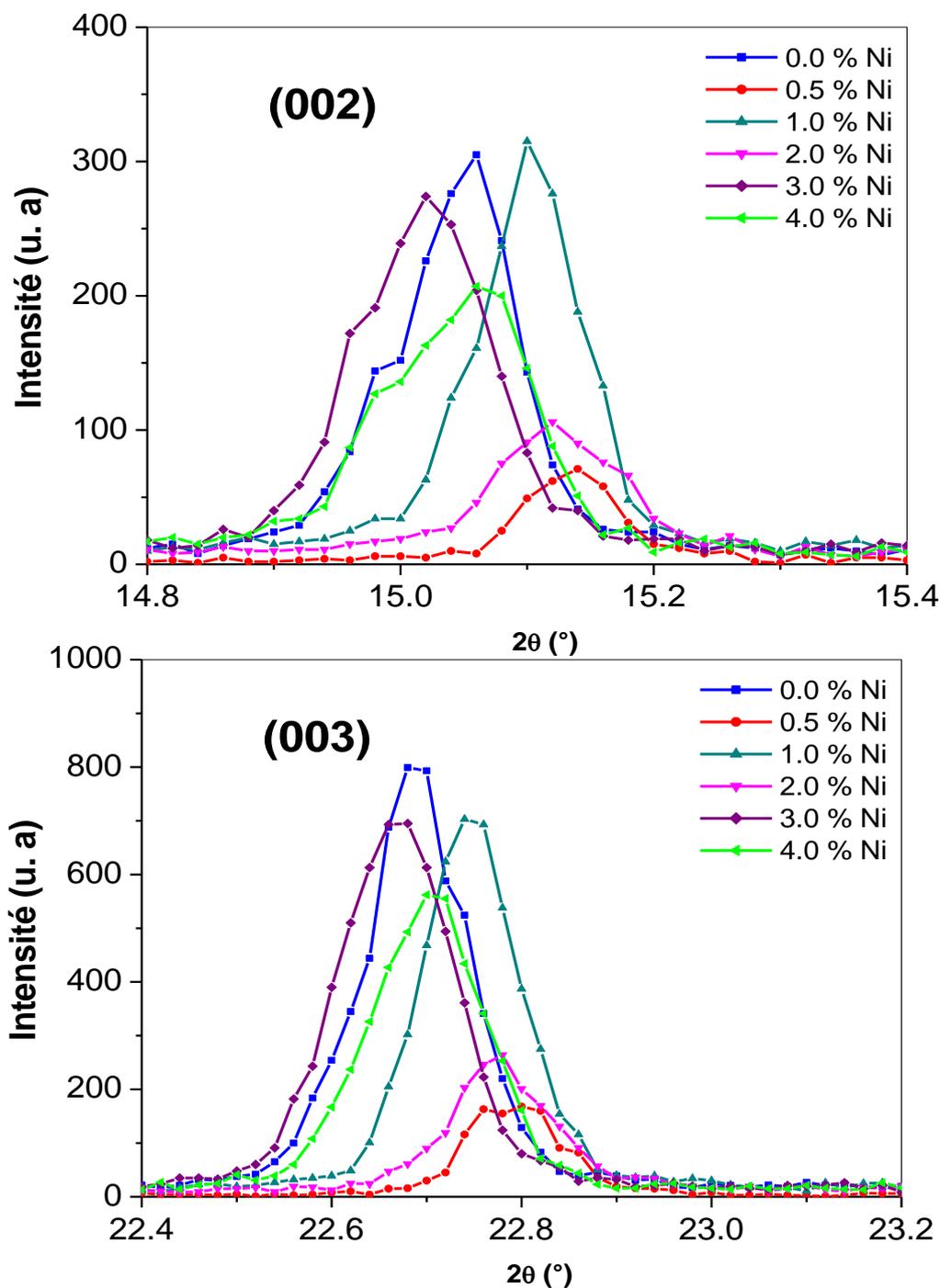
#### IV.1.2. Evolution des paramètres de maille

Les affinements des paramètres de maille ont été réalisés en utilisant le logiciel Dicvol04. Ce logiciel permet, à partir des positions angulaires des pics de diffraction, de calculer la structure équivalente la plus probable en donnant :

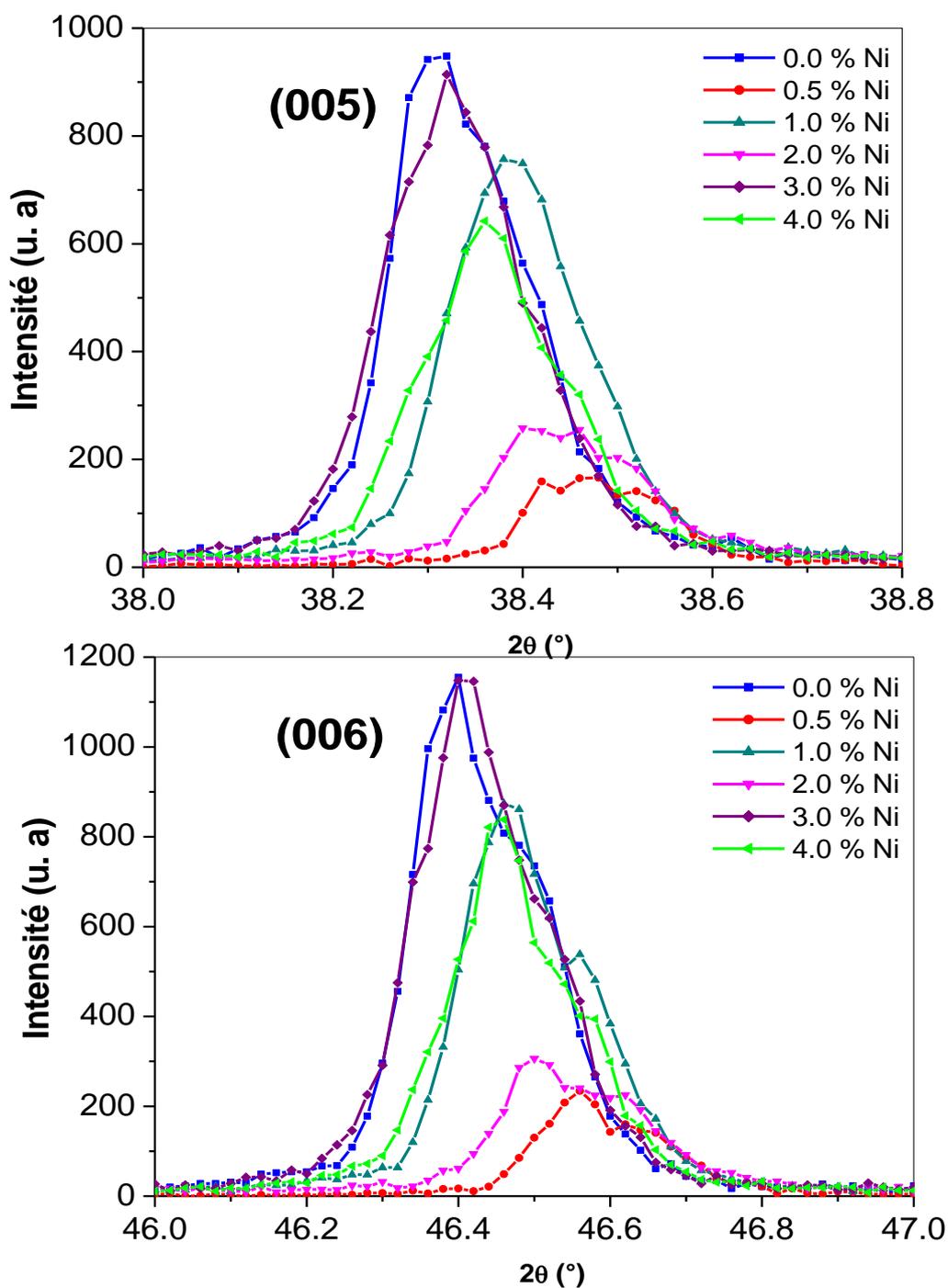
- ▀ le système de la structure étudiée,
- ▀ les paramètres de maille,
- ▀ les plans de diffraction (indices hkl),
- ▀ les distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

Les résultats sont associés à une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pmmm. Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau IV.1. La figure IV.6 donne une représentation de la variation des paramètres de maille en fonction de la teneur x en nickel. L'analyse de la variation des paramètres indique que **a** est presque constant, alors que **b** et **c** diminuent avec x. La diminution du paramètre **c** confirme le décalage des raies vers les grandes valeurs de  $2\theta$ . La contraction de l'axe **c**, comme il a été suggéré dans d'autres travaux [92,93], pourrait être attribuée à la différence de taille des rayons ioniques  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  ( $r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$  and  $r_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$ ) [94], à la perte d'oxygène qui affecte le paramètre c [95] et à la

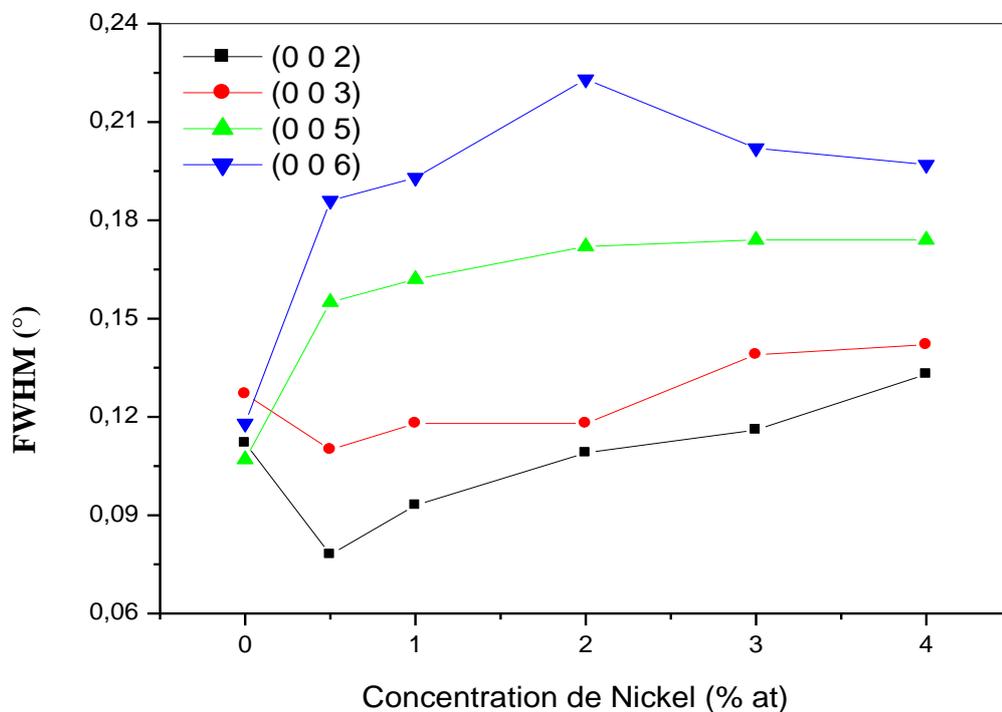
réduction locale par effet de Jahn-Teller des octaèdres formés par les oxygènes autour de  $\text{Cu}^{2+}$ . Les paramètres de maille obtenues pour la phase YBCO non dopé (tableau 1) sont :  $a = 3.82575 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.90718 \text{ \AA}$  et  $c = 11.72276 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature [90, 96].



**Fig. IV.4a.** Déplacement angulaire et intensité des raies (002) et (003) en fonction de la teneur x en nickel



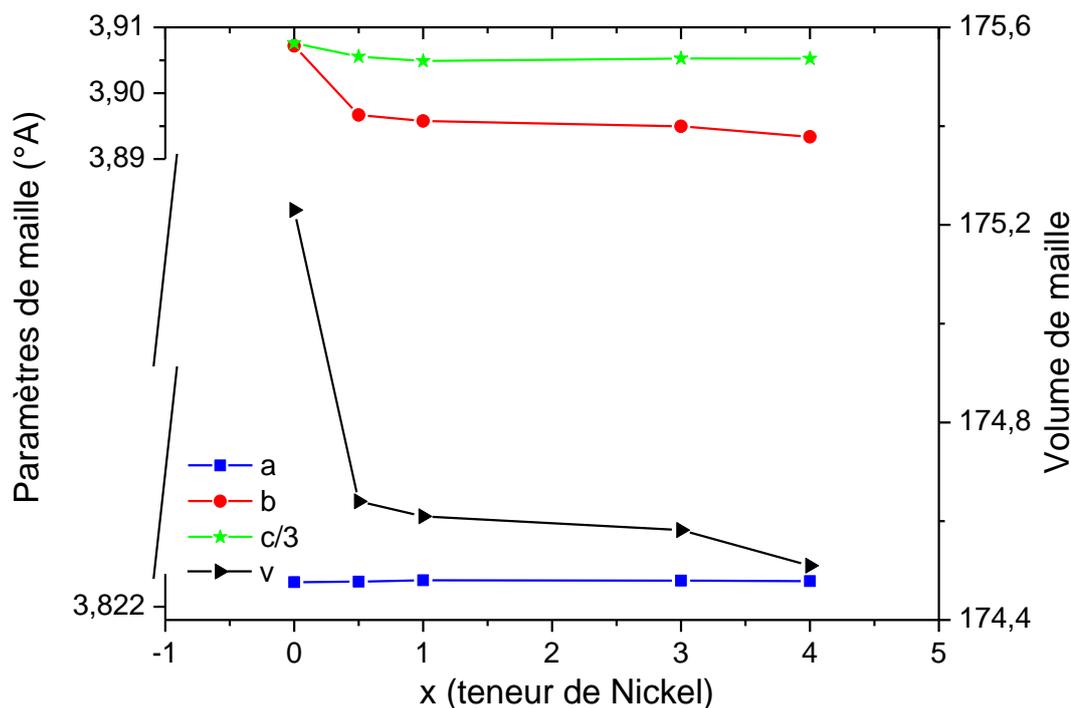
**Fig. IV.4b.** Déplacement angulaire et intensité des raies (005) et (006) en fonction de la teneur x en nickel



**Fig. IV.5.** Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de nickel suivant les directions (002), (003), (005) et (006).

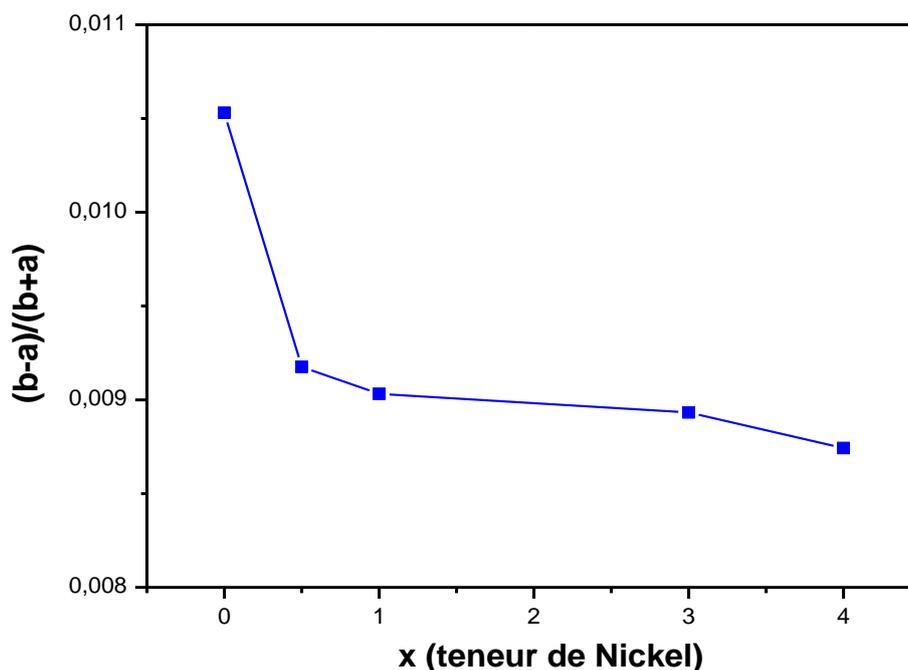
**Tableau IV.1 :** Paramètres de maille *a*, *b* et *c* des échantillons dopés au nickel.

Teneur en Ni (x % .at)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
<b>0.0</b>	3.82575 ± 0.00034	3.90718 ± 0.00022	11.72276 ± 0.00059
<b>0.5</b>	3.82583 ± 0.00036	3.89669 ± 0.00030	11.71666 ± 0.00037
<b>1.0</b>	3.82603 ± 0.00054	3.89577 ± 0.00054	11.71463 ± 0.00128
<b>3.0</b>	3.82599 ± 0.00094	3.89496 ± 0.00098	11.71582 ± 0.00042
<b>4.0</b>	3.82589 ± 0.00061	3.89338 ± 0.00064	11.71577 ± 0.00048



**Fig. IV.6.** Variation des paramètres de maille **a**, **b** et **c** des échantillons dopés au nickel.

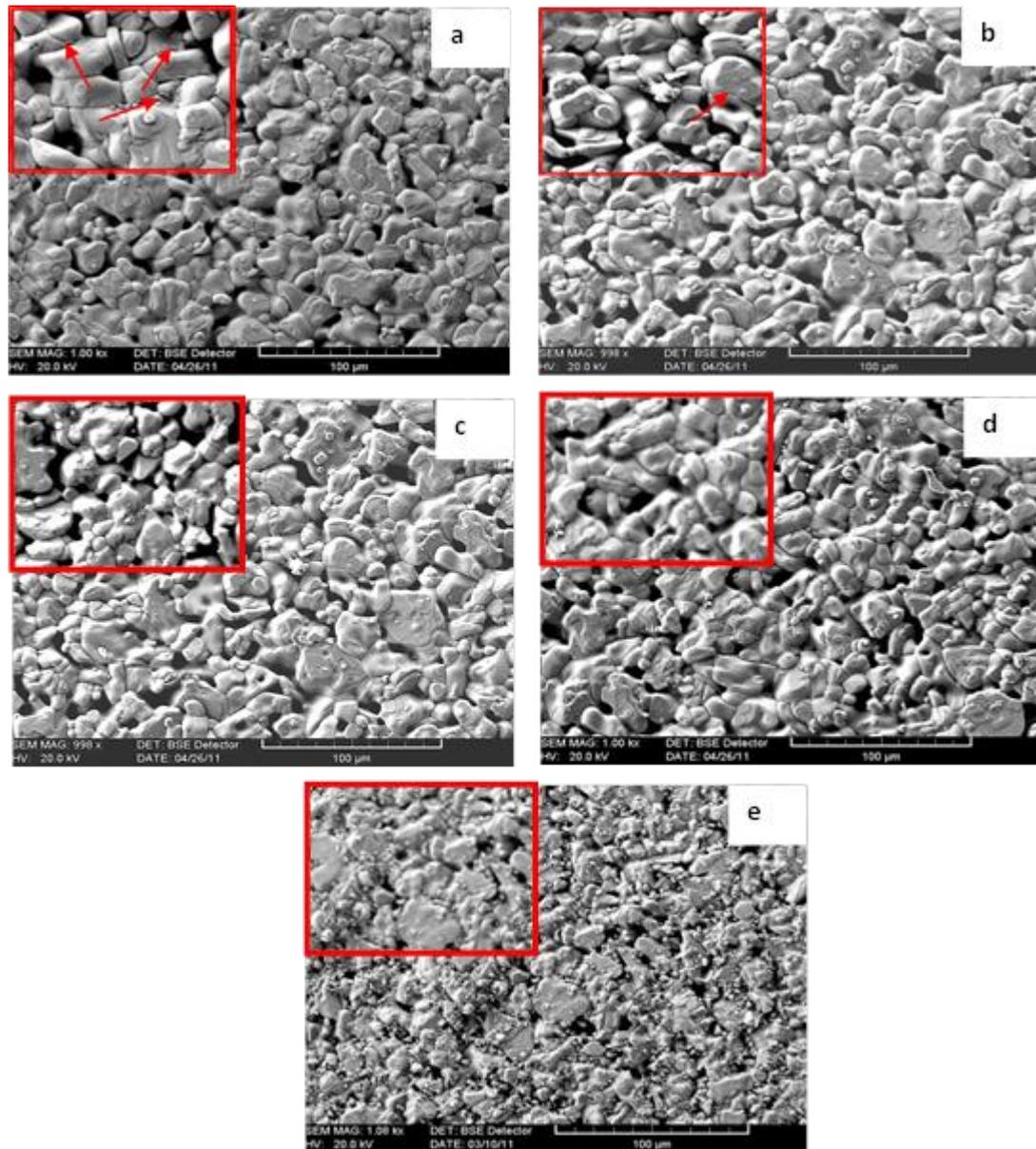
La variation de l'orthorhombicité  $(b-a)/(b+a)$  en fonction de la teneur  $x$  en Ni est représentée sur la figure IV.7. De cette figure, il est facile de noter que l'orthorhombicité diminue légèrement avec l'augmentation de Ni. La transition structurelle orthorhombique-tétraгонаle (O-T) ne s'observe pas dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 4\%$ . Ce résultat est en accord avec d'autres études où la transition structurelle O-T n'a pas été observée jusqu'à 10% [97] et jusqu'à 20% [10]. Cependant, d'autres études affirment que cette transition a lieu pour les teneur  $10 \leq x \leq 13\%$  [90]. Le degré d'orthorhombicité dépend légèrement de la teneur en nickel  $x$ , sa variation est de l'ordre de  $10^{-3}$ . Nous pouvons donc conclure que l'introduction en nickel dans les céramiques YBCO n'affecte pas l'orthorhombicité.



**Fig. IV.7.** Variation du degré d'orthorhombicité en fonction du taux x de nickel.

### IV.1.3. Etude de la microstructure par MEB

La figure IV. 8 montre les micrographies MEB des échantillons YBCO avec une teneur en nickel  $x= 0, 0,5, 1, 3$  et  $4\%.$ at. La microstructure observée présente une structure granulaire avec une phase YBCO dominante et met en évidence l'existence des grains de différentes formes avec une petite fraction des grains ayant une forme sphérique. Il est également facile d'observer des grains brillants dont la quantité augmente avec la teneur en Ni. Il est suggéré que ces grains correspondent à la phase secondaire  $BaCuO_2$  (Y011). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par analyse DRX, et celui rapporté dans le travail de F.Y. Chuang et al. [97]. Les photos MEB nous permettent d'observer une autre phase qui apparaît entre les grains, comme indiqué par des flèches dans l'encadré de la figure IV.8. La fraction de cette phase augmente avec la teneur en Ni et cette dernière peut couvrir les grains de YBCO de sorte que la taille des grains diminue avec la teneur en Ni. Ainsi, nous concluons que l'introduction de Ni induit un grain plus fin avec une structure poreuse. Le grain plus fin apporterait plus de désordre dans la région, ce qui a pour conséquence une augmentation des centres de piégeage des vortex et, par la suite, du courant critique [98].



**Fig. IV.8.** Photographies MEB des échantillons dopés Ni avec différentes teneurs  $x$  : (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 3 et (e) 4%.at.

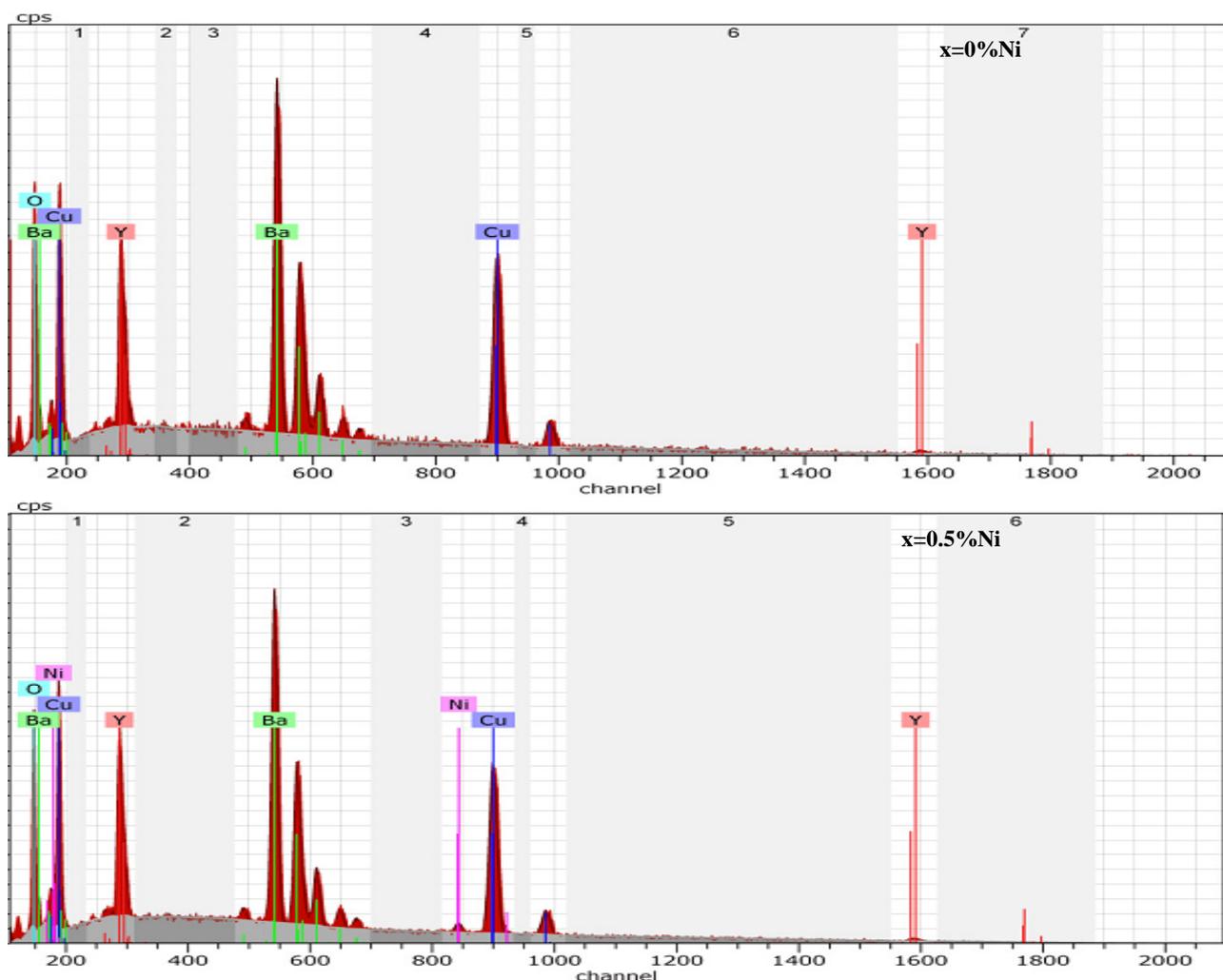
#### IV.1.4. Analyse EDX

La figure IV.9 présente les spectres EDX des échantillons dopés avec Ni;  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $x = 0, 0.5\%.$ at. L'histogramme de l'échantillon non dopé montre l'existence des éléments suivants Y, Ba, Cu et O, et aucune impureté n'a été détectée dans tous les histogrammes. L'existence du dopant Ni de masse atomique proche de celle du cuivre nous indique qu'il va insérer au site cuivre, Nos résultats sont adéquats avec les calculs réalisés sur ce composé sauf pour l'oxygène où le taux trouvé est très important en comparant avec les calculs

théoriques. Le tableau IV.2 regroupe les résultats de l'analyse quantitative de l'échantillon non dopé (référence) et de l'échantillon dopé 5%.at Ni.

Sur le spectre de l'échantillon non dopé  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  on remarque qu'aucun pic d'élément secondaire n'est détecté. Le spectre met en évidence la présence de tous les éléments présents lors de l'élaboration. Le pic caractéristique du nickel (Ni) est détecté dans tous les échantillons dopés, il est très proche de celui du signal de cuivre (Cu) de sorte qu'on n'arrive pas à les distinguer clairement.

L'analyse EDX révèle également que la distribution de Ni dans l'échantillon est inhomogène. Il serait important de mentionner que l'évaluation de la concentration en oxygène par EDX n'est pas très fiable. Nous avons utilisé Y comme référence pour la conversion du pourcentage atomique en stœchiométrie (Tableau IV.2).



**Fig.IV.9.** Spectres EDX des échantillons  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  dopés Ni avec un taux  $x = 0$  et 0.5%.at.

**Tableau IV.2.** Résultats de l'analyse EDX des échantillons  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  dopés Ni avec un taux  $x=0$  et  $0.5$  % .at.

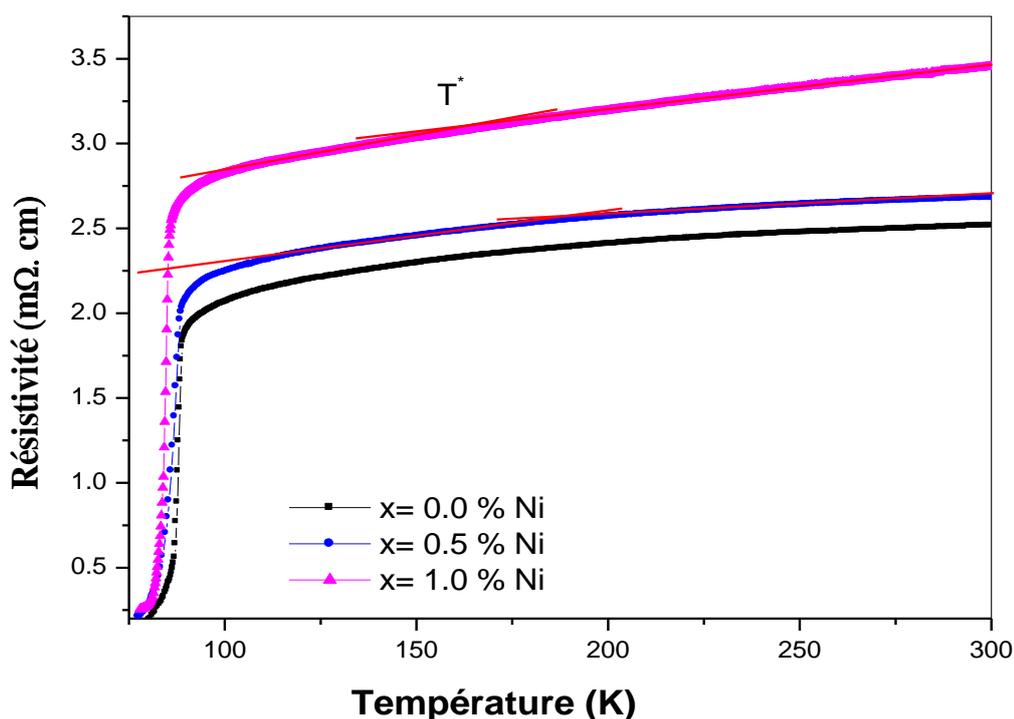
Echantillon	Y (%)	Ba (%)	Cu (%)	Ni (%)	O (%)
$x=0.0$ %	5.83	10.94	16.11	0	67.13
$x=0.5$ %	6.61	10.93	15.48	0.35	66.28

#### IV.1.5. Résultats des mesures de résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été réalisées pour les échantillons YBCO non dopé et dopés au nickel, avec des concentrations atomiques  $x = 0, 1, 0.5, 2, 3$  et  $4\%$ .at (Fig.IV.10). Nous pouvons constater à l'évidence le caractère supraconducteur des échantillons élaborés, puisque, pour chaque courbe, il existe deux domaines de variation distincts. Le premier domaine, qui s'étend de  $300K$  jusqu'à la température de début de transition  $T_c^{on}$ , est caractérisé par une dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température. Ce type de comportement révèle le caractère métallique de la conduction. 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, en fonction de la teneur du dopant.

Comme on peut le voir, à partir de cette figure, la résistivité pour tous les échantillons, présente une 'cassure' attestant que celui-ci est dans la région sous-dopée [99]. La température  $T^*$  de changement de la pente  $d\rho/dT$  est estimée à  $190K$  et diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni. Cette température peut être liée à l'ouverture d'un pseudo-gap à l'état normal [100]. Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats rapportés pour le système YBCO co-dopé avec Ca et F où il a été suggéré que le comportement de la résistivité peut être lié aux défauts provoqués par les lacunes ou les impuretés [101]. La résistivité des échantillons YBCO co-dopés avec Pr et Ni ne possède pas le comportement métallique [73].  $\rho(0)$  est obtenue en extrapolant la résistivité à l'état normal à  $T = 0 K$ , et est liée à la diffusion des impuretés, aux défauts du réseau et à la concentration des trous [102].  $\rho(0)$  peut être exprimée par la relation  $\rho(0) = m^*/ne^2\tau_0$ , où  $\tau_0$  est le temps de diffusion dû aux impuretés et  $m^*$  est la masse effective des électrons [103]. L'augmentation de  $\rho(0)$  peut être facilement liée non seulement à la diminution de la concentration du trou mais aussi à la diminution du temps de relaxation due au grand nombre de défauts et d'hétérogénéités créés par la distribution aléatoire de l'élément dopant dans les échantillons. On peut voir que  $T_C$  diminue avec l'augmentation de  $x$ . De plus, la substitution de

Ni affecte la largeur de transition  $\Delta T_C$ . La plus faible valeur est observée pour  $x = 1$  % at. Ni. Les grains de cet échantillon sont plus homogènes que ceux observés dans les autres échantillons [104]. Il est suggéré que la supraconductivité est supprimée par le désordre intergranulaire et intragranulaire. L'abaissement de  $T_c^{\text{onset}}$  est induit par le désordre intergranulaire. Le désordre intergranulaire détruit la cohérence de phase en réduisant le couplage entre grains [99]. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par l'analyse SEM, car le dopage avec Ni induit un grain plus fin.

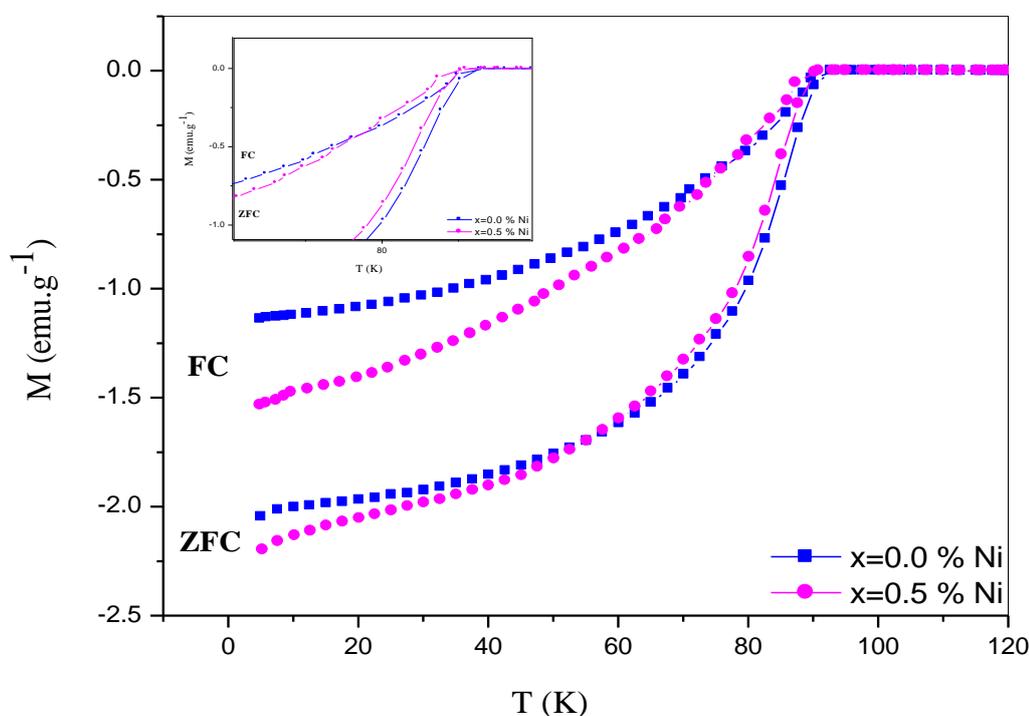


**Fig. IV.10.** Résistivité électrique en fonction de la température pour les échantillons dopés au nickel avec un taux  $x=0, 0.5$  et  $1$  % at.

#### IV.1.6. Résultats des mesures de susceptibilité magnétique

La figure IV.11 montre les courbes magnétiques ZFC et FC pour les échantillons YBCO dopés au nickel avec un taux de  $x = 0.0$  et  $0.5$  %. Les mesures sont réalisées avec un champ magnétique appliqué de  $150$  Oe. Il est facile de remarquer que la température de transition diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni. Ce comportement peut être dû au changement de la densité des porteurs, au désordre du plan  $\text{CuO}_2$  et à la teneur globale en oxygène [99]. Les grains de l'échantillon dopé sont moins homogènes du fait que sa transition est lente et large par

rapport à la phase pure [99]. Le ZFC et le FC correspondant augmentent avec la teneur de Ni. La valeur de  $\Delta M$ , sachant que  $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$  où  $M_{FC}$  et  $M_{ZFC}$  sont les aimantations mesurées dans les modes FC et ZFC respectivement, enregistrée à 5K pour l'échantillon non dopé est plus grande que celle relative à l'échantillon dopé, ce qui signifie que les grains de l'échantillon non dopé sont plus connectés [99,103]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par MEB. Il est suggéré que le dopage avec Ni favorise un renforcement de la capacité de piégeage de flux [95]. Une autre caractéristique de ces courbes peut être notée après le début de la transition: un changement de pente dans les transitions ZFC et FC attribué à la présence d'une phase secondaire. Ceci est en accord avec les observations MEB et les résultats de DRX qui confirment la présence de la phase secondaire Y011. Le volume supraconducteur réel de l'échantillon pur est inférieur à celui du volume dopé.



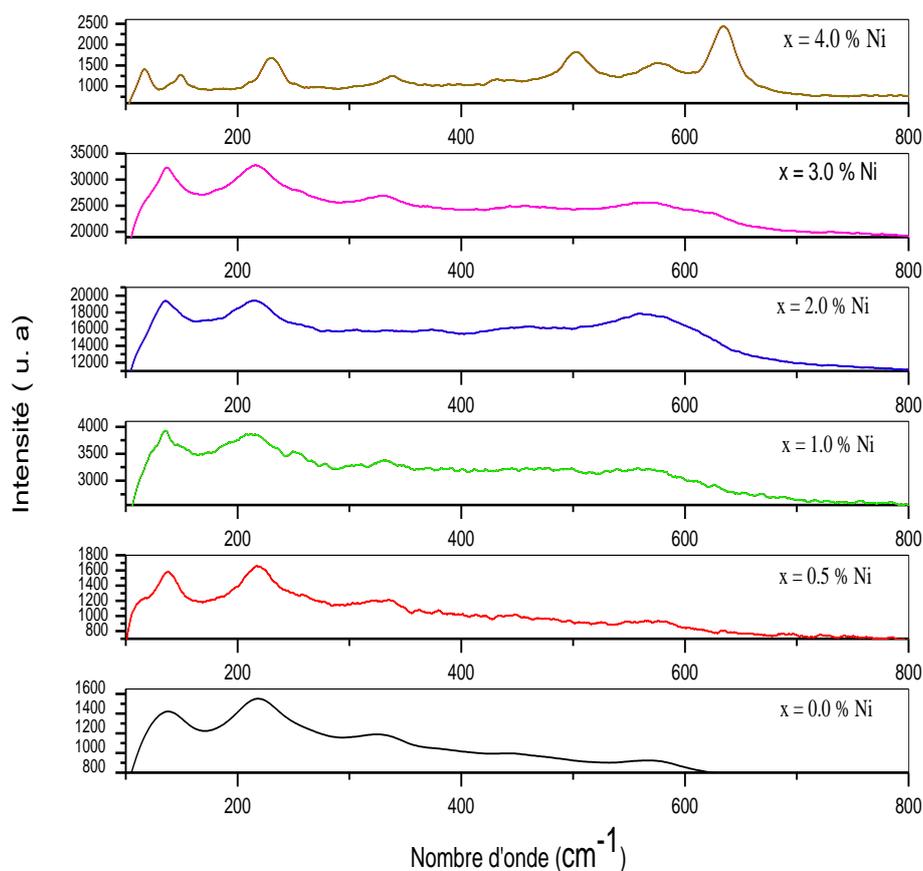
**Fig. IV.11.** Courbes ZFC et FC en fonction de la température des échantillons dopés au nickel avec un taux  $x=0, 0.5\%$ .at.

#### IV.1.7. Spectroscopie Raman

La figure IV.12 représente les spectres Raman enregistrés pour des échantillons YBCO purs et dopés au Ni. A partir de la fréquence des modes montrée sur la figure IV.12, il est déduit que la phase polycristalline YBCO est la phase dominante dans nos échantillons, avec la

présence d'une petite fraction d'une phase secondaire. Les cinq phonons Ag Raman de l'YBCO sont les suivants: le mode de plus basse fréquence implique principalement les vibrations de l'atome de baryum Ba-Ag le plus lourd à  $115 \text{ cm}^{-1}$  et les atomes de cuivre Cu(2)-Ag à  $145 \text{ cm}^{-1}$ . Les trois modes restants sont dominés par les vibrations de O(2), O(3) et les atomes d'oxygène O(4) à  $336 \text{ cm}^{-1}$ ,  $447 \text{ cm}^{-1}$  et  $504 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Les deux premiers modes impliquent les vibrations O(2,3)-Ag in-phase et O(2,3)-Ag out-phase. Un excellent accord est trouvé avec la théorie pour les changements de fréquence [89] et avec d'autres études rapportées dans les références [89,105-107]. En outre, des pics supplémentaires sont observés pour tous les échantillons, parmi lesquels trois sont les plus apparents:  $209 \text{ cm}^{-1}$  et  $574 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à O4-B<sub>2g</sub> et O2-B<sub>2g</sub>. Le pic qui se situe à  $630 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la phase secondaire YO11. L'impureté majeure semble être YO11, ce qui reflète l'instabilité inhérente de l'YBCO, car cette phase non supraconductrice est moins absorbante que la phase YBCO [106]. Même, une petite quantité de celle-ci peut influencer les spectres Raman. Une autre phase secondaire est détectée pour tous les échantillons, à savoir Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>2</sub> (Y211) dont les raies Raman sont localisées à  $180 \text{ cm}^{-1}$  et  $395 \text{ cm}^{-1}$  [108]. Cette phase devrait correspondre à la phase inconnue détectée par l'analyse MEB entre les grains. Ces résultats confirment que, à l'inverse de la DRX, la diffusion Raman est une technique très sensible capable de mettre en évidence l'existence des phases secondaires dans les échantillons YBCO. On sait que les sites plans du Cu représentent l'endroit où la supraconductivité se produit et les dopants Ni occupent préférentiellement les sites Cu (2). Pour cette raison, nous devons faire attention aux trois modes Cu(2)-Ag, O(2, 3)-Ag in-phase et O(2, 3)-Ag out-phase, pour représenter l'effet de Ni. Le mode Ba-Ag situé à  $115 \text{ cm}^{-1}$  est décalé vers une fréquence plus faible et présente une intensité plus grande pour les échantillons dopés. À partir de la figure IV.12, on peut constater que le mode Cu(2)-Ag situé à  $150 \text{ cm}^{-1}$  s'élargit avec le dopage Ni. La substitution des ions Ni dans les sites plans du Cu(2) conduit à une diminution de la teneur en Cu. Le mode O(2,3)-Ag in-phase est beaucoup plus intense que celui de l'échantillon non dopé. Cependant, le mode O(2,3)-Ag out-phase a presque le même caractère pour tous les échantillons. Cette variation est due à la distorsion Jahn-Teller [99], qui couple l'électron-phonon pour lever la dégénérescence causée par la substitution de Ni. La vibration de l'oxygène située à  $504 \text{ cm}^{-1}$ , se déplace vers une fréquence plus faible, dont l'intensité pour les échantillons dopés est plus forte que celle de l'échantillon pur. Il est connu que la fréquence du mode O(4)-Ag est associée à la stœchiométrie de l'oxygène de l'YBCO. La variation observé de ce mode est due à la réduction de paramètre c avec le dopage Ni dans YBCO. Ce mode se situe

près de  $480 \text{ cm}^{-1}$  pour la structure tétragonale de l'YBCO, et près de  $500 \text{ cm}^{-1}$  pour la structure orthorhombique. Ce résultat est en accord avec les résultats de l'analyse DRX, ce qui confirme qu'aucune transition de phase O-T ne se produit dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 4\%$ . A partir de la fréquence  $\nu$  de décalage du mode O(4)-Ag et de l'équation empirique  $\delta = 13.58 - 0.027\nu$  suggérée par Huang et al. et citée dans la Réf [109], nous remarquons que la variation de la teneur en oxygène diminue avec l'augmentation des teneurs en Ni. Tous les échantillons sont caractérisés en tant que phase orthorhombique car la stœchiométrie en oxygène ( $7-\delta$ ) est supérieure à 6.4.



**Fig. IV.12.** Spectres Raman pour les échantillons dopés au nickel avec différents taux  $x=0, 0.5, 1, 2, 3$  et  $4\%$ .at.

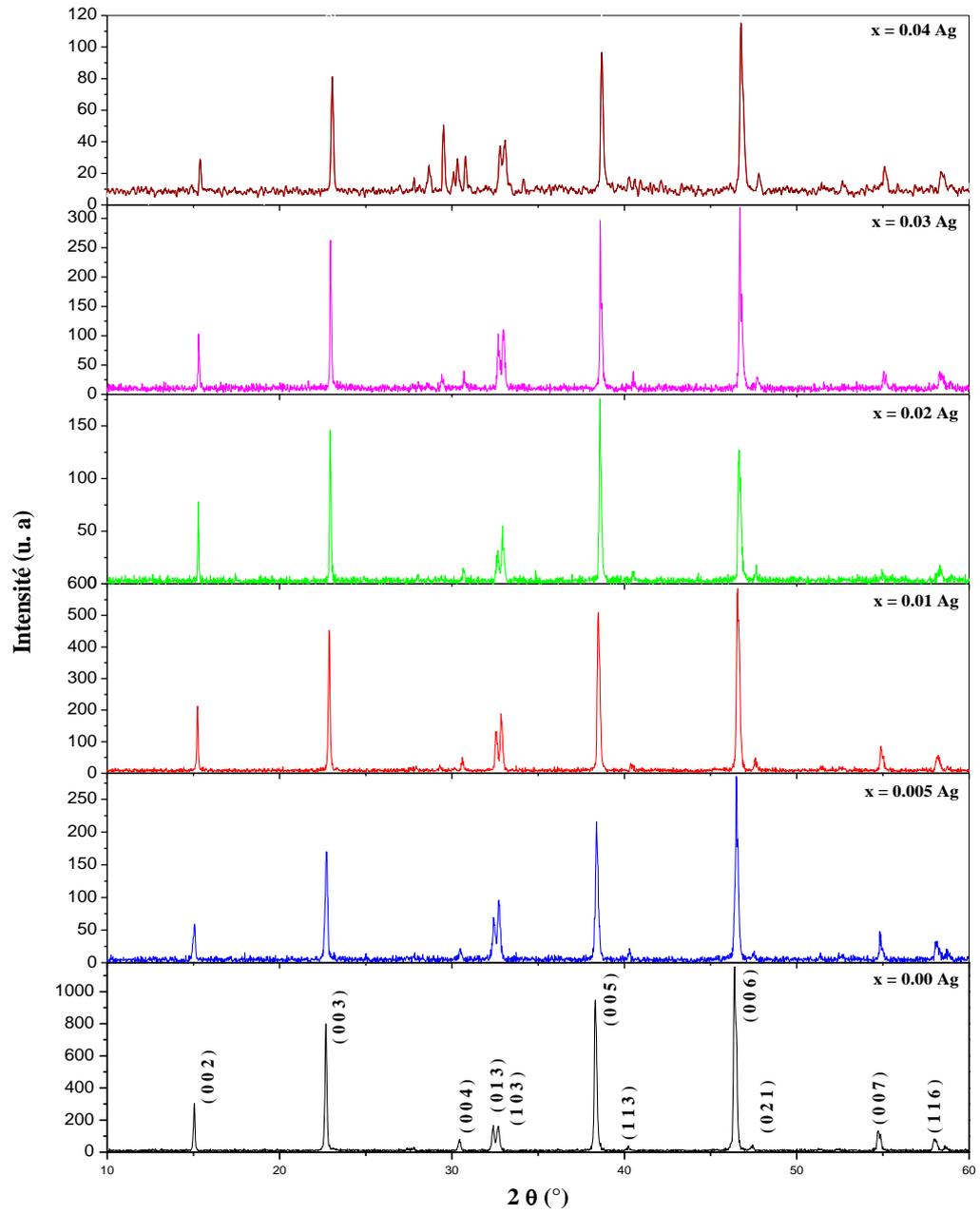
## IV.2. Substitution par Ag

### IV-2-1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

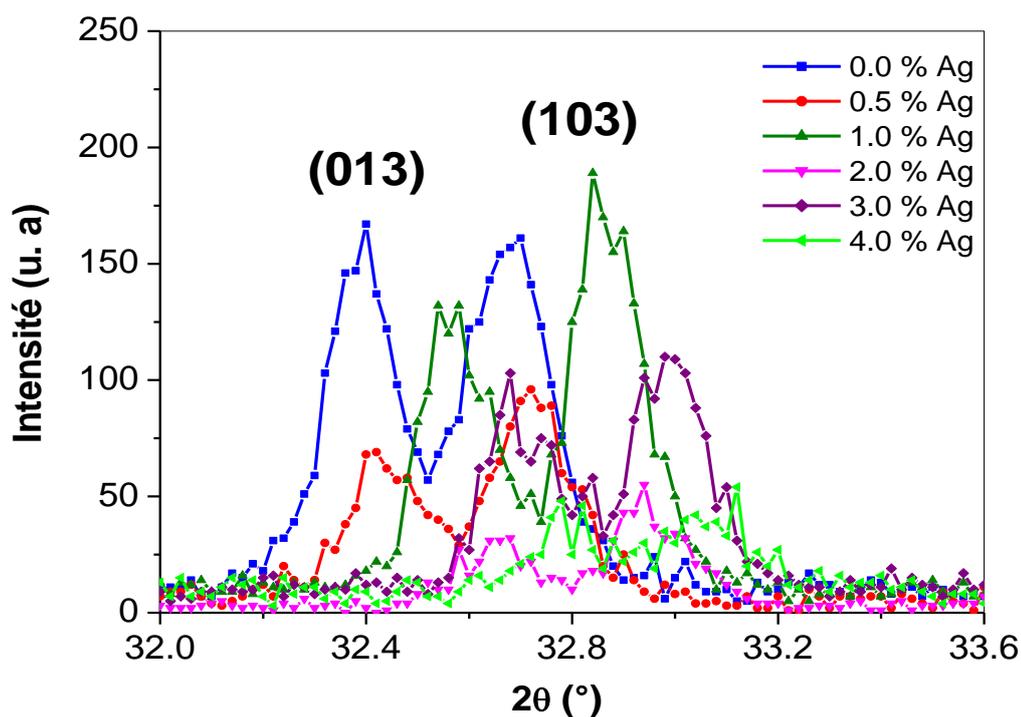
Pour mettre en évidence l'effet de la concentration du dopant Ag sur la phase recherchée et les phases secondaires qui l'accompagnent, on a analysé les spectres DRX des échantillons dopés à l'argent avec  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3$  et  $4\%.\text{at}$  (figure IV.13). Tous les spectres confirment l'apparition de la phase polycristalline YBCO. L'intensité des pics  $(00l)$  est significativement plus importante que celle des autres raies indiquant un certain degré d'orientation préférentielle, à l'exception de l'échantillon dopé  $4\%.\text{at}$ . La présence de la phase secondaire Y011 est mise en évidence dans tous les spectres des échantillons dopés, ce qui est en accord avec d'autres travaux [98,100]. On note aussi la présence de la phase secondaire  $\text{BaCuY}_2\text{O}_5$  (Y211) qui est identifiée grâce aux pics qui lui sont assignés à  $2\theta$  entre  $29^\circ$  et  $32^\circ$  [89] pour un taux de dopage  $x \geq 3\%.\text{at}$  Ag.

La figure IV.14 montre le dédoublement des raies principales  $(013)$  et  $(103)$ . L'écart entre les deux raies est presque constant pour les échantillons dopés et non dopés par Ag, ce qui prouve que la structure est toujours orthorhombique et qu'aucune transition de phase n'a eu lieu.

Les figures IV.15a et IV.15b montrent le déplacement angulaire des raies  $(002)$ ,  $(003)$ ,  $(005)$  et  $(006)$  en fonction de la teneur en argent. On peut ainsi observer les changements de position angulaire, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chacun des pics en fonction du taux de dopage. D'une manière générale, les pics sont localisés du côté des grands angles. Donc, il y a un déplacement angulaire systématique de toutes les raies, exception faite aux raies de l'échantillon avec  $x = 0.005$ , mais leurs positions restent proches de celles des raies pour la teneur  $x = 0$ . Ce qui suggère la diminution du paramètre de maille suivant l'axe  $c$ . Nous constatons que l'intensité des pics pour l'échantillon non dopé est plus grande que ceux des échantillons dopés, tandis que leur largeur à mi-hauteur est plus petite, ce qui signifie que la taille des grains des échantillons dopés est plus petite.



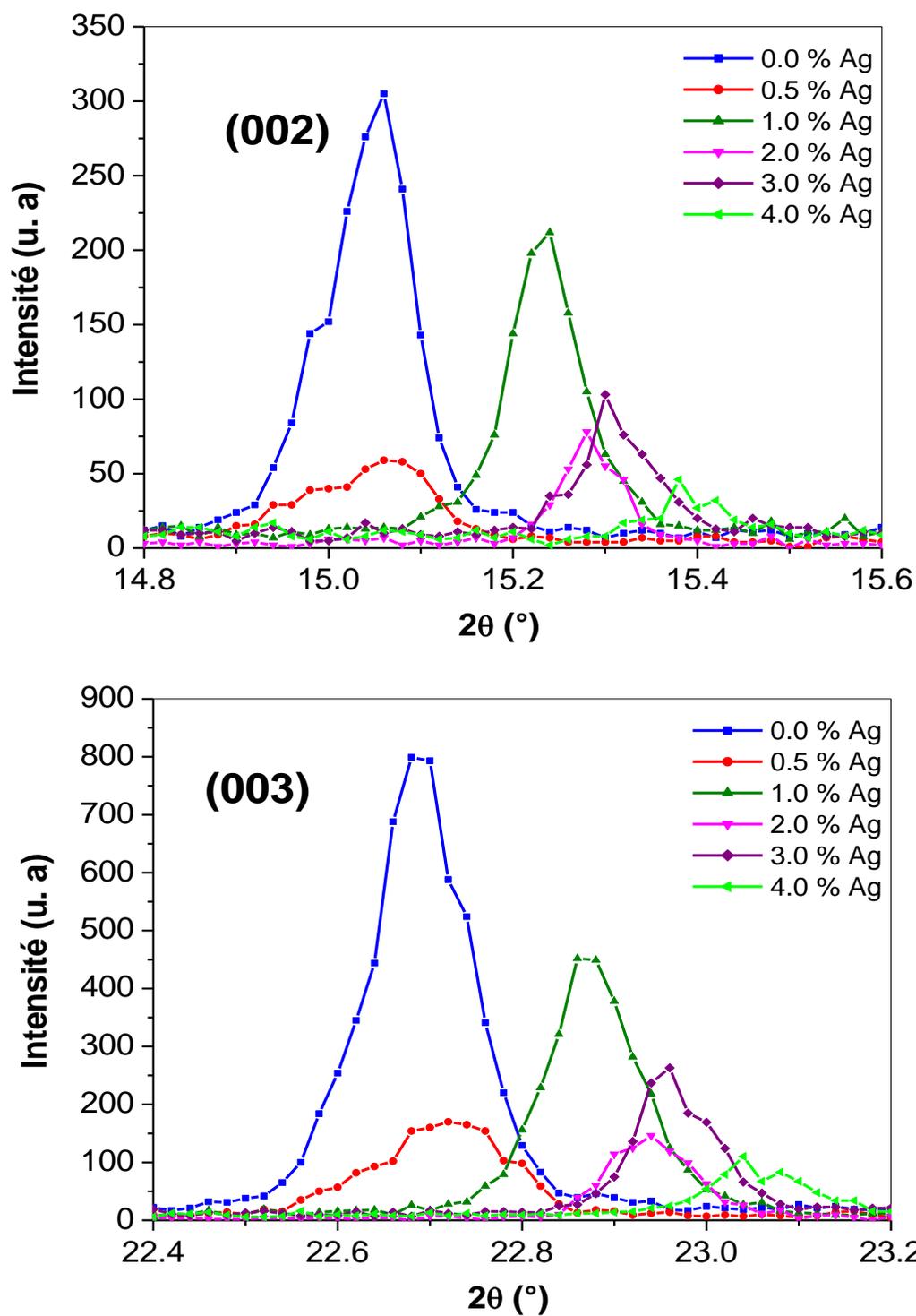
**Fig. IV.13.** Spectres DRX des échantillons dopés à l'argent avec  $x=0, 0.5, 1, 2, 3$  et  $4\%$ .at.



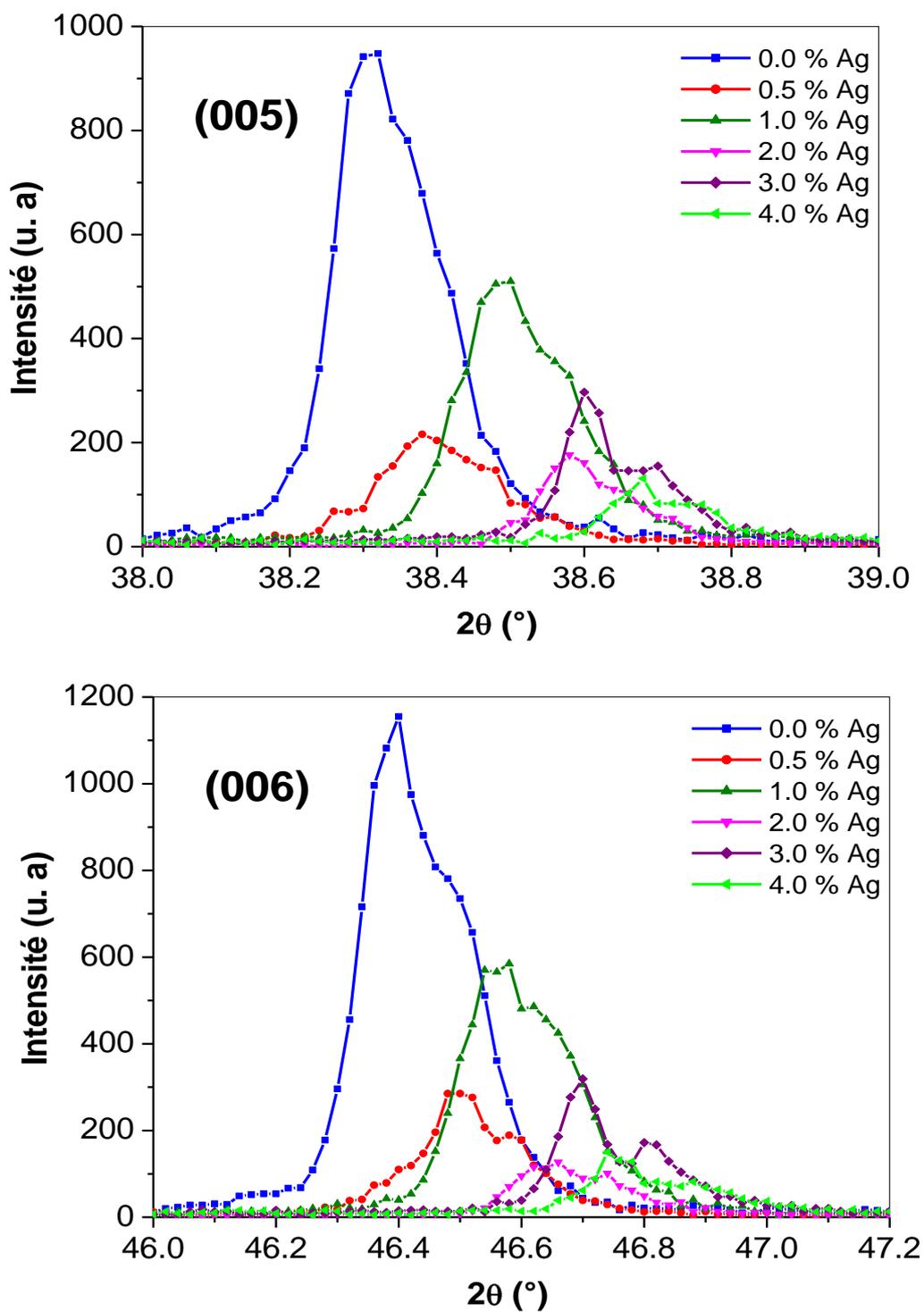
**Fig. IV.14.** Présentation des raies principales (013) et (103).

#### IV.2.2. Evolution des paramètres de maille

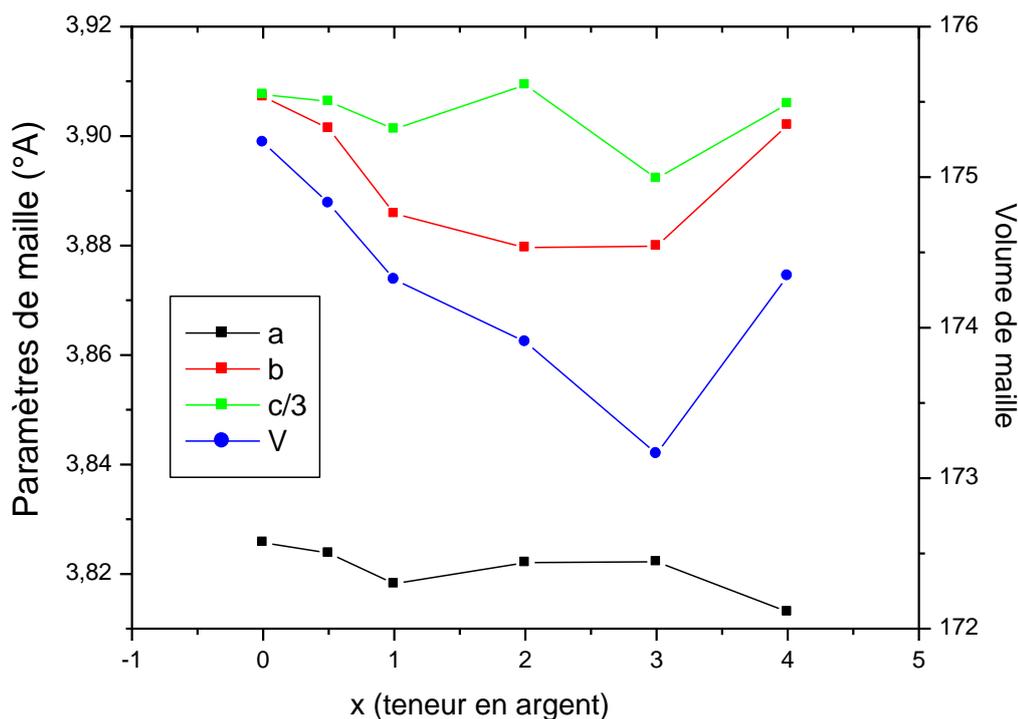
La figure IV.16 représente la variation des paramètres de maille en fonction de la teneur  $x$  en argent. Les courbes montrent que  $a$  est presque constant, alors que  $b$  et  $c$  diminuent avec  $x$  sauf le cas  $x=4\%$  at. Ag pour lequel on constate plutôt une augmentation de  $b$  et  $c$  contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature [71]. Cette diminution peut être attribuée à la perte d'oxygène qui affecte le paramètre  $c$  [95]. La variation des paramètres de maille montrent que la transition structurale O-T n'a pas eu lieu jusqu'à 4% Ag. Nous pouvons donc conclure que l'introduction de l'argent dans les céramiques YBCO n'affecte pas l'orthorhombicité.



**Fig. IV.15a.** Déplacement angulaire et intensité des raies (002) et (003) en fonction de la teneur x en argent.



**Fig. IV.15b.** Déplacement angulaire et intensité des raies (005) et (006) en fonction de la teneur x en argent.

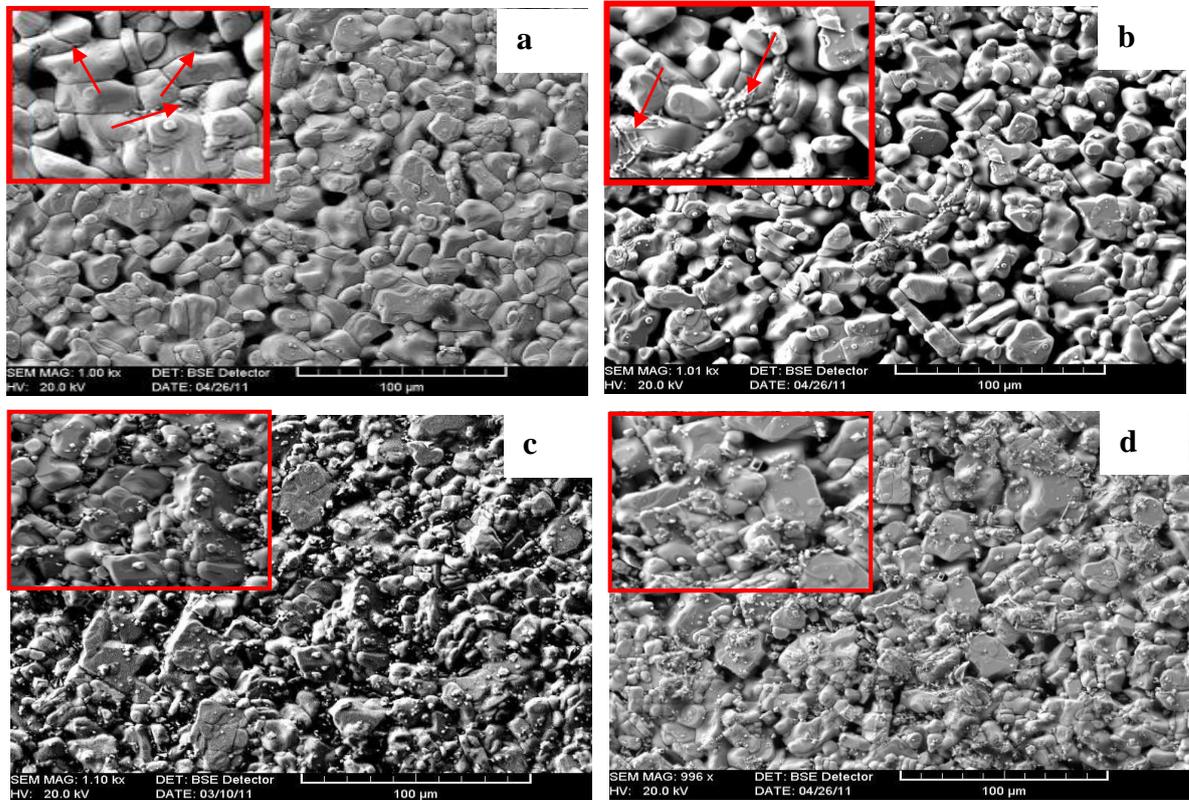


**Fig. IV.16.** Variation des paramètres de maille **a**, **b** et **c** des échantillons dopés à l'argent.

### IV.2.3. Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.17 représente les micrographies des échantillons dopés argent. L'examen de la micrographie (b) relatif à l'échantillon dopé 0.5%.at Ag permet de remarquer une structure relativement plus poreuse avec des grains de taille plus petite (6 – 40  $\mu\text{m}$ ) par rapport aux autres échantillons. Il est également facile d'observer des grains brillants dont la quantité augmente avec la teneur en Ni. Il est suggéré que ces grains correspondent à la phase secondaire  $\text{BaCuO}_2$  (Y011). Ce résultat est en bonne corrélation avec celui obtenu par analyse DRX et est en accord avec le travail de F.Y. Chuang et al. [97]. Nous pouvons observer aussi une autre phase qui apparaît dans les joints de grains (elle est indiquée par des flèches dans l'encadré de la figure IV.17). La micrographie (c) de l'échantillon dopé par 1%.at Ag possède une structure moins poreuse avec un grossissement des grains, ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Réf [110]. En plus il y a la présence en quantité notable de la phase secondaire Y011 et la phase localisée au niveau des joints de grains. La fraction de cette dernière augmente avec la teneur en

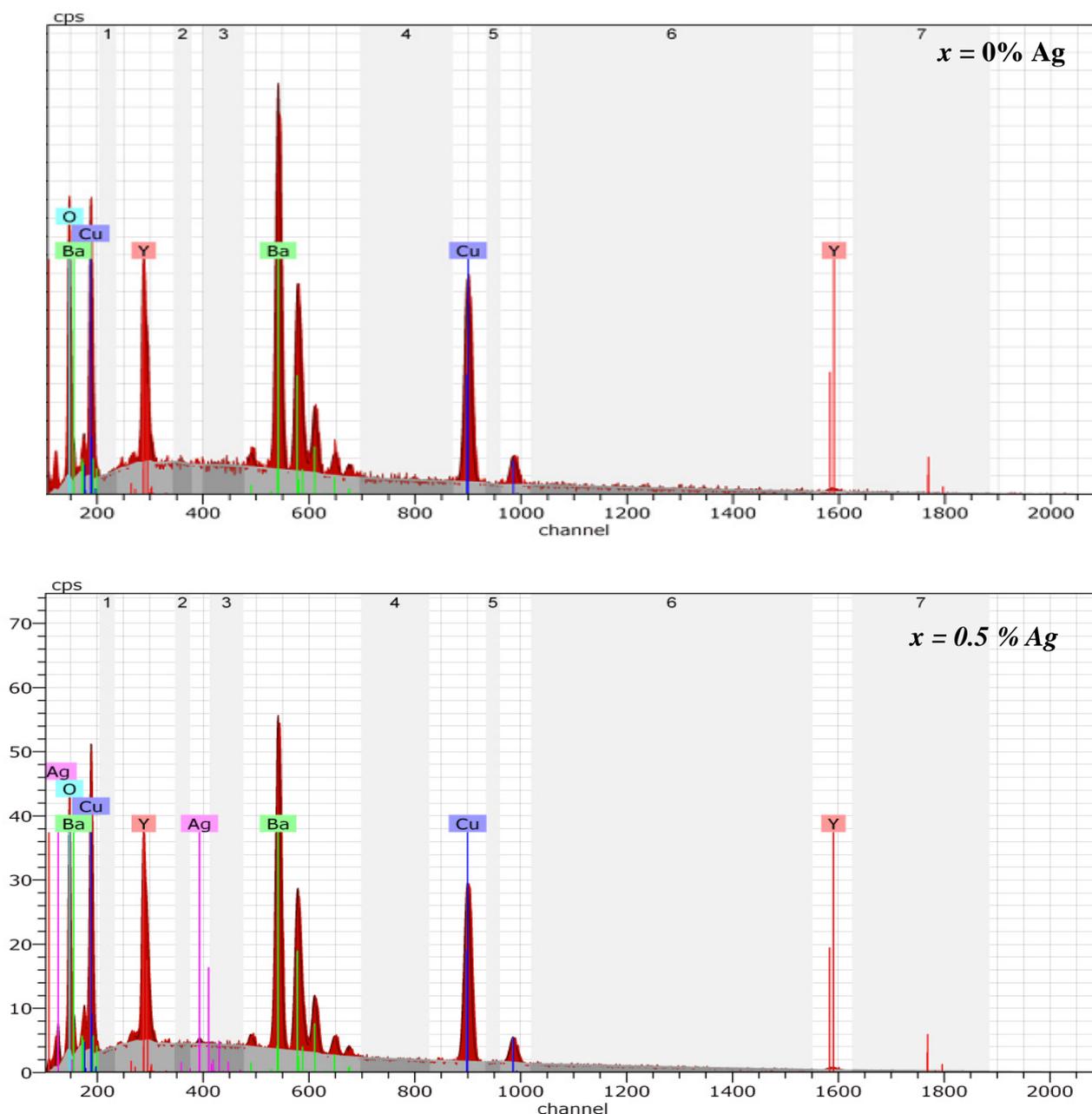
Ag et elle tend à s'étaler sur les grains de l'YBCO. La présence de la phase secondaire est constatée sur les micrographies (c) et (d).



**Fig. IV.17.** Photographies MEB des échantillons dopés Ag avec une teneur x : 0 (a), 0.5 (b), 1 (c) et 2%.at (d).

#### IV.2.4. Analyse EDX

La figure IV.18 illustre les deux spectres EDX échantillons non dopé et dopé 0.5%.at Ag. Sur le spectre de l'échantillon non dopé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , on remarque qu'aucun pic d'élément secondaire n'est détecté. Le spectre met en évidence la présence de tous les éléments de départ utilisés dans l'élaboration de cet échantillon. Le pic caractéristique de l'argent (Ag) est détecté dans tous les échantillons dopés, sa position est très proche de celle de la raie de baryum (Ba) que la raie du cuivre (Cu). Selon des travaux réalisés sur le dopage de l'YBCO [71], les atomes de dopage Ag s'insèrent dans les sites des atomes Ba.

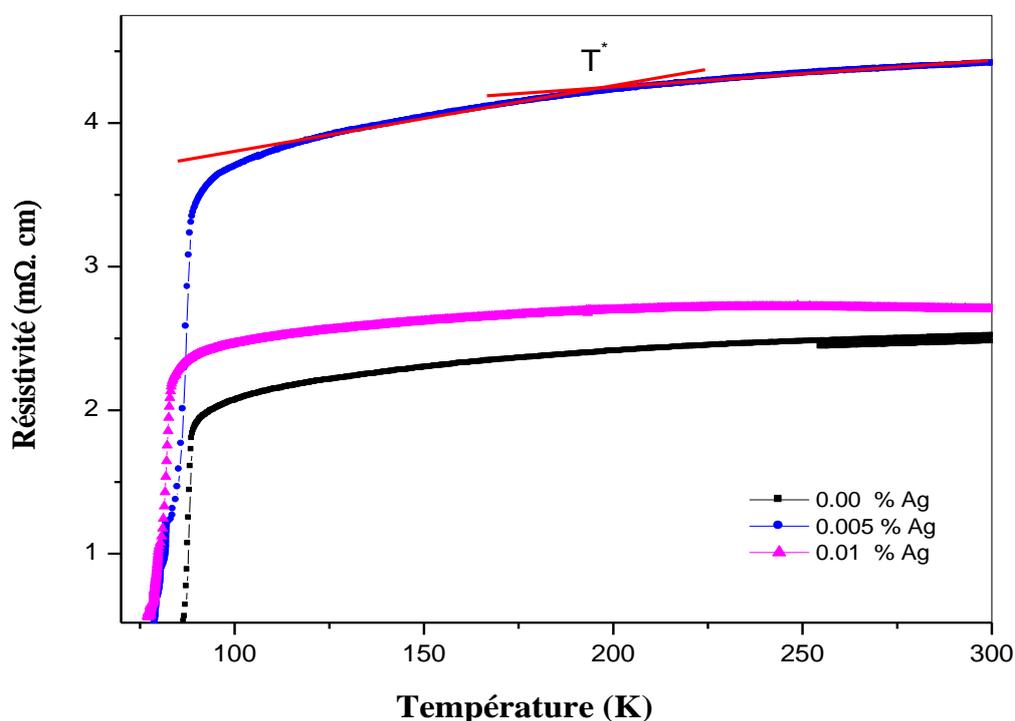


**Fig. IV.18.** Analyse EDX des échantillons  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  non dopé et dopé Ag avec un taux  $x=0.5\% \text{ .at.}$

#### IV.2.5. Résultats des mesures de résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été réalisées sur les échantillons YBCO non dopé et dopés en argent avec des concentrations atomiques  $x = 0.5$  et  $1\% \text{ .at}$  (Fig. IV.19). Comme on peut le voir sur les courbes de cette figure, la résistivité présente une ‘cassure’ attestant que celui-ci est dans la région sous-dopée [99]. Le changement de pente, pour tous les échantillons, indique que ces échantillons sont sous-dopés. La température  $T^*$  de

changement de la pente  $d\rho/dT$  est estimée à **190K**, pour les deux échantillons non dopé et dopé 0.5%.at Ag. Cependant, pour l'échantillon dopé 1%.at Ag cette température est d'environ 209K. Il est suggéré que cette température peut être liée à l'ouverture d'un pseudo-gap à l'état normal dans les phases YBCO dopés ou co-dopés [100, 101]. De plus, la substitution de l'argent affecte la largeur de transition  $\Delta T_C$  [111] et la plus faible valeur est observée dans le cas de la phase non dopée. C'est pourquoi, les grains de cet échantillon devront être plus homogènes que dans le cas des autres échantillons [104]. Ce résultat est confirmé par l'analyse MEB.

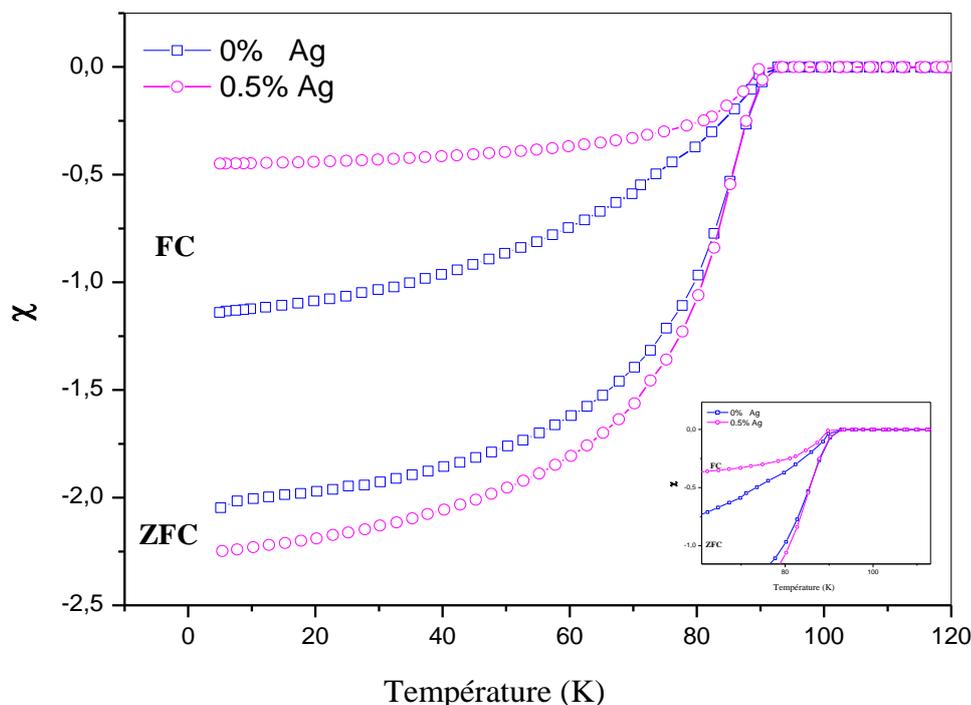


**Fig. IV.19.** Résistivité électrique en fonction de la température pour les échantillons YBCO non dopé et dopés en argent avec un taux  $x=0.5$  et 1%.at.

#### IV.2.6. Résultats des mesures de susceptibilité magnétique

La figure IV.20 montre les courbes des mesures de susceptibilité magnétique ZFC et FC pour les échantillons YBCO non dopé et dopé en argent avec un taux  $x = 0.5$  %.at. Les mesures ont été faites avec un champ magnétique appliqué de 150 Oe. Il est facile de remarquer que la température de transition diminue avec l'introduction du dopant Ag. Le fait que la transition enregistrée dans les courbes relatives à l'échantillon de référence (non dopé) est lente et large par

rapport à la phase dopée témoigne de l'homogénéité des grains. La valeur de  $\Delta M$  mesurée à 5K dans l'échantillon dopé est plus grande que celle de l'échantillon non dopé, cela signifie que les grains de l'échantillon non dopé sont plus connectés [89]. Ces résultats sont en bonne corrélation avec ceux obtenus par MEB.



**Fig. IV.20.** Courbes ZFC et FC en fonction de la température des échantillons YBCO non dopé et dopé argent avec un taux  $x=0.5\%$ .at.

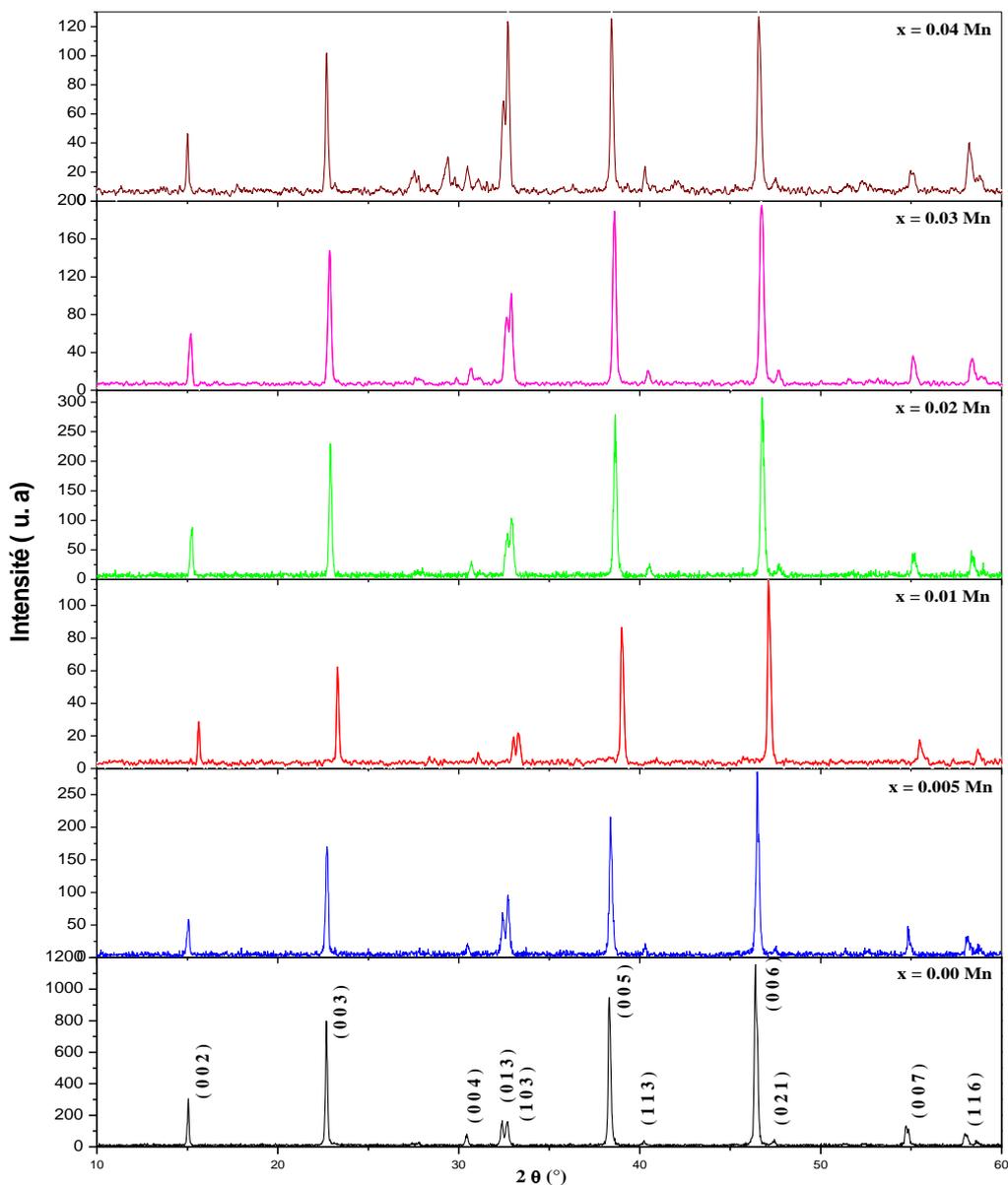
### IV.3. Substitution par le manganèse

#### IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

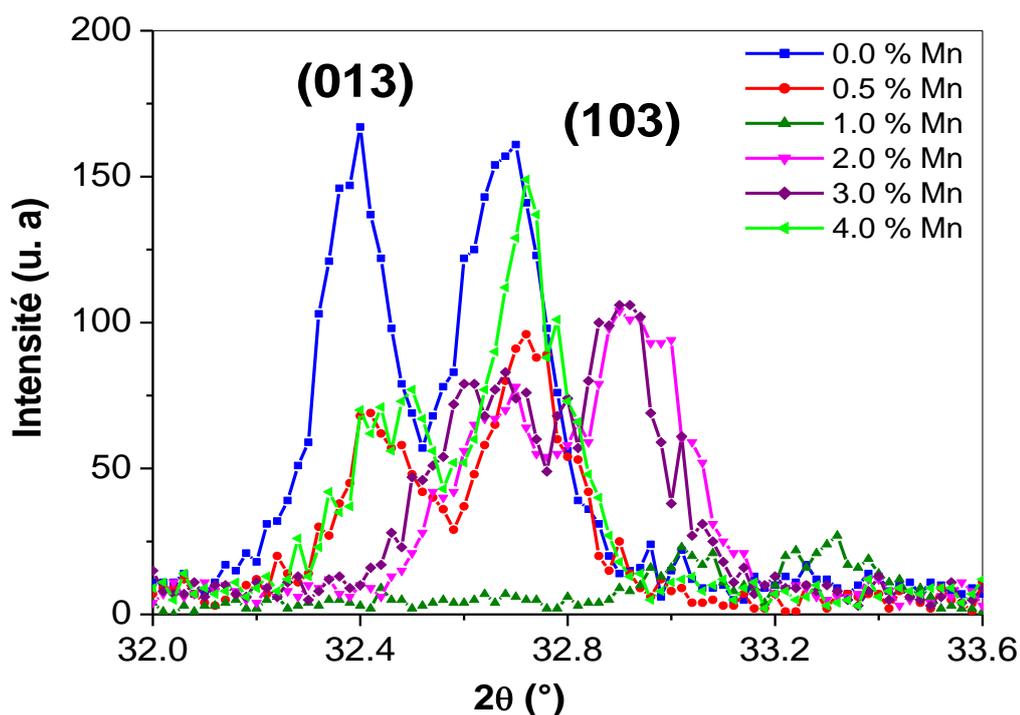
Les spectres DRX des échantillons YBCO non dopé et dopés au manganèse avec  $x = 0.5, 1, 2, 3$  et  $4\%$ .at sont donnés dans la figure IV.21. Tous les spectres confirment l'apparition de la phase polycristalline YBCO. L'intensité des pics  $(00l)$  est plus importante que celle des autres raies, ce qui atteste d'un certain degré d'orientation préférentielle, à l'exception de l'échantillon dopé  $4\%$ .at. Mn. Le dépouillement des spectres permet de révéler la présence de la phase secondaire  $\text{BaCuO}_2(\text{Y}011)$  pour un taux de dopage  $x \geq 1\%$ .at Mn, et de la phase verte  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) pour  $x \geq 4\%$ .at Mn. L'analyse des spectres DRX confirme qu'aucune phase d'impureté contenant du Mn n'est détectée dans les échantillons dopés. Ce qui est réconforté par le fait que

la limite de solubilité de Mn dans l'YBCO est bien supérieure à 4%.at. Cependant, d'autres études affirment que la limite de solubilité est inférieure à 2.5%.at [112].

La figure IV. 22 représente le dédoublement des raies principales (013) et (103). L'écart entre les deux raies est pratiquement constant sur tous les spectres DRX des échantillons non dopé et dopés Mn analysés, ce qui montre que la structure est toujours orthorhombique et qu'aucune transition de phases n'a eu lieu.



**Fig. IV.21.** Spectres DRX des échantillons non dopé et dopés au manganèse avec  $x = 0.5, 1, 2, 3$  et 4%.at.



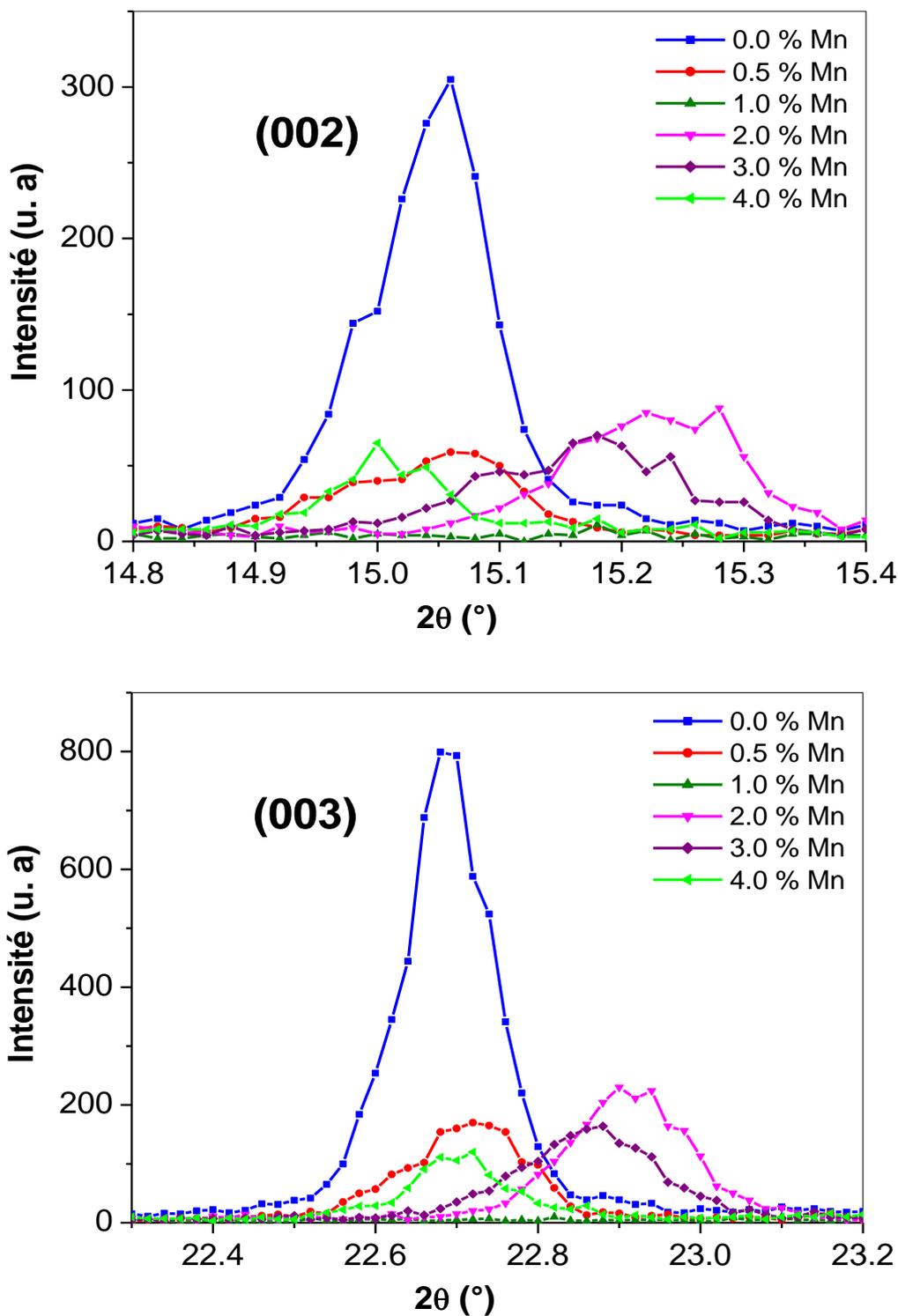
**Fig. IV. 22.** Présentation des raies principales (013) et (103).

Les figures IV.23a et IV.23b montrent le déplacement angulaire des raies (002), (003), (005) et (006) en fonction de la teneur en manganèse. On peut observer les changements de position angulaire, la variation de la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chacun des pics en fonction du taux de dopage. Il convient de noter qu'il y a un déplacement angulaire systématique des raies vers les grands angles de diffraction, à l'exception des raies (002) et (003) pour l'échantillon dopé avec un taux  $x = 4\%$  Mn. Aussi, l'intensité des pics enregistrés pour l'échantillon non dopé est plus importante que dans le cas des échantillons dopés.

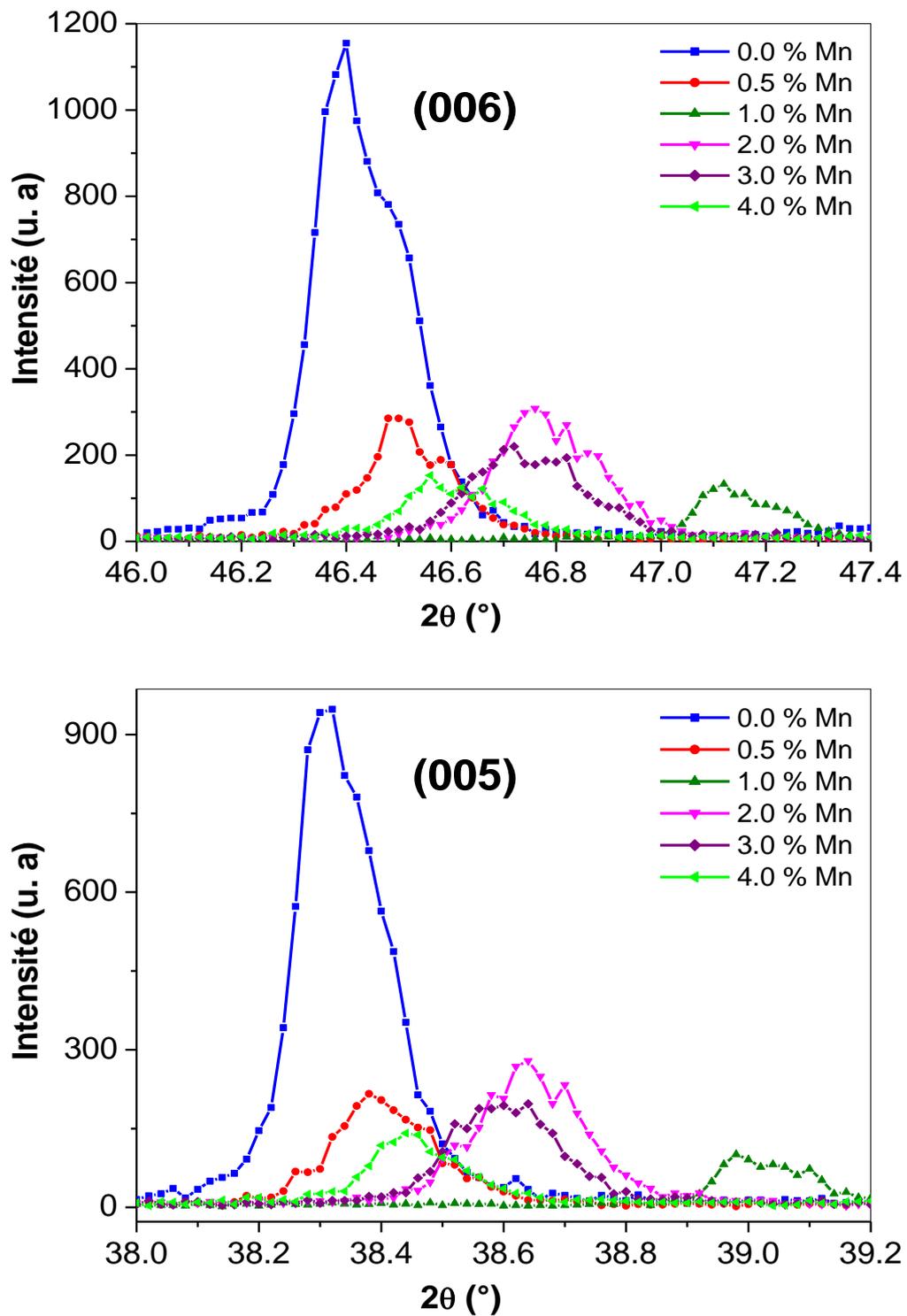
### IV.3.2. Evolution des paramètres de maille

La figure IV.24 donne une représentation de la variation des paramètres de maille en fonction de la teneur  $x$  en manganèse. On remarque que  $a$  est presque constant tandis que  $b$  et  $c$  diminuent. La diminution du paramètre  $c$  confirme le décalage des raies vers les grandes valeurs de  $2\theta$ . La contraction de l'axe  $c$  pourrait être beaucoup attribuée à la différence de taille des rayons ioniques  $Mn^{2+}$  et  $Cu^+$  ( $r_{Mn^{2+}} = 0.80 \text{ \AA}$  and  $r_{Cu^+} = 0.90 \text{ \AA}$ ) [113], et à la perte

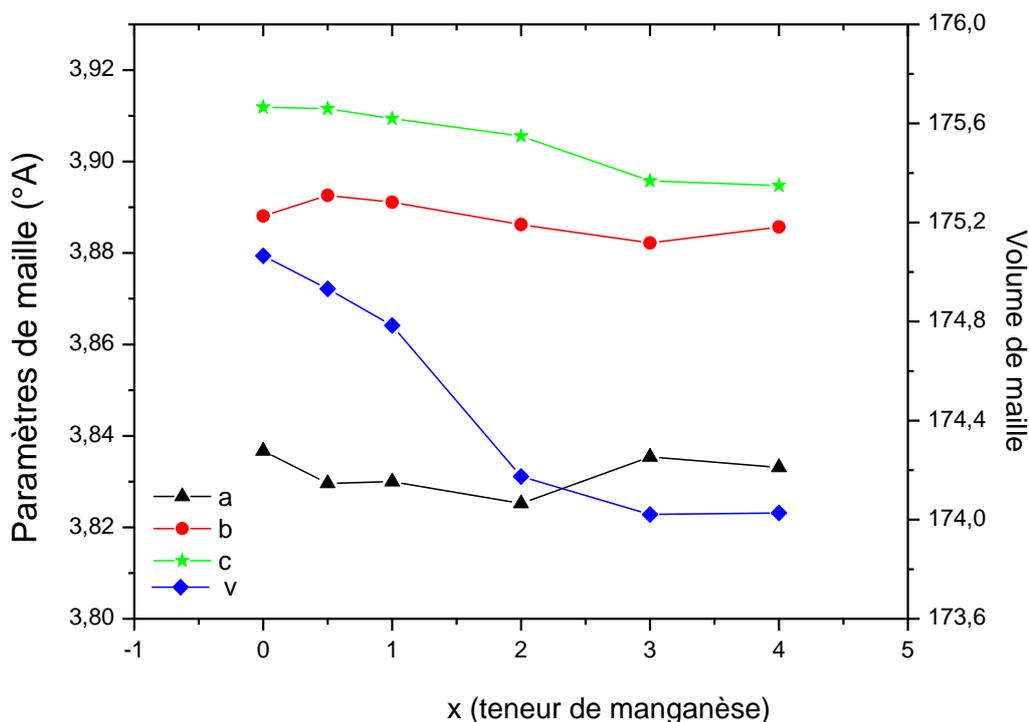
d'oxygène qui affecte le paramètre  $c$  [95]. La variation des paramètres de maille montre que la transition structurale O-T n'a pas eu lieu jusqu'à 4%.at Mn. Nous pouvons donc conclure que l'introduction de manganèse dans les céramiques YBCO n'affecte pas l'orthorhombicité.



**Fig. IV.23a.** Déplacement angulaire et intensité des raies (002) et (003) en fonction de la teneur  $x$  en manganèse.



**Fig. IV.23b.** Déplacement angulaire et intensité des raies (005) et (006) en fonction de la teneur x en manganèse.

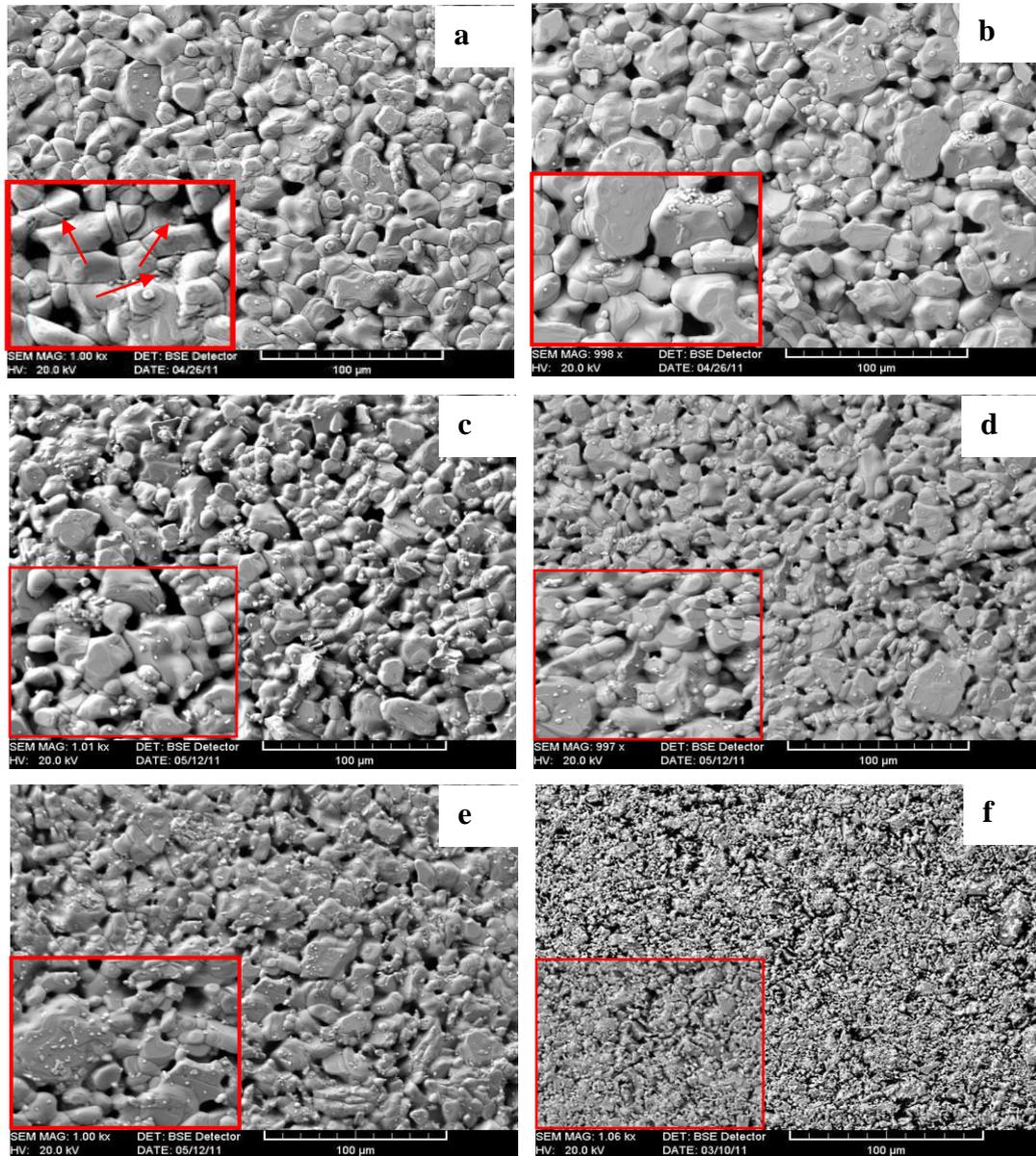


**Fig. IV. 24.** Variation des paramètres de maille a, b et c des échantillons dopés au manganèse.

### IV.3.3. Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.25 regroupe les micrographies MEB des échantillons non dopé et dopés au manganèse. L'examen de la micrographie de l'échantillon non dopé (a) révèle une matrice granulaire d'aspect relativement poreux. Les grains observés sont de formes variées, mais ils sont majoritairement aplatis. Leur taille moyenne est d'environ 5 à 30 $\mu$ m. Nous remarquons aussi la présence de petits grains brillants, répartis d'une manière aléatoire, qui seraient attribués à la phase secondaire Y011, comme suggéré par F.Y. Chuang et al. [97]. L'analyse de la micrographie (b) qui correspond à l'échantillon dopé 0.5% at. Mn montre à l'évidence une microstructure identique à celle de l'échantillon non dopé (a) mais avec des grains de taille plus grande (8 – 50  $\mu$ m). La micrographie (c) de l'échantillon dopé 1%.at. Mn montre qu'il y a un grossissement des grains en plus de la présence d'une quantité assez grande de la phase secondaire Y011 en comparant avec les deux photographies précédentes. On peut remarquer que le grossissement maximum est observé dans le cas de l'échantillon dopé 0.5%.at Mn. La

microstructure de l'échantillon dopé 4%.at Mn (photo f) est constituée de deux types de grains de différentes tailles correspondant à deux phases différentes.

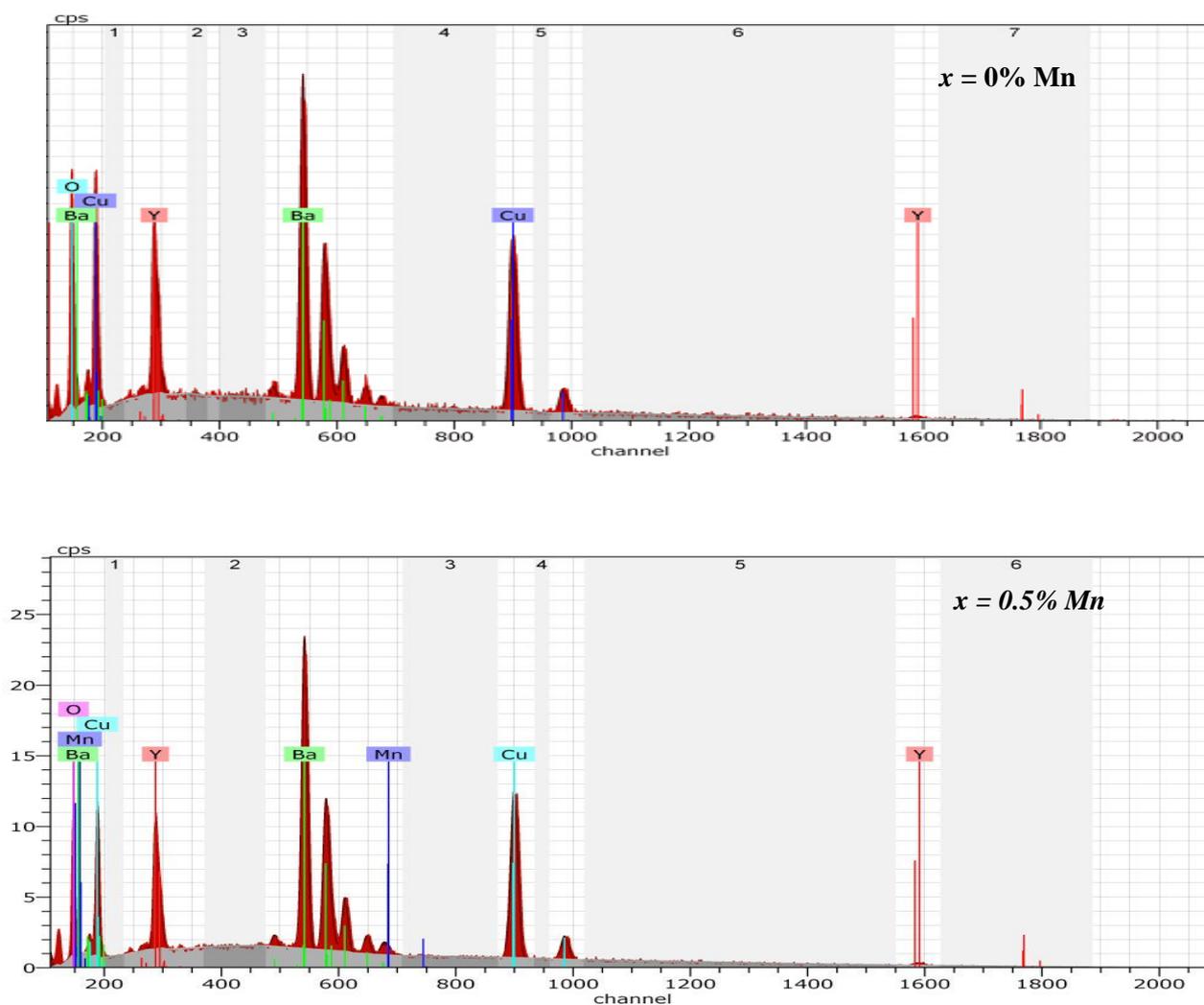


**Fig. IV. 25.** Photographies MEB des échantillons non dopé (a) et dopés Mn avec une teneur  $x = 0.5$  (b), 1 (c), 2 (d), 3 (e) et 4%.at (f).

#### IV.3.4. Analyse EDX

La figure IV.26 présente les deux spectres EDX des échantillons non dopé et dopé au manganèse avec  $x = 0.5\%$ at. Les spectres mettent en évidence la présence de tous les éléments utilisés dans l'élaboration, et aucune impureté n'a été détectée dans tous les histogrammes. Le

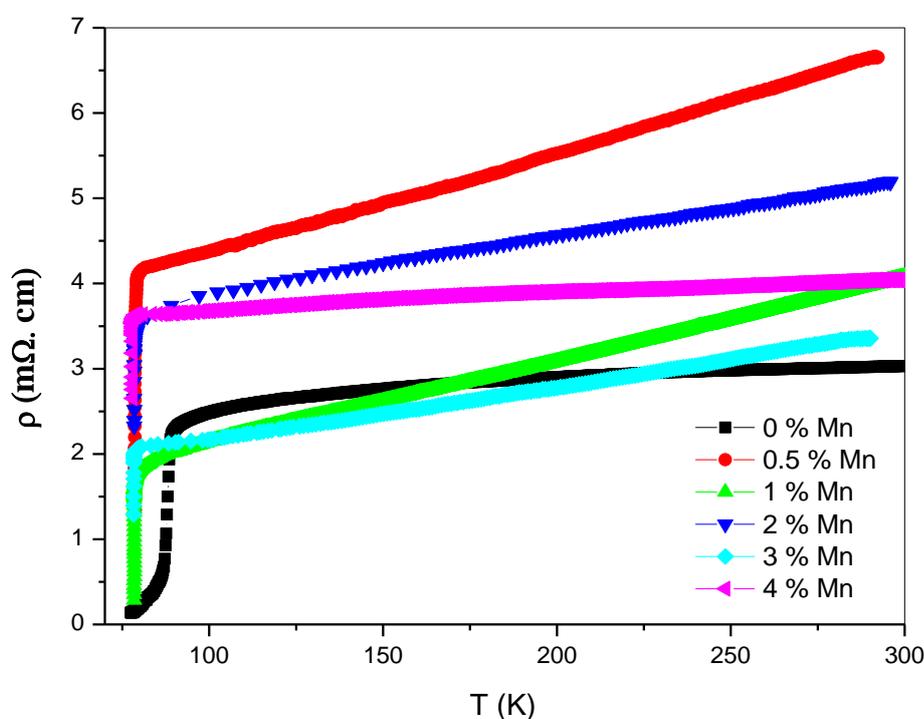
pic caractéristique du manganèse (Mn) est détecté dans tous les échantillons dopés. Le dopant Mn occupe surtout les sites chaîne Cu. Le pic caractéristique du manganèse (Mn) est détecté dans tous les échantillons dopés. Le dopant Mn occupe surtout les sites chaîne Cu [114]. Jardim [114] a remarqué l'apparition d'une phase tétragonale riche en Ba-Mn nommée  $Ba_3Mn_2O_8$  pour les concentrations  $x=5\%$  at. Mn, pour cette raison on a proposé que les atomes de Mn peuvent remplacer les atomes de Ba. L'analyse EDX révèle également que la distribution de Mn dans les échantillons est inhomogène. L'analyse EDX révèle également que la distribution de Mn dans les échantillons est inhomogène.



**Fig. IV. 26.** Spectres EDX des échantillons  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  non dopé et dopé avec un taux  $x=0.5\%$  at. Mn.

### IV-3-5 Résultats des mesures de résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été réalisées pour les échantillons YBCO non dopé et dopés au manganèse avec des concentrations atomiques  $x = 0.5, 1, 2, 3$  et  $4\%$  (Fig. IV.27). Le changement de pente des courbes de résistivité relatives aux différents échantillons indique que ces échantillons sont sous-dopés. Les échantillons dopés possèdent une résistivité plus importante que celle de l'échantillon non dopé. On peut constater aussi que  $T_C$  diminue avec l'augmentation de  $x$  à l'exception des deux échantillons dopés avec une teneur  $x=2$  et  $3\%$  qui présentent une valeur de  $T_C$  égale à  $81.5\text{K}$  et  $79.6\text{K}$  respectivement. Pour les autres échantillons,  $T_C$  est proche de la valeur  $78\text{K}$ . On peut conclure que la substitution par le manganèse affecte la température de transition.

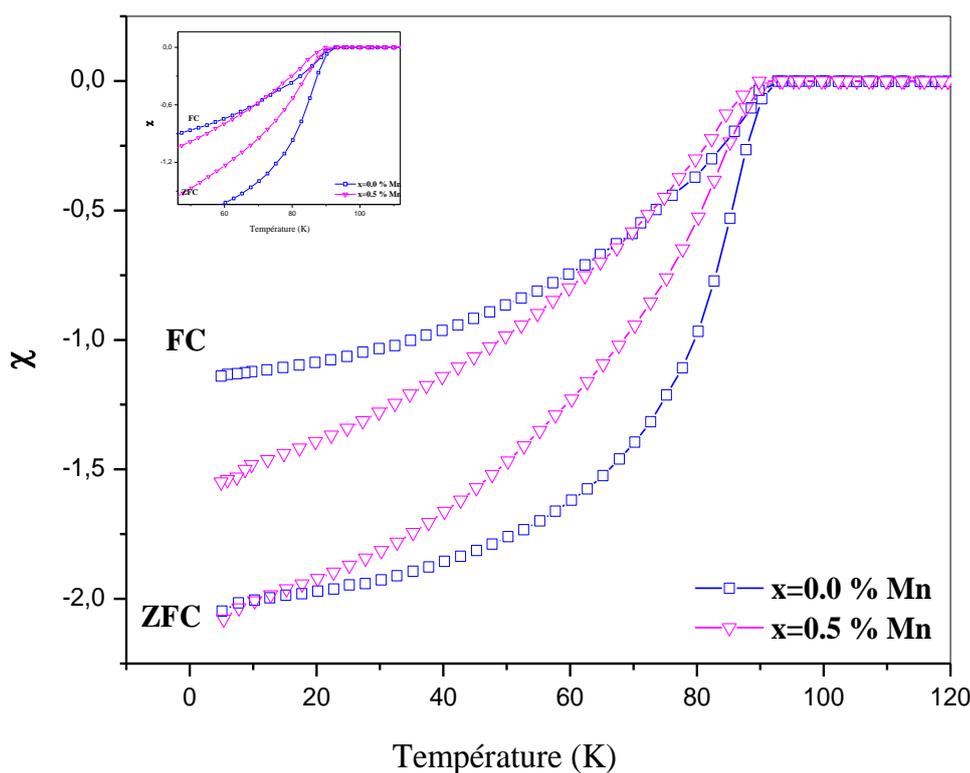


**Fig. IV. 27.** Résistivité électrique en fonction de la température pour les échantillons YBCO non dopé et dopés au manganèse avec un taux  $x= 0.5, 1, 2, 3$  et  $4\%$ at.

### IV.3.6. Résultats des mesures de susceptibilité magnétique

La figure IV.28 montre les courbes magnétiques ZFC et FC pour les échantillons YBCO non dopé et dopés en manganèse avec un taux  $x = 0.5\%$ . Les mesures ont été effectuées sous un champ magnétique appliqué d'intensité  $150\text{Oe}$ . La température de transition diminue avec

l'augmentation de la teneur en Mn. Ceci est lié fort probablement au changement de la densité des porteurs et à la teneur globale en oxygène [98]. Les grains de l'échantillon dopé sont moins homogènes du fait que sa transition est lente et large par rapport à la phase non dopée. La valeur  $\Delta M$  mesurée à 5K pour l'échantillon non dopé est plus grande que celle de l'échantillon dopé, ce qui signifie que les grains de l'échantillon non dopé sont plus connectés [101,103]. Ces résultats corrélient parfaitement avec ceux obtenus par MEB.



**Fig. IV. 28.** Courbes ZFC et FC en fonction de la température des échantillons non dopé et dopé au manganèse avec un taux  $x=0.5\%$ at.

#### IV.4. Substitution par le cobalt

##### IV.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse structurale de tous les échantillons a été effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction X sont montrés dans la figure IV.25. Le spectre de l'échantillon non dopé montre que tous les pics enregistrés correspondent à la phase orthorhombique. L'intensité des pics (003), (004), (005) et (006) est significativement plus importante que celle des autres pics, indiquant un certain degré d'orientation préférentielle des

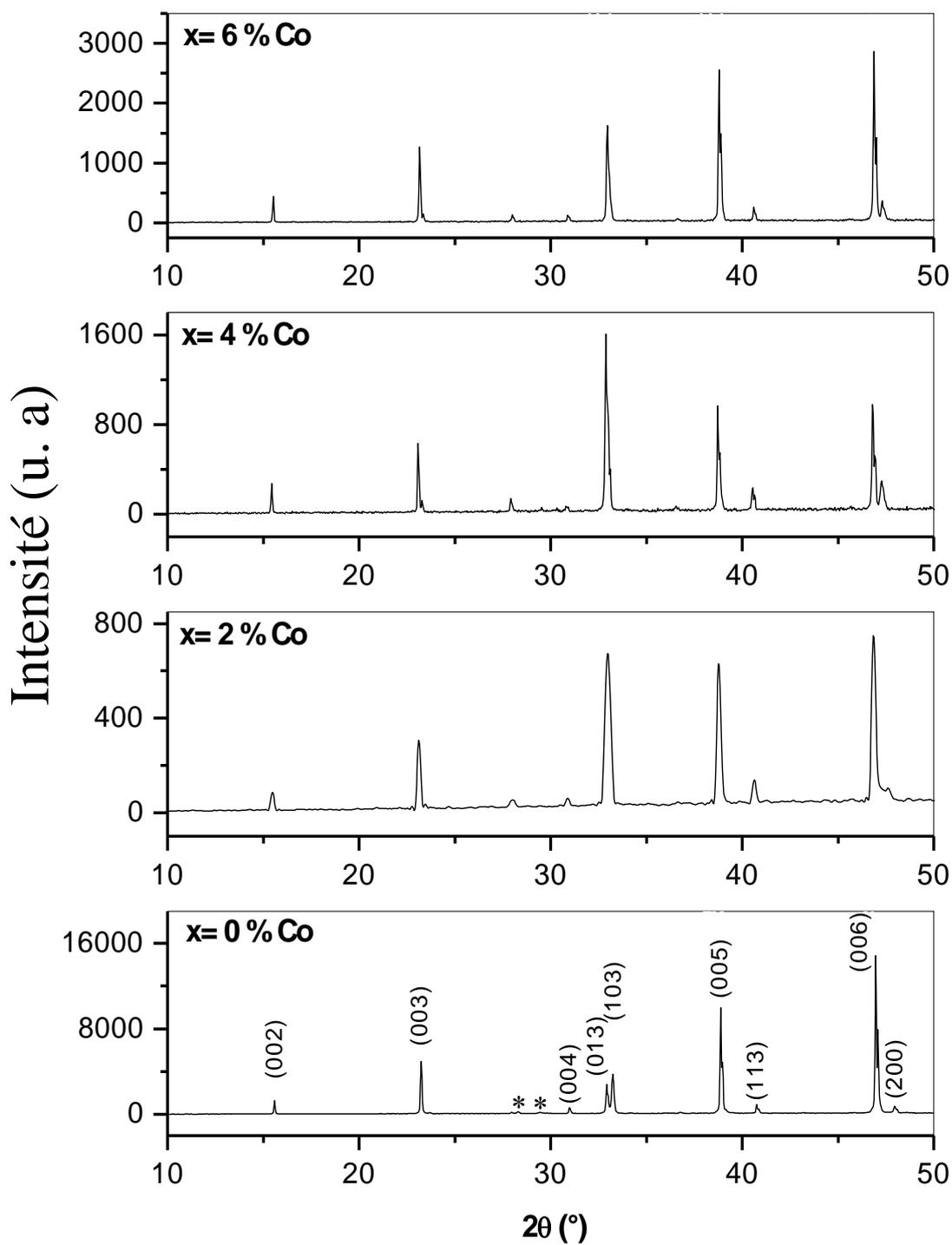
grains. Les intensités des pics de la structure YBCO sont affectées par la présence du dopant Co. L'intensité des pics est plus importante pour l'échantillon non dopé par rapport aux échantillons dopés. On note l'existence de la phase non supraconductrice BaCuO<sub>2</sub> (Y011). L'analyse DRX permet de confirmer qu'aucune autre phase renfermant du cobalt n'est détectée dans tous les échantillons, Ce qui est réconforté par le fait que la limite de solubilité de Co dans l'YBCO est bien supérieure à 6% at.

La figure IV.26 montre la variation de la largeur à mi-hauteur (LHM) des raies (*00l*) en fonction de la teneur en cobalt *x*. On observe que les directions (*00l*) présentent des largeurs à mi-hauteur plus importantes que celle de l'échantillon non dopé. Ce résultat montre que le dopage induit la création de plus de défauts suivant l'axe *c*. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [91] et confirment que la taille des grains de l'échantillon dopé est plus grande que celle de l'échantillon non dopé.

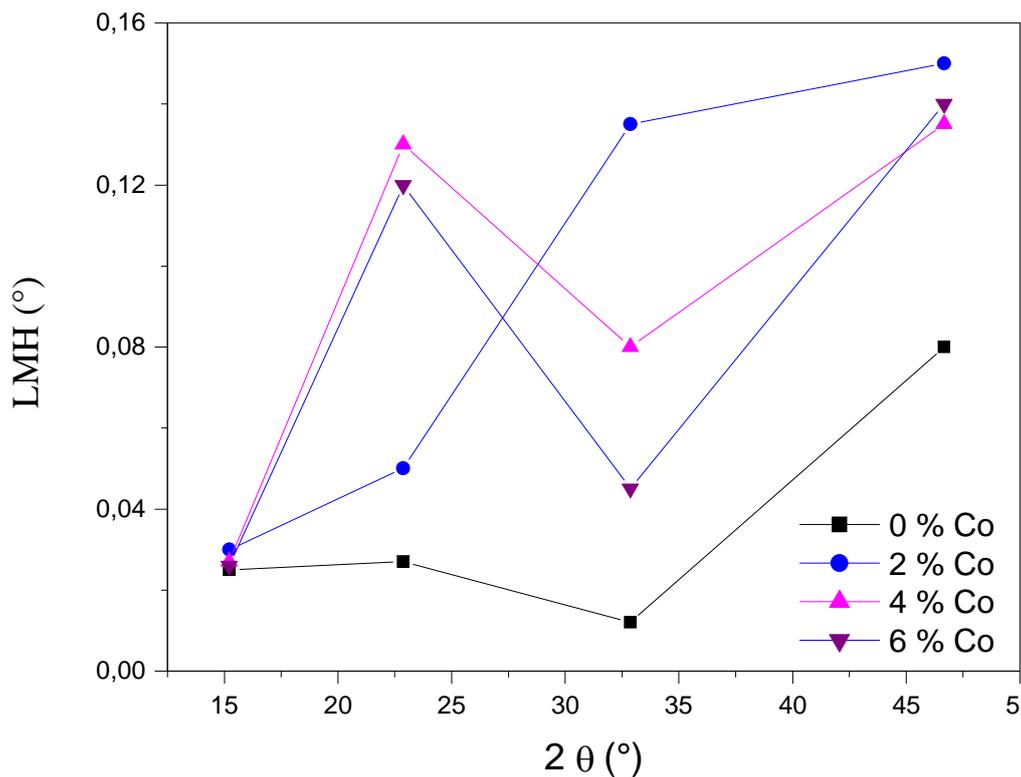
#### IV.4.2. Evolution des paramètres de maille

Les variations des paramètres de maille *a*, *b*, *c* et le volume *V* de la maille des échantillons YBCO sont représentés dans la figure IV.27 en fonction de la teneur en cobalt *x*. On remarque que ***b*** et ***c*** diminuent avec *x* alors qu'en même temps ***a*** augmente avec *x* et que le volume de maille reste presque constant. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par la référence [115]. La contraction de l'axe *c*, comme il a été suggéré dans les travaux [92,93], pourrait être attribuée à la différence de taille des rayons ioniques **Co<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup>** ( $r_{Co^{2+}} = 0.63 \text{ \AA}$  **and**  $r_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$ ) [116], à la perte d'oxygène qui affecte le paramètre *c* [95] et aussi à la réduction locale par effet de Jahn-Teller des octaèdres formés par les oxygènes autour de Cu<sup>2+</sup>. L'effet de Jahn-Teller correspond principalement à une distorsion orthorhombique des plans CuO<sub>2</sub>, où deux liaisons sont allongées et les deux autres se contractent [93].

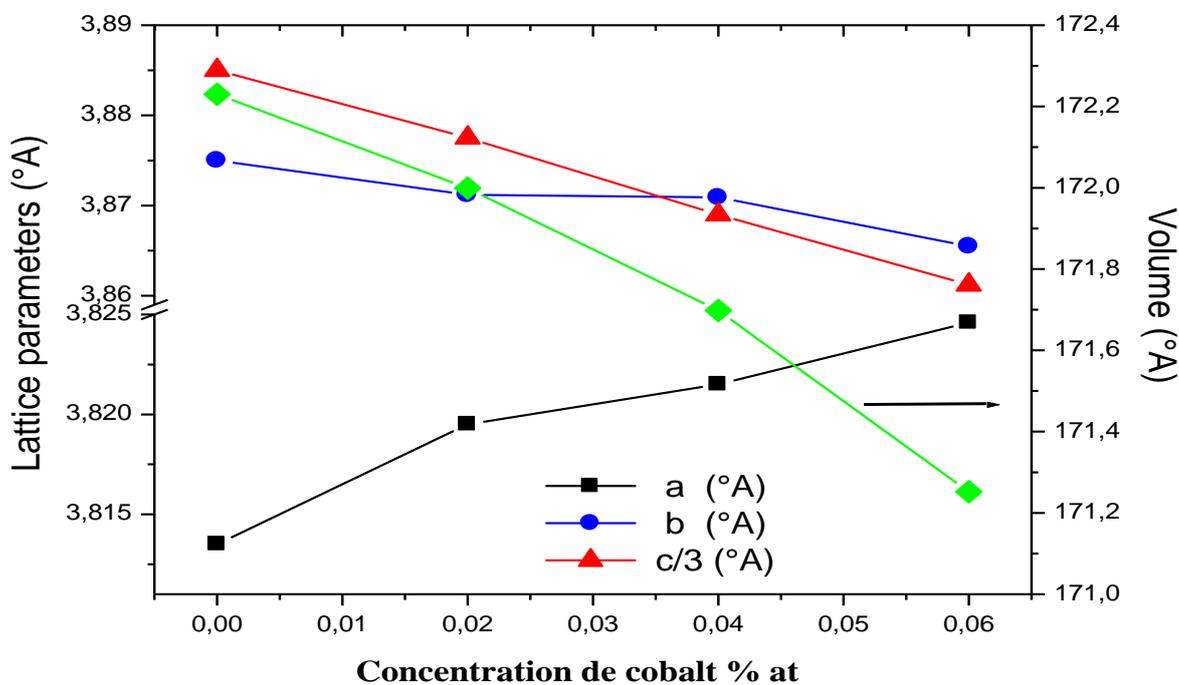
La variation de l'orthorhombicité (*b-a*)/(*b+a*) est représentée sur la figure IV.28 en fonction de la teneur *x* en Co. De cette figure, il est facile de noter que l'orthorhombicité diminue avec l'augmentation de Co. Ceci confirme le fait qu'il y a une tendance à une transition orthorhombique / tétragonale (O/T) pour *x* > 0.06 Co. Ce résultat est en accord avec des études menées par Liu et al. qui montrent la transformation a lieu pour *x* dans l'intervalle entre 0,12 et 0,15 [69]. Cependant, S. Elizabeth et al. affirment que cette transition est observée quand *x* > 0,03 [66].



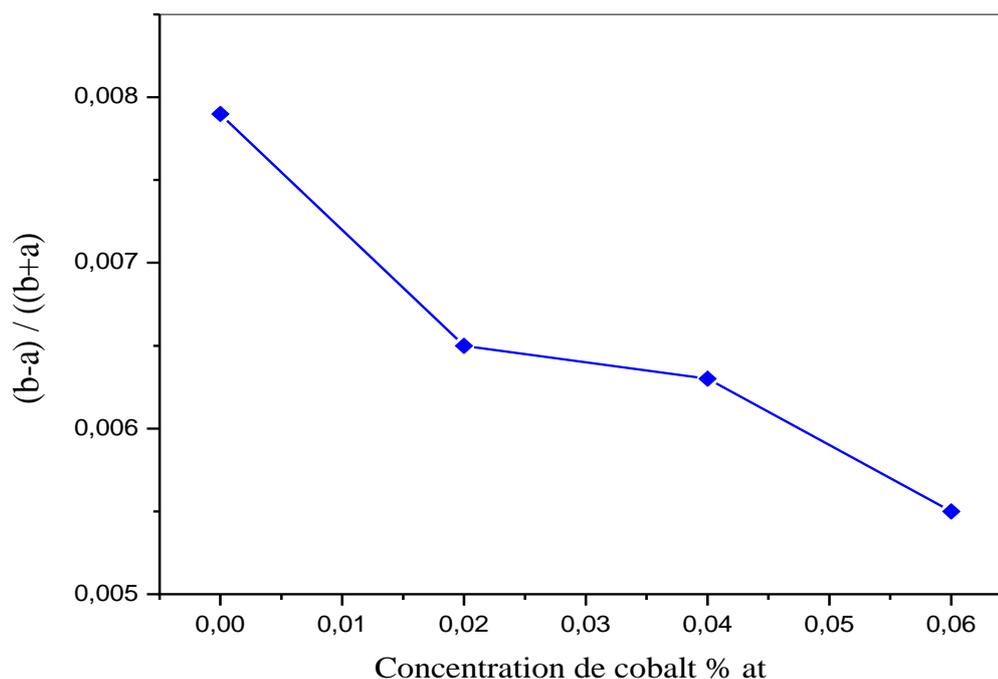
**Fig. IV.25.** Spectres DRX des échantillons YBCO dopé au cobalt.



**Fig. IV.26.** Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de cobalt suivant les directions (002), (003), (005) et (006).



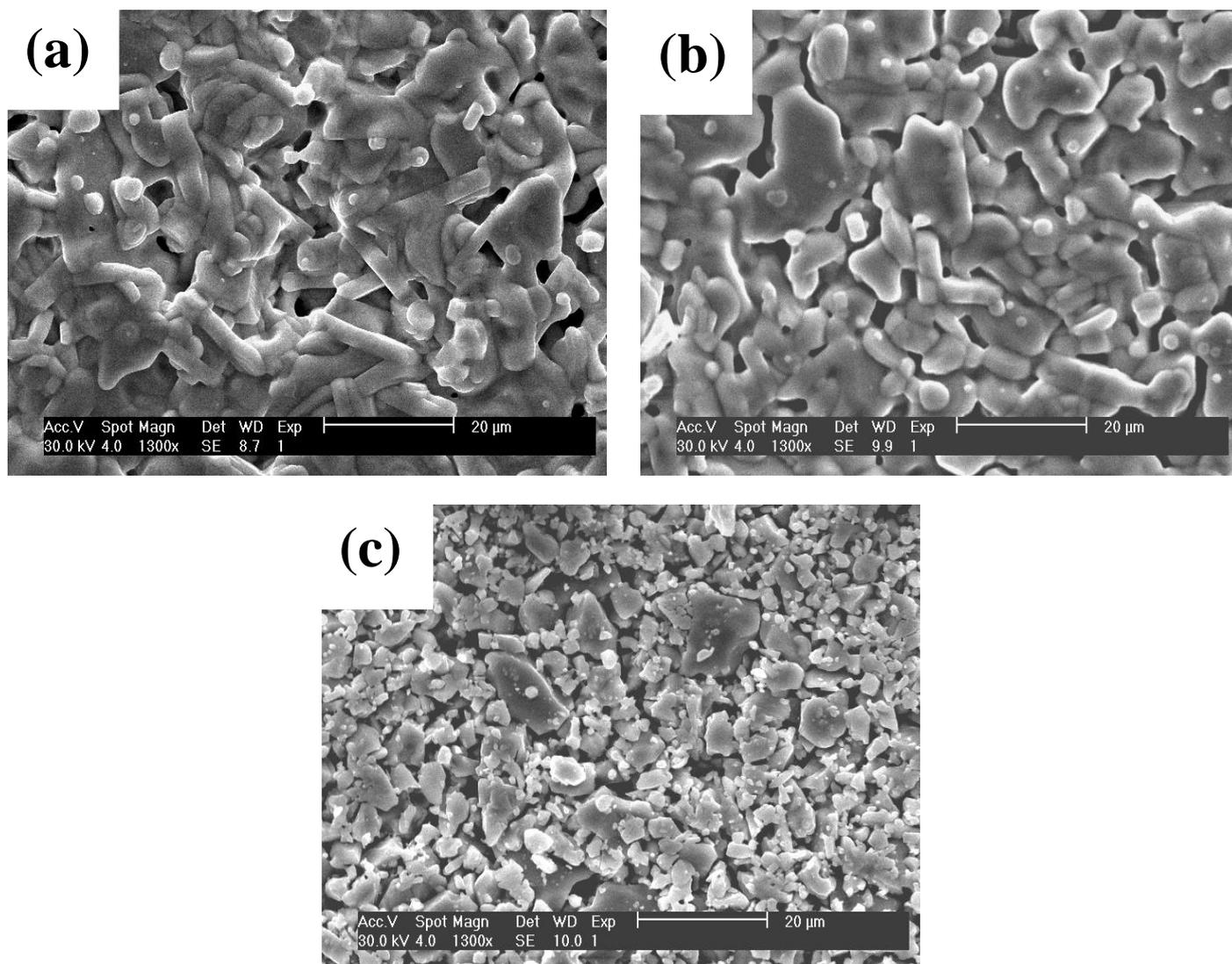
**Fig. IV.27.** Variation des paramètres de maille a, b, c et le volume des échantillons YBCO dopés en cobalt.



**Fig. IV.28.** Variation du degré d'orthorhombicité en fonction du taux x de cobalt.

#### IV.4.3. Etude de la microstructure par MEB

La figure IV.29 montre les micrographies MEB des échantillons d'YBCO non dopé et dopés 2 et 4%. La microstructure de ces échantillons présente une structure granulaire avec une phase YBCO dominante. L'échantillon YBCO non dopé présente des grains allongés orientés de manière aléatoire dans toutes les directions avec une longueur variant de 5 à 20  $\mu\text{m}$ . On peut voir aussi que la microstructure de l'échantillon dopé avec  $x = 2$  % at. Co présente une structure granulaire identique mais avec des grains plus gros que ceux observés dans l'échantillon non dopé. La micrographie de l'échantillon d'YBCO dopé avec 4% en atomes de Co révèle une microstructure à grains de petite taille et la présence d'une porosité très importante. En outre, Il est également facile d'observer des grains brillants dont la quantité augmente avec la teneur en Co. Il est suggéré que ces grains correspondent à la phase secondaire  $\text{BaCuO}_2$  (Y011). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par analyse DRX et avec le résultat de l'étude de F.Y. Chuang et al. [97].

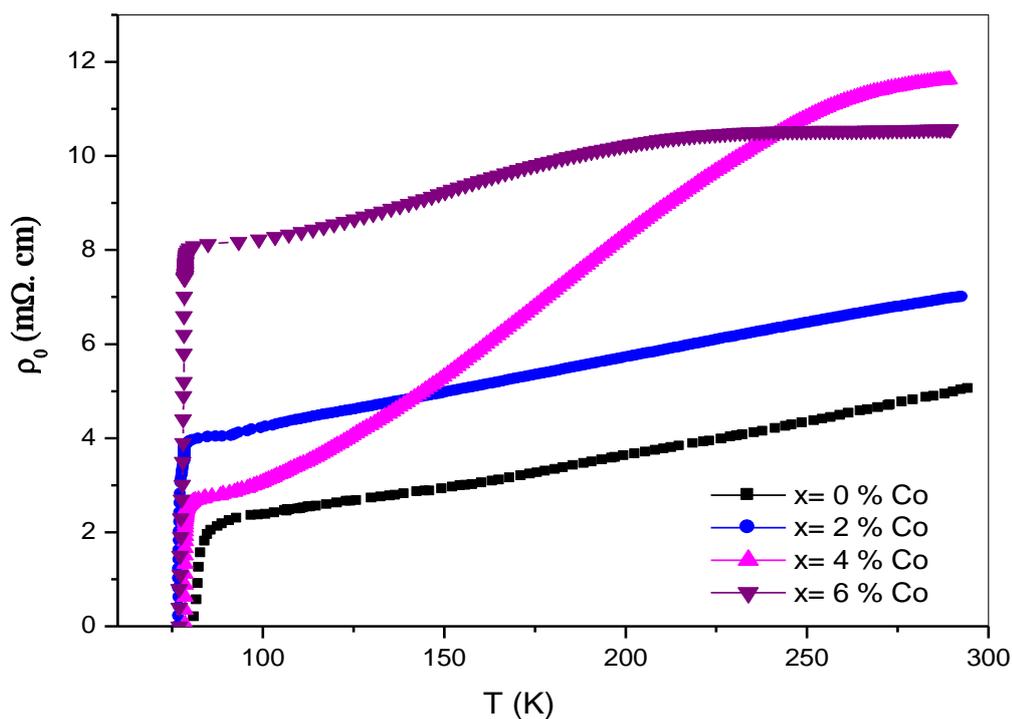


**Fig. IV.29.** Micrographies MEB pour : (a) l'échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  non dopé, (b) l'échantillon dopé  $x=0.02$  Co, (c) l'échantillon dopé  $x=0.04$  Co.

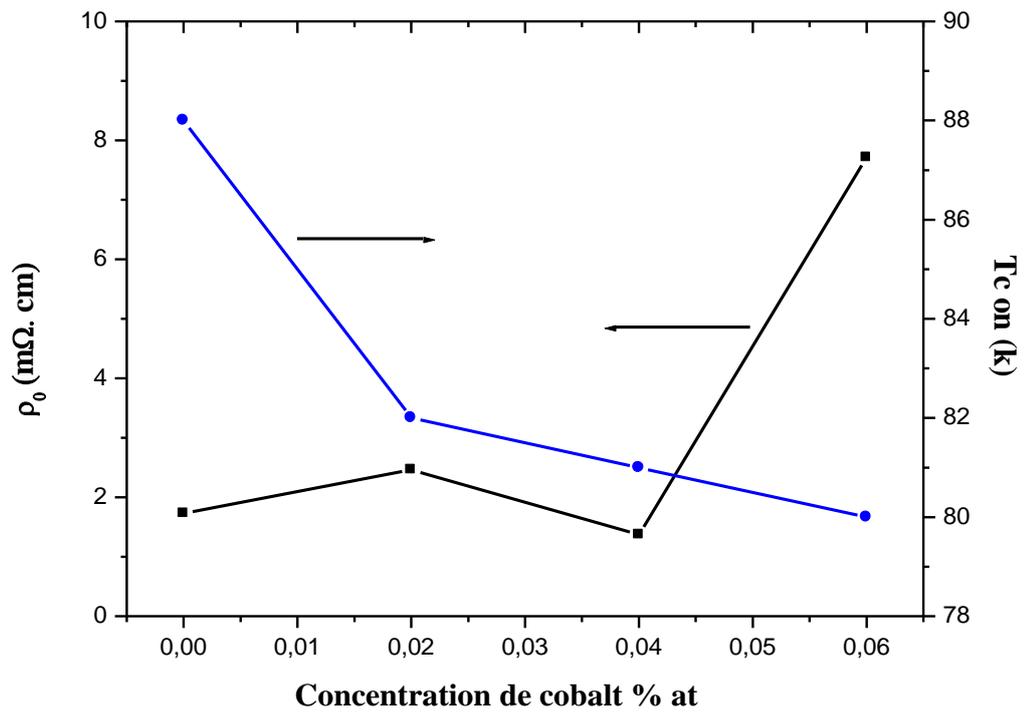
#### IV.4.4. Résultats des mesures de résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été réalisées sur les échantillons YBCO non dopé et dopés au cobalt, avec des concentrations atomiques  $x = 2, 4$  et  $6\%$  (Fig. IV.30). Comme on peut le constater à partir des courbes de cette figure, le changement de pente, enregistré pour tous les échantillons, indique que ces échantillons sont sous-dopés, avec une résistivité élevée par comparaison avec l'échantillon non dopé. On peut voir aussi que  $T_c^{\text{onset}}$  décroît de manière continue avec l'augmentation de la teneur en dopant Co.

Cette diminution a été estimée à 2-8 K / at% pour les dopants trivalents (M: Fe, Co et Al). ) [117]. L'abaissement de  $T_c^{\text{onset}}$  est induit par le désordre inter-grains. Le désordre inter-grains détruit la cohérence de phase en réduisant le couplage entre grains [98]. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par l'analyse SEM, car le dopage par Co induit un grain plus fin, et avec d'autres travaux rapportés dans la littérature [118]. Ces résultats sont aussi confirmés par la structure poreuse obtenue dans l'analyse MEB. La résistivité résiduelle ( $\rho_0$ ) est obtenue par extrapolation linéaire de la courbe de résistivité dans la plage de  $2T_c$  jusqu'à la température ambiante (Figure IV.31). Ce paramètre est considéré comme un indicateur de l'homogénéité de l'échantillon et la densité de défauts. L'augmentation de  $\rho_0$  peut être liée non seulement à la diminution de la concentration des trous mais aussi à la diminution du temps de relaxation due au grand nombre de défauts et d'hétérogénéités créés par la distribution aléatoire de l'élément dopant dans les échantillons.



**Fig. IV.30.** Résistivité électrique en fonction de la température pour les échantillons YBCO non dopé et dopés au cobalt avec un taux  $x=2, 4$  et  $6\%$ .



**Fig. IV. 31.** Variation de la résistivité résiduelle  $\rho_0$  et la température critique  $T_C$  en fonction de la teneur en Co dans  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ .

# Conclusion

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés aux effets de substitutions du cuivre par les métaux de transition tels que : Ni, Mn, Ag et Co. Les échantillons étudiés ont été élaborés par la réaction à l'état solide à partir des oxydes, de carbonates et de nitrates:  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $CoO$ ,  $BaCO_3$  et  $AgNO_3$ . La calcination des mélanges a été effectuée à  $950^\circ C$  pendant 30 heures. La mise en forme des pastilles a été réalisée avec une pression de 4 tonnes suivie de deux frittages aux mêmes conditions de la calcination, et un recuit à  $500^\circ C$  pendant 24 heures sous atmosphère d'oxygène. Tous les échantillons ont été traités aux mêmes conditions, à l'exception de ceux dopés par le cobalt qui ont été calcinés et frittés à  $940^\circ C$  pendant 24 heures puis pastillés sous pression de 1 tonne.

Les échantillons ont été analysés par les techniques de la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la microscopie Raman, des mesures de la résistivité électrique  $\rho(T)$  et de la magnétique susceptibilité DC en fonction de la température.

### La diffraction des rayons X :

- ▀ Les spectres de tous les échantillons (dopés par Ni, Ag, Mn et Co) montrent que la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  est dominante. Le composé obtenu est polycristallin et de structure orthorhombique.
- ▀ L'intensité des pics  $(00l)$  est significativement plus importante que celle des autres raies indiquant un certain degré d'orientation préférentielle. Ceci est peut-être dû au stress induit soit par le pastillage ou par le cycle thermique conduisant à de possibles croissances cristallines.
- ▀ L'introduction des dopants conduit à un décalage angulaire vers les grands angles, ce qui suggère que le paramètre de maille suivant l'axe  $c$  diminue et que certains ions du dopant occupent les sites du réseau cristallin. La contraction de l'axe  $c$  pourrait être attribuée à la différence de taille des rayons ioniques, à la perte d'oxygène liée à la réduction locale par effet de Jahn-Teller des octaèdres formés par les oxygènes autour de  $Cu^{2+}$ . En ce qui concerne l'intensité des pics, nous avons noté que l'intensité des pics associés aux échantillons non dopés est plus importante que celle des échantillons dopés.
- ▀ L'écart entre les deux raies  $(013)$  et  $(103)$  est presque constant pour tous les spectres DRX des échantillons dopés et non dopés, ce qui atteste que la structure est toujours

orthorhombique et qu'aucune transition de phase n'a eu lieu pour un taux de dopage inférieur à 4% pour le nickel, l'argent et le manganèse, et 6% pour le cobalt.

- ▀ La présence d'une petite fraction des phases secondaires  $\text{BaCuO}_2$  (Y011) et  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) a été mise en évidence.
- ▀ Les affinements des paramètres de maille ont été réalisés en utilisant les logiciels Winplotr et Dicvol04.
- ▀ Le dépouillement des spectres confirme la structure orthorhombique pour tous les dopants. La variation des paramètres, pour les dopants Ni, Ag et Mn, indique que a est presque constant, alors que b et c diminuent avec x. Pour le cobalt, l'analyse de la variation des paramètres montre une augmentation de a pendant que b et c diminuent. Nous pouvons donc conclure que l'introduction de ces dopants dans les céramiques YBCO n'affecte pas l'orthorhombicité de cette phase.

Les trois autres dopants Ni, Mn et Ag ont un effet semblable sur la variation des paramètres de maille, alors que le site occupé n'est pas le même, sachant le nickel se substitue dans les sites plans Cu(2), alors que le cobalt et le manganèse se substituent dans les sites chaînes avec une possibilité d'occuper les sites baryum. Les analyses EDX confirme ces résultats par la présence de la raie du manganèse près de celle de baryum. L'atome d'argent, ayant un rayon ionique égal à  $r_{\text{Ag}^+} = 1.15 \text{ \AA}$ , a la possibilité d'occuper les sites chaînes Cu(1), les sites baryum et les sites yttrium. Il est donc probable qu'il se substitue dans les sites du baryum, et les analyses EDX confirment que le site occupé est celui du baryum.

#### **Les observations au MEB :**

- ▀ La micrographie MEB montre une diminution considérable de la taille des grains avec une structure poreuse en rajoutant du nickel et du manganèse. Par contre, les échantillons dopés en argent possèdent des grains plus connectés à l'exception de l'échantillon dopé avec une teneur  $x=0.5\%$  at. Ag pour lequel l'analyse révèle une porosité assez importante.
- ▀ Les micrographies montrent la présence de la phase secondaire Y011 et une autre phase qui recouvre les grains.

**L'analyse EDX :**

- ▀ L'analyse EDX confirme l'incorporation des dopants dans les grains cristallins des échantillons et ce résultat est en accord avec les résultats de DRX. L'analyse EDX révèle également que la distribution des dopants dans les échantillons est inhomogène.

**Les mesures de susceptibilité magnétique DC :**

- ▀ Les courbes  $M(T)$  enregistrées en mode ZFC et FC sous champ de 150 Oe révèlent une diminution de la  $T_C^{on}$ , à l'exception de l'échantillon dopé avec une teneur égale à 0.5% Ag pour lequel  $T_C^{on}$  présente une légère augmentation par rapport à l'échantillon non dopé. La diminution de la  $T_C^{on}$  est peut-être due au changement de la densité des porteurs, au désordre du plan  $CuO_2$  et à la teneur globale en oxygène.
- ▀ Les grains de de l'échantillon non dopé sont plus homogènes et plus connectés. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par MEB.
- ▀ La mise en évidence de la présence de la phase secondaire  $BaCuO_2$  (Y011) est en accord avec les observations MEB et les résultats de DRX.
- ▀ La réduction de la  $T_c$  est plus importante avec Mn et Co que Ni alors qu'on remarque que la  $T_c$  augmente légèrement pour une teneur de 0.5% Ag.

**Les mesures de résistivité électrique :**

- ▀ La température critique de transition supraconductrice  $T_C$  de l'échantillon non dopé est environ 93K. Elle diminue progressivement en fonction du taux du dopage (Ni, Mn et Co) à l'exception de l'échantillon dopé avec une teneur  $x= 0.5\%$  Ag caractérisé par une température critique un peu plus grande que celle de l'échantillon no dopé.
- ▀ Les courbes de résistivité électrique des échantillons dopés au nickel montrent un changement de pente à l'état normale. La température  $T^*$  est d'environ 190K. La réduction de la teneur en oxygène conduit à l'ouverture d'un pseudo-gap à l'état normale.

**Les résultats de la spectroscopie Raman :**

- ▀ Tous les spectres montrent que la phase YBCO est dominante.
- ▀ On note la présence des modes actifs qui caractérisent la phase YBCO: l'atome de baryum Ba-Ag situé à  $115\text{ cm}^{-1}$  et les atomes de cuivre  $Cu(2)$ -Ag situés à  $145\text{ cm}^{-1}$ .

Trois autres modes localisés à 336, 447 et 504  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(4) respectivement.

- ▀ La présence des phases secondaires Y011 est confirmée par l'apparition des pics Raman caractéristiques enregistrés à 630  $\text{cm}^{-1}$  pour Y011, à 180 et 395  $\text{cm}^{-1}$  pour Y211. Cette phase Y211, présente en faible quantité, a pu être détectée par la spectroscopie Raman.
- ▀ Tous les spectres montrent que tous les échantillons possèdent une structure orthorhombique, ce qui confirme le fait qu'aucune transition de phase n'a eu lieu dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 4\%$
- ▀ Les spectres montrent que le dopage favorise le désordre des plans  $\text{CuO}_2$  et induit une diminution de l'oxygène, avec l'augmentation des teneurs en Ni. Tous les échantillons sont caractérisés en tant que phase orthorhombique car la stœchiométrie en oxygène ( $7-\delta$ ) est supérieure à 6,4.

# Références

## Références

- [1] M. Tinkham, « Introduction to Superconductivity », 2nd edition, p1,(1996)
- [2] J.G. Bednorz, K. A. Müller, Zeitschrift für Physik. B **64**, 189 (1986).
- [3] L. Gao, Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. Meng, D. Ramirez, C. Chu, J. Eggert, and H. Mao, Phys. Rev. B **50**(6), 4260–4263 (1994)
- [4] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Rameriz, C. W. Chu, J. Eggert, and H. K. Mao, Physica C: Superconductivity **235–240**, Part 2(0), 1493–1494 (1994).
- [5] J. Bobroff, « Thèse de doctorat », Université de Paris Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay, (1997).
- [6] K. Semba, A. Matsuda, T. Ishii, Phys. Rev. B **49**, 10043-10046 (1994).
- [7] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka, S. Uchida, Phys. Rev. Lett **76**, 684-687(1996).
- [8] S. Adachi, C. Kasai, S. Tajima, K. Tanabe, S. Fujihara, T. Kimura, Physica C **351**, 323-328 (2001).
- [9] U. Kölemen, S. C. Elebi, Y. Yoshino, A. Öztürk, Physica C **406**, 20-26 (2004).
- [10] K. Westerholt, M. Arndt, H. Bach and P. Stauche, Physica C. **153-155**, 862-863 (1988).
- [11] Kammerlingh Onnes, Leiden Comm. 120b, 124c (1911).
- [12] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787 (1933).
- [13] J. Bardeen, L.N. Cooper et J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175-1204 (1957).
- [14] J.G Bednorz and K.A Müller, Z. Phys. **B64**, 189-193 (1984).
- [15] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908-910 (1987).
- [16] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn J. Appl. Phys. **27**, L209-L210 (1988).
- [17] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G.W. Hull, Y. Lepage, N. Stoffel, M. Giroud, Phys. Rev. B **38**, 8885-8892 (1988).
- [18] M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, C. Acha, K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, S.N. Putilin and E.V. Antipov, Physica C **408-410**, 23-24 (2004).
- [19] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, Nature **410**, 63-64 (2001).
- [20] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian and T. Sasaki, Nature **422**, 53-58 (2003).
- [21] S. Badi, « thèse de doctorat », Université de Savoie (2009).

- [22] E.C.Morelli, « Supraconductivité HTc et Flux magnétiques », pp.9-1, Notice de Travaux Pratiques Avancés, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1999).
- [23] J. Kermorvant, « thèse du doctorat », Ecole polytechnique Thales (2011).
- [24] R.C.Duckworth, « Contact Resistance And Normal Zone Formation In Coated Yittrium Barium Copper Oxide Superconductors », University Of Wisconsin-Madison, (2001).
- [25] Y. Thimont, « thèse du doctorst »,université de Caen/Basse-Normandie (2009).
- [26] V. Rouessac, « thèse du doctorat », université de Caen (1997).
- [27] F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. A, **149**, 71-88 (1935).
- [28] S.Savard, « mémoire présenté de l'obtention du grade de maître ès sciences », Université de Sherbrooke, Canada (2004).
- [29] N.D. Scala, « thèse du doctorat », université de François-Rabelais. Tours (2012).
- [30] A. Ramzi, « thèse du doctorat », université ibn zohr, Agadir (2006).
- [31] S. Meslin, « thèse du doctorat », université de Caen (2006).
- [32] J. Leclerc, « thèse du doctorat », université de Lorraine (2013).
- [33] M. G. Lenoir, « thèse du doctorat », université Paris-Saclay (2017).
- [34] L. Antunes, « thèse du doctorat », université Bordeaux I (1998).
- [35] Ph. Robert, Matériaux de l'électrotechnique, Vol. **II**, Traité d'électricité, Éditions Georgi, ISBN 2-604-00002-4, Suisse, (1979).
- [36] R. C Dorf, Electrical Engineering, Handbook, CRC Press, Inc, Chapitres 56-61, K145.E354 1993, Florida-USA (1993).
- [37] I. I. Rabi, USA Nobel Prize in Physics, "for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei" (1944).
- [38] A. Guibadj, « thèse du doctorat », Université Joseph Fourier. Grenoble (2009).
- [39] S. De Almeida-didry, « Thèse de doctorat en science », Université François-Rabelais de Tours (2010).
- [40] B. Pignion, « thèse du doctorat », Université François Rabelais Tours (2005).
- [41] A. Bechlaghem, « thèse du doctorat », Université d'Oran (2011).
- [42] S. Verret, « mémoire présenté de l'obtention du grade de maître ès sciences », Université De Sherbrooke, Canada (2014).
- [43] A. Foley, « mémoire présenté de l'obtention du grade de maître ès sciences », Université De Sherbrooke, Canada (2015).

- [44] Z. Konstantinovic, « Thèse de doctorat en science », Université de Paris Sud Centre d'Orsay (2000).
- [45] J. Bobroff, « Habilitation à Diriger des Recherches, Spécialité Sciences Physiques », Université Paris Sud, Centre d'Orsay (2004).
- [46] J.E. Hoffman, « Thèse de doctorat », University Of California, Berkley (2003).
- [47] Ph. Mangin, « Supraconductivité : Supraconductivité : un condensât de physique », Ecole des Mines de Nancy, Séminaire IFR matériaux (2003).
- [48] M.C. Gosselin, « L'ABC de la supraconductivité », L'Attracteur N°11, ISSN1207-0203 (2001).
- [49] E. Guilmeau, « Thèse de doctorat », Université de CAEN, Basse Normandie, (2003).
- [50] T. Caroff, « Thèse de doctorat », Université Polytechnique de Grenoble (2008).
- [51] N. Bariši, S. Badoux, M. K. Chan, C. Dorow, W. Tabis, B. Vignolle, G. Yu, J. Béard, X. Zhao, C. Proust, M. Greven, *Nature Physics* **9**, p762 (2013).
- [52] B. Batlogg, R. J. Cava, C. H. Chen, El. S. Wolf, V. Kresin, Plenum Pres, p653 (1987).
- [53] J. D. Jorgensen, B.W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, *Phys Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [54] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, JR. Rupp, JR. Rupp, *Physica C* **165**, 419-433 (1990).
- [55] E. Moran, U. Amador, M. Barahona, M. A. Alario-Franco, A. Vegas, J. R-Carvajal, *Physica C* **153-155**, 423 (1988).
- [56] P. Tixador, « thèse du doctorat », Institut national polytechnique de Grenoble, Agadir (2004).
- [57] L. Nganga, « thèse du doctorat », Université Bordeau (1990).
- [58] C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight et D. E. Cox, *Solid State Comm* **64**, 497-500 (1987).
- [59] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, M. Takano, *Physica C* **281**, 69-75 (1997).
- [60] G.W. Kammlot, T.H. Tiefel, S. Jin, *Appl. Phys. Lett* **56**, 2459 (1990).
- [61] J. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, R. S. Howland, T. H. Geballe, M. Nygren, *Physica C* **153-155**, 852-853 (1988).
- [62] R. K. Singhal, *Journal of alloys and compounds* **495**, 1-6 (2010).

- [63] L. Shlyk, G. Krabbes, G. Fuchs, G. Stöver, S. Gruss, K. Kenkov, *Physica C* **377**, 437-444 (2002).
- [64] Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki, T. Nojima, T. Fujita, *Physica* **148B**, 357-359 (1987).
- [65] M. Veit, J. Langen, M. Galffy, H. D. Jestarndt, A. Erle, S. Blumenröder, H. Schmidt, E. Zirngiebl, G. Güntherodt, *Physica C* **153-155**, 900-901 (1988).
- [66] S. Elizabeth, A. Anachand, S. V. Bhat, S.V. Subramanyam, H. L. Bhat, *Solid State Communications* **109**, 333-338 (1999).
- [67] D.N.Zheng, A. M. Campbell, J. D. Johnson, J. R. Cooper, F. J. Blunt, A. Porch, P. A. Freeman, *Physical review B* **49**, 1417-1425 (1994).
- [68] M. Murgesan, H. Obara, A. Sawa, S. Kosaka, Y. Nakagawa, J. C. Nie, H. Yamasaki, *Physica C* **400**, 65-70 (2003).
- [69] L. Liu, C. Dong, J. Zhang, J. Li, *Physica C* **377**, 348-356 (2002).
- [70] S. Dadras, M. Davoudiniya, *Physica C* **548**, 116-118 (2018).
- [71] F. F. Ramli, N. Abd Wahab, A. Hashim, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* **13**, 82-85 (2017).
- [72] M. Shang, Q. Feng, Y. L. Jiao, L. Xiao, M. H. Zheng, Q. Z. Yan, C.C. Ge, *Physica C* **470**, 491-495 (2010).
- [73] T. Chakraborty, B. Gahtori, M. A. H. Ahsan, Y. S. Chen, Geetha, Y. K., Kuo, A. Rao, Ch. K. Sarkar, S. K. Agrawal, *Solid State Communications* **150**, 454-457 (2010).
- [74] T. A. Jamadar, A. K. Ghosh, *Physica C* **469**, 1971-1976 (2009).
- [75] P. Charle, J.R. Poole, «Hand book of Superconductivity», Université de Sud de Caroline, (2000).
- [76] R.S. Roth et al, In *Ceramic superconductors II*, Publ. American Ceramic Society **13** (1988).
- [77] W. Wong-Ng et al, *J. Amer. Ceram. Soc* **81**, 1829 (1998).
- [78] 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, *Physical review B* **36**, (1987) 3608.
- [79] Y. Gao, C. Zhang, U. Balachandran, R. B. Poeppel, K. L. Merkle, *Journal of Matter Research* **5**, 1363-1367 (1990).
- [80] J-L. Bonnardet, G. Papin., « L'indispensable en état solide », édition B. Julien, Bréal (2003).
- [81] F. Serna, J. Lagneau, J-M. Carpentier, « Diffraction des rayons X et catalyse », *Chimie Nouvelle* **116**, p 1 (2014)

- [82] O. C-Mirédin , « thèse du doctorat », Université de Rouen (2009).
- [83] A. Boulouf, D. Louër, J. Appl. Cryst **37**, 724–731, (2004).
- [84] J. Luch, « analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels », éditions technip, France (2001).
- [85] D.J.C.Walker, A.P.Mackenzie, J.R.Cooper, Phys.Rev.B **51**, 15 653-15 656 (1995).
- [86] R. Hammoum, « Thèse de doctorat », Université de Paul Verlaine de Metz (2008).
- [87] Y. Gallais, « thèse du doctorat », université Paris 6 (2003).
- [88] C. A-Draxl, H. Auer, R. Kouba, E. Y. Sherman, P. Knoll, M. Mayer, Physical Review B. **65**, 1-9 (2002).
- [89] ICDD.JCPDS-International.Centre for diffraction Data, (1997).
- [90] H. Shimizu, T. Kiyama, J. Arai, Physica C **196**, 329-334 (1992).
- [91] B. Pignon, C. Autret-Lambert, A. Ruyter, R. Decourt, J. M. Bassat, I. Monot-Laffez, L. Ammor, Physica C **468**, 865-871 (2008).
- [92] G. Xiao, A. Bakhshai, M. Z. Cieplak, Z. Tesanovic, C. L. Chien, Phys. Rev. B **39**, 315-321 (1989).
- [93] L. Raffo, R. Caciuffo, D. Rinaldi, F. Licci, Supercond. Sci. Technol **8**, 409 (1995).
- [94] J. Tonneau, Edition de Boeck université, p9 (2000).
- [95] S. Attaf, M. F. Mosbah, R. Fittipaldi, D. Zola, S. Pace, A. Vecchione, Physica C **477**,36-42 (2012).
- [96] M. A. Rodriguez, A. Navrotsky, F. Licci, Physica C **329**, 88-94 (2000).
- [97] F. Y. Chuang, D. J. Sue, C. Y. Sun, Materials Research Bulletin **30**,1309-13017 (1995).
- [98] R. Xue, H. Dau, Z. Chen, T. Li, Y. Xue, Materials science and engineering B **178**,363-367 (2013).
- [99] A. Amira, « thèse du doctorat », Université Mentouri Constantine (2005).
- [100] Y. Boudjadja, A. Amira, N. Mahamdioua, A. Saoudel, S. Menassel, A. Varilci, C.Terzioglu, S.P.Altintas, Physica B: Condensed Matter **505**, 68-73 (2017).
- [101] A. Amira, M. F. Mosbah, A. Leblanc, P. Molinié, B. Corraze, Phys. Stat. Sol **7**,1944-1947 (2004).
- [102] L. Bouchoucha, F. Ben Azzouz, M. Annabi, M. Zouaoui, M. Ben Salem, Physica C **470**,262-268 (2010).
- [103] Y. Boudjadjaa, A. Amiraa, A. Saoudela, N. I Mahamdiouaa, A. Varilcib, C. Terzioglub, S. P. Altintas, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **55**,202-208 (2016).

- [104] A. Amira, A. Saoudeh, Y. Boudjadja, L. Amirouche, N. Mahamdioua, A. Varilci, M. Akdogan, C. Terzioglu, M.F. Mosbah, *Physica C* **471**, 1621-1626 (2011).
- [105] S. Hong, H. Cheong, G. Park, *Physica C* **470**, 383-390 (2010).
- [106] S. Mozaffari, M. Akhavan, *Physica C* **468**, 985-990. (2008).
- [107] E. Lee, C. Kim, S. Yoon, S. H. Jang, J. Joo, *Journal of the Korean physical society* **53**, 3348-3351 (2008).
- [108] A. A. Bolzan, G. J. Millar, A. Bhargava, I. D. R. Mackinnon, P. M. Fredericks, *Materials Letters B* **28**, 27-32 (1996).
- [109] R. Xue, Z. Chen, H. Dau, T. Li, Y. Xue, J. Hao, *Physica C* **475**, 20-23 (2012).
- [110] R. Kalyanaraman, S. Oktyabrsky, J. Narayan, *Journal Of Applied Physics* **85**, 6636-6641 (1999).
- [111] G. Kozlowski, S. Rele, D. F. Lee, K. Salama, *Journal Of Materials Science* **26**, 1056-1060 (1991).
- [112] R. F. Jardim, S. Gama, *Physica C* **159**, 306-312 (1989).
- [113] R. Calvet, "Le sol propriétés et fonctions, Tome 1", Editions France Agricole, p106 (2003).
- [114] E. I. Samuel, V. S. Bai, N. H. Kumar, S. K. Malik, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 429-432 (2001).
- [115] C.T. Lin, S.X. Li, W. Zhou, A. Mackenzie and W.Y. Liang, *PhysicaC* **176**, 285-294 (1991).
- [116] I. d-Augirre, M-A. Vandewiel, « Introduction à la chimie générale », edition université De Boeck, p461 (1988).
- [117] M. Mahtali, S. Chamekh, T. Boucherka, A. Bouabellou, *Physica Status Solidi* **9**, 3040-3043(2006).
- [118] F. Shi, R. Harrist, W. J. Breesser, D. McDaniel and P. Boolchand, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, L307-L313 (1997).

## ملخص

من أجل دراسة تأثير التطعيم على الخواص الفيزيائية للمركب الخزفي فائق الناقلية  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  ، حيث قمنا باستبدال ذرات Cu في هذا المركب بذرات Ni، Ag، Mn، Co. تم تحضير العينات عن طريق خاصية التفاعل في الحالة الصلبة باستعمال الأكاسيد التالية:  $Y_2O_3$ , CuO, NiO,  $MnO_2$ , CoO، الكربونات  $BaCO_3$  و نترات الفضة  $AgNO_3$ . حُلَّت هذه العينات باستعمال تقنية التحليل الطيفي لأشعة السينية DRX، المجهر الإلكتروني الماسح MEB مدعماً بتحليل تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX، والتحليل الطيفي Raman، قياس المقاومة وقابلية التمغنط DC بدلالة درجة الحرارة.

بيّنت منحنيات الانعراج السيني، لجميع العينات، ظهور الطور الرئيسي (YBCO)  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  بكميات معتبرة، مصحوباً بأطوار ثانوية. أثبت البرنامجان Winplot و Dico104 أن الطور هو من النوع المعيني المستقيم، و بأن ثوابت الشبكة قد تأثرت بفعل ادخال العناصر Ni، Ag، Mn، Co. لم يحدث أي تحول من طور لآخر في المجال  $0 \leq x \leq 4\%$ . أظهر المجهر الإلكتروني الماسح أن التطعيم يجعل العينات ذات بنية مسامية بحبيبات ذات حجم صغير، باستثناء بعض العينات والتي أظهرت حبيبات ذات حجم أكبر. كما يؤكد تحليل EDX على اندماج حبيبات التطعيم في المركبات، وأن توزيعها كان غير منتظم. بيّنت أيضاً هذه التحاليل أنه خلال عملية التطعيم تم استبدال ذرات Cu بالعناصر المذكورة سابقاً مع احتمالية استبدال ذرات Ba كذلك. أما قياسات قابلية التمغنط وقياسات المقاومة الكهربائية، فقد أظهرت انخفاضاً ملحوظاً في درجة حرارة الانتقال من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة الناقلية  $T_C^{on}$ ، وقد يكون هذا بسبب التغير في كثافة الحاملات أو بسبب نقص في كمية الأكسجين. تستثنى العينة المطعمة بنسبة 0.5% بالعنصر Ag لأنها أظهرت عكس ذلك. أكدت نتائج التحليل الطيفي Raman وجود الطور الرئيسي YBCO، مصحوباً بطورين ثانويين Y011 و Y211، مع اثبات اندماج حبيبات التطعيم في المركبات، ونقصان ثابت الشبكة c، وأكدت أيضاً هذه التحاليل عدم حدوث أي تحول من طور لآخر.

## Abstract

### **Study of physical properties of doped superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ceramics**

In order to study the effect of doping on the physical properties of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ceramic compound in which Cu was substituted by: Ni, Ag, Mn and Co. We have prepared our samples from carbonate BaCO<sub>3</sub>, oxides Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub> and CoO and AgNO<sub>3</sub>, by the solid state reaction method. The samples were then characterized by means of the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive (EDX) analysis, Raman spectroscopy, electrical resistivity and DC susceptibility measurements. The analysis of the XRD shows the presence of the orthorhombic major phase YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) and the secondary phases BaCuO<sub>2</sub> (Y011) and Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211). No phase transition occurred at the atomic concentration dopants  $0 \leq x \leq 4\%$ . The refinement by Winplotr and Dicvol04 programs shows that the cell parameters have been affected, due to the incorporation of the dopant into the cell. The SEM micrographs show that the incorporation of all the dopants induces in generally a thinner grain with a porous structure, except for some samples that have large grains. The EDX analysis confirms the incorporation of the dopants into the grains. This analysis reveals also that the distribution dopants in the samples is not homogenous. These analyses allow to suggest the possibility of substitution of Ag and Mn in barium sites and copper chain sites Cu(1). Measurements of DC magnetic susceptibility and electrical resistivity reveal a decrease in  $T_C^{on}$  as a function of the doping rate. This decrease is more probably due to the change in carrier density, CuO<sub>2</sub> plane disorder and overall oxygen content, for nickel and manganese. This is not the case for the silver doped sample with 0.5 at.% which has a greater  $T_C$  than the pure sample. The results of the Raman spectroscopy confirm the presence of the YBCO phase with the two secondary Y011 and Y211 phases. The incorporation of the dopant in the grains in the Cu (2) planar sites, and the contraction of the parameter c. The recorded five active modes confirm that the structure is orthorhombic for all the samples and the phase transition has not take place in the interval  $0 \leq x \leq 4\%$ .

**Key words:** HTCS, YBCO, Doping, XRD, SEM, Raman spectroscopy, Electrical resistivity, Magnetic Susceptibility.

## Résumé

Dans le but d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés physiques des céramiques supraconductrices, nous avons élaboré le composé  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  où M : Ni, Ag, Mn et Co, avec  $x = 0 - 4\%$ , à partir du carbonate  $\text{BaCO}_3$ , d'oxydes primaires ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{CoO}$ ) et de nitrates d'argent  $\text{AgNO}_3$ , par la méthode de la réaction à l'état solide. Les échantillons ont été ensuite caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la spectroscopie Raman, les mesures de la résistivité en fonction de la température et les mesures de susceptibilité DC.

Les analyses DRX montrent la présence de la phase orthorhombique majoritaire  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO), des phases secondaires  $\text{BaCuO}_2$  (Y011) et  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211). Aucune transition de phase n'a eu lieu pour des concentrations  $0 \leq x \leq 4\%$ . L'affinement des spectres par Winplotr et Dicvol04 montre que les paramètres de maille ont été affectés par l'incorporation du dopant dans la maille.

La micrographie MEB montre que l'introduction des différents dopants conduit en grande partie à la formation de grains plus fins avec une structure poreuse. L'analyse EDX confirme d'une part l'incorporation des dopants dans les grains avec une distribution non homogène et d'autre part, montre la possibilité de la substitution d'argent et du manganèse dans les sites de baryum et les sites de chaînes cuivre Cu(1).

Les mesures de la susceptibilité magnétique et de la résistivité électrique révèlent une décroissance de la  $T_c^{\text{on}}$  en fonction du taux de dopage à cause probablement du changement de la densité des porteurs, du désordre du plan  $\text{CuO}_2$  et de la teneur globale en oxygène. Par contre, dans le cas l'échantillon dopé 0.5% d'argent, la  $T_c$  est plus grande que celle de l'échantillon non dopé.

Les résultats de la spectroscopie Raman confirment la coexistence de la phase majoritaire YBCO et deux phases secondaires Y011 et Y211. L'incorporation du dopant dans la maille est localisée dans les sites Cu(2) plans et le paramètre c de la maille se contracte. La présence des cinq modes actifs montre que la structure est orthorhombique pour tous les échantillons et qu'il n'y a pas eu de transition de phase pour le dopage effectué  $0 \leq x \leq 4\%$ .

**Mots clefs :** SHTC, YBCO, Dopage, DRX, MEB, Spectroscopie Raman, Résistivité électrique, Susceptibilité magnétique,