

Etude de céramiques de

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

4.1 Synthèse par voie solide	103
4.1.1 Diffraction de rayons X	104
4.1.1.1 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la température	105
4.1.1.2 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du temps des calcinations	105
4.1.1.3 Influence du pastillage.....	106
4.1.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	107
4.1.3 Bilan de la voie solide.....	108
4.2 Synthèse par voie citrate modifiée.....	108
4.2.1 Diffraction de rayons X	110
4.2.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	111
4.2.3 Etude dilatométrique	112
4.3 Caractérisation des compositions dopées $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	114
4.3.1 Diffraction de rayons X	116
4.3.1.1 Influence du dopage en yttrium	116
4.3.1.2 Effet du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	119
4.3.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	121
4.3.3 Analyses EDS - WDS.....	122
4.3.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)	124
4.4 Mesures physiques.....	126
4.4.1 Mesures d'aimantation.....	127
4.4.1.1 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$..	127
4.4.1.2 Effet de la substitution du zinc sur site cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	128
4.4.2 Mesures de résistivité	130
4.4.2.1 Rappels.....	130
4.4.2.2 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$...	132
4.4.2.3 Localisation des états par le dopage	137
4.4.2.4 Effet de la substitution du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	141
4.4.2.5 Influence de la nature du dopant sur site calcium dans les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	149
4.5 Conclusion	152

4. Etude de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Introduction

Après s'être intéressé au diagramme de phase (T, dopage) de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ par une étude de conductivité optique d'un échantillon sous-dopé et de l'échantillon optimalement dopé; nous nous proposons maintenant d'analyser le diagramme de phase d'un autre cuprate : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ (Bi-2212). Pour faire varier le taux de porteurs, nous allons substituer des cations Y^{3+} sur les sites Ca^{2+} : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ou Bi[Y]-2212. Comme nous le montrerons, l'étude de ces composés est plus délicate car le dopage est plus difficile à contrôler que pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. L'effet de la substitution du zinc sur le site du cuivre dans les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ sera également abordé.

Pour comparer les résultats entre LSCO et Bi[Y]-2212, nous nous proposons de synthétiser des monocristaux. Pour la croissance cristalline, il est important de travailler avec des céramiques fortement homogènes. Ainsi dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse et la caractérisation de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Pour cela, dans un premier temps, nous comparerons deux voies de synthèse : la voie solide et la voie citrate modifiée. La qualité et l'homogénéité des échantillons sont des paramètres primordiaux pour les études physiques. Des caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à des analyses EDS et WDS ont été effectuées afin de s'assurer de l'homogénéité et de la stœchiométrie des poudres. La concentration en oxygène a été contrôlée par le biais d'analyses thermogravimétriques (ATG) et le comportement au frittage des poudres par des mesures dilatométriques.

Dans un deuxième temps, les propriétés physiques des céramiques seront étudiées à travers des mesures d'aimantation et des mesures de résistivité. Les données des mesures de résistivité seront approfondies afin d'analyser les propriétés de transport de ces céramiques.

4.1. Synthèse par voie solide

La voie solide est la voie la plus habituelle pour synthétiser des poudres de cuprates à base de bismuth. Les toutes premières poudres de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [Chu1988; Maeda1988] sont issues de cette voie de synthèse.

Elle consiste à mélanger des précurseurs sous forme de poudres d'oxydes et de carbonates : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 et CuO . De nombreuses possibilités sont ensuite envisageables. Elles ont toutes en commun, une première calcination qui élimine les carbonates et préforme les phases voulues. Le temps et la température de cette calcination sont très variables selon les publications, généralement entre 700° et 800°C et de 12 à 24 heures. Ensuite, la poudre calcinée est broyée, et est parfois pastillée. La poudre ou la pastille est de nouveau calcinée, avec un temps et une température de recuit qui varient également en fonction des auteurs. En général, une durée de 24 heures avec une température légèrement inférieure à la fusion ($T_f \cong 880$ °C) sont utilisées comme paramètres de calcination.

Un protocole rigoureux d'élaboration a été proposé par Garnier et par Majewski [Garnier1999; Majewski1997]. C'est celui que nous suivrons pour nos synthèses voie solide. La première étape consiste à mélanger les poudres précurseurs. Afin d'obtenir une meilleure réactivité, les poudres sont mélangées dans un turbulac avec des billes de zircon

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

et de l'isopropanol durant 12 heures à 120 tours par minute. La suspension résultante est ensuite séchée sous une hotte. Afin de s'assurer de l'évaporation totale de l'alcool et la décomposition des carbonates, une première calcination est effectuée à 700 °C pendant 24 h. La poudre est ensuite calcinée une deuxième fois à 860 °C pendant 12 h avec un broyage intermédiaire dans un mortier en agate. Une troisième calcination est effectuée à l'état de poudre ou sous forme de pastille toujours à 860°C pendant 12 heures. Toutes les calcinations sont faites sous air.

Les poudres utilisées sont : Bi_2O_3 (Aldrich© 99,99 %); SrCO_3 (Aldrich© 99,99%); CaCO_3 (Chempur© 99,99%), Y_2O_3 (Chempur© 99,99%), CuO (Aldrich© 99,99%) et ZnO (Chempur© 99,99%).

4.1.1. Diffraction de rayons X

Sur la figure 4.1 sont reproduits les diagrammes de rayons X des poudres obtenus après chaque étape du protocole cité ci-dessus.

Après la première calcination à 700°C, la poudre correspond à la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201 fiches JCPD-ICDD © No 41-1057; 46-0541; 46-0499; 46-0041; 45-315; 45-1057) symbolisée par « ○ ».

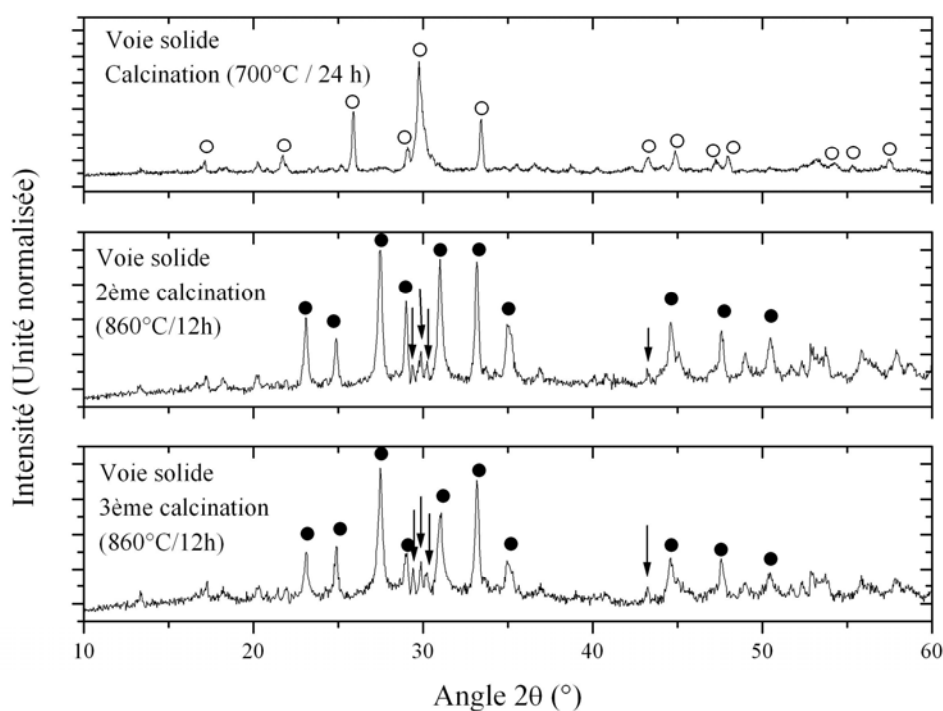


Figure 4.1 : Diagrammes RX obtenus après chaque calcination sur la poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie solide. A 700°C, la poudre est essentiellement composée de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{6+\delta}$ (symbole ○). A 860°C, les phases en présence sont $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (symbole ●) et des phase Bi-Sr-Ca-O (indiquées par les flèches).

Le diagramme RX de la poudre résultante des trois calcinations montre que cette poudre est principalement composée de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (symbole « ● » sur le graphe et fiches JCPD-ICDD © No 40-0378; 41-0317; 46-0545; 46-0781; 79-2183). Cependant, quatre pics situés à environ $2\theta \sim 29,3^\circ$; $29,8^\circ$; 30° et 43° indiqués par les flèches restent non indexés dans la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ces pics correspondent à des phases dépourvues de cuivre

correspondant à $\text{CaSr}_3\text{Bi}_2\text{O}_{89}$; $\text{Ca}_{10,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$ et $\text{Sr}_{8,5}\text{Bi}_6\text{Ca}_{2,5}\text{O}_{22}$ (fiches JCPD- ICDD © 49-0864 ; 48-0218 et 50-1731). Pour plus de clarté, nous appellerons ces phases Bi-Sr-Ca-O.

La figure 4.1 montre que la poudre obtenue en finalité n'est pas monophasée. Afin d'améliorer la pureté de l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température et du temps des calcinations sur poudre.

4.1.1.1 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la température

Pour suivre l'évolution de la composition des poudres en fonction de la température, les poudres ont été calcinées 4 fois : (i) $700^\circ\text{C} / 24 \text{ h}$, (ii) $750^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$, (iii) $800^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$ et (iv) $860^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$. Entre chaque calcination, les poudres sont broyées et analysées aux rayons X.

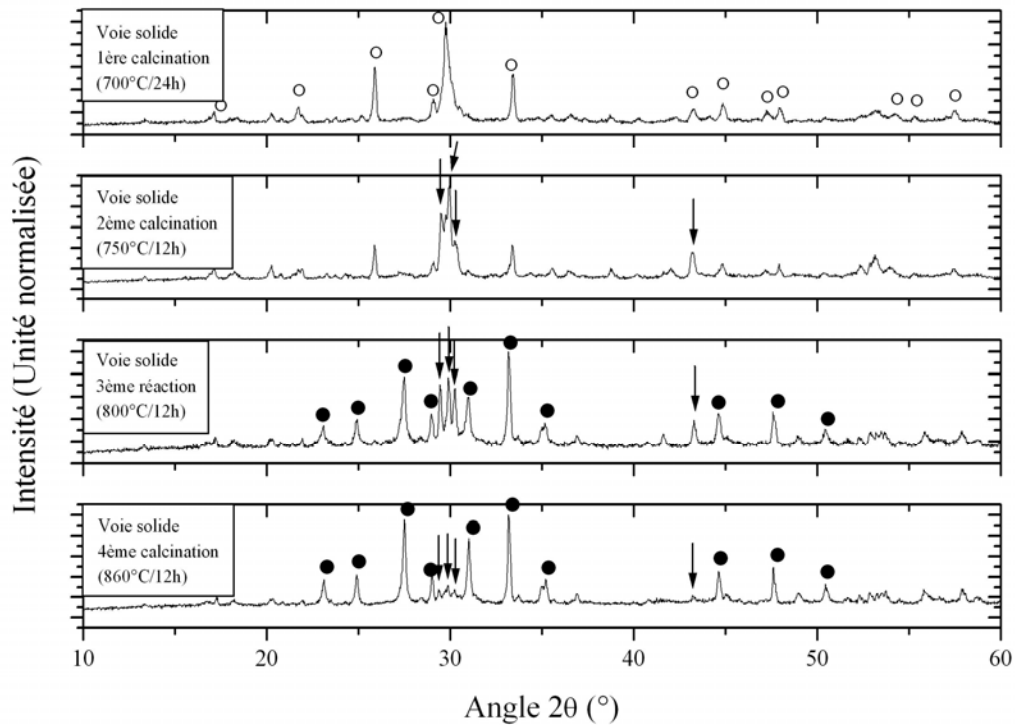


Figure 4.2 : Diagrammes RX obtenus après des calcinations successives à 700°C , 750°C , 800°C et 860°C avec broyage intermédiaire. Les différents symboles correspondent aux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (○); $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (●) et Bi-Sr-Ca-O (flèches).

L'évolution des phases de la poudre est présentée sur la figure 4.2. A 700°C , on retrouve la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. A 750°C , les phases Bi-Sr-Ca-O commencent à apparaître. A 800°C , la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ côtoie les phases Bi-Sr-Ca-O. Et à 860°C , on retrouve le même diagramme que celui-ci présenté dans la figure 4.1 avec une phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ majoritaire en présence des phases dépourvues de cuivre.

4.1.1.2 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du temps des calcinations

Pour éliminer les phases indésirables dépourvues de cuivre Bi-Sr-Ca-O présentées dans les deux figures précédentes, nous avons décidé d'augmenter le temps des calcinations. Si la diffusion des éléments est longue, un temps de calcination plus long devrait permettre d'obtenir une poudre de meilleure qualité. Voilà pourquoi, après la dernière calcination à 860°C pendant 12 heures, nous avons décidé de réitérer deux

calcinations à 860°C, pendant 50 et 100 heures respectivement. Entre les calcinations, un broyage est effectué. Sur la figure 4.3 sont représentées les diagrammes RX des poudres obtenus après chaque calcination.

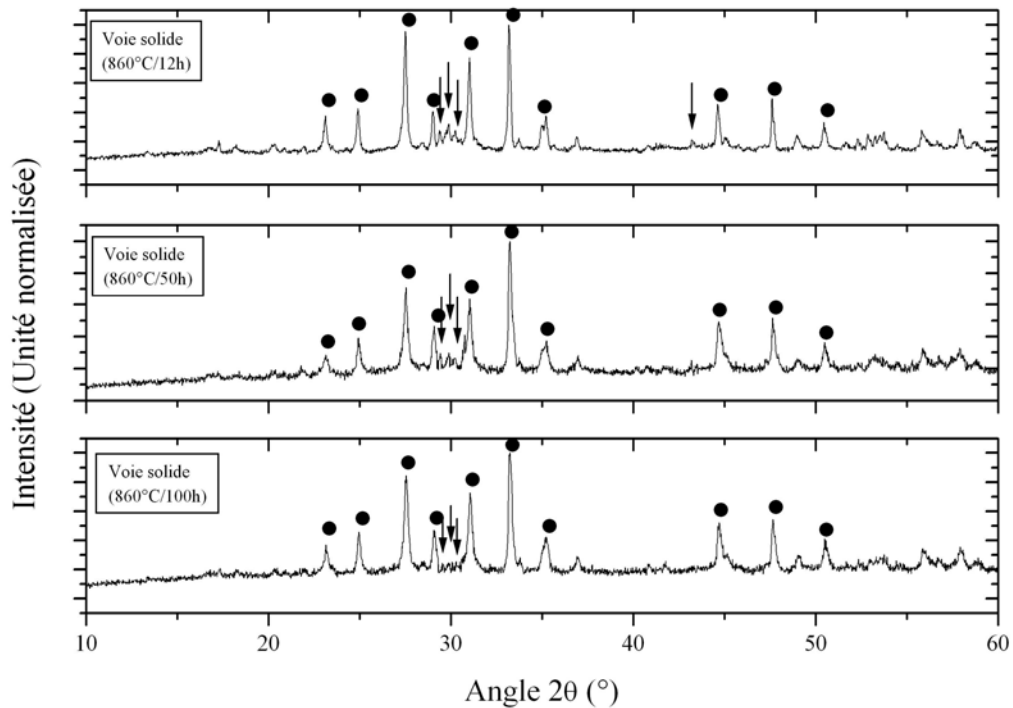


Figure 4.3 : Diagrammes RX obtenus après des calcinations successives de 12h, 50 et 100 h à 860°C avec broyage intermédiaire. Les différents symboles correspondent aux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (○); $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (●) et Bi-Sr-Ca-O (flèches).

On s'aperçoit que l'intensité des pics des phases Bi-Sr-Ca-O diminuent au fur et à mesure du temps de calcination. Au regard de la figure 4.3, nous en déduisons que, pour la voie solide, un temps de calcination de plus de 100 h est nécessaire pour élaborer une poudre avec une phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ quasi-pure.

4.1.1.3 Influence du pastillage

Pour améliorer la diffusion des éléments pendant les calcinations, et ainsi augmenter la vitesse de formation de la phase désirée, les poudres peuvent être calcinées à l'état de pastille.

Pour étudier l'influence du pastillage sur la formation de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, une partie de la poudre a été uniaxialement compactée à 100 MPa dans une pastilleuse, puis pressée une seconde fois à 300 MPa dans une presse isostatique pour assurer un contact maximal des grains. Cette poudre a préalablement été calcinée deux fois suivant le traitement classique : 1) 700°C pendant 24 heures et 2) 860°C pendant 12 heures. La pastille est calcinée dans un four à 860°C pendant 12 heures, c'est à dire dans les mêmes conditions que la dernière calcination sur poudre.

La figure 4.4 compare les diagrammes RX des poudres broyées obtenus après la troisième calcination à l'état de poudre et à l'état de pastille.

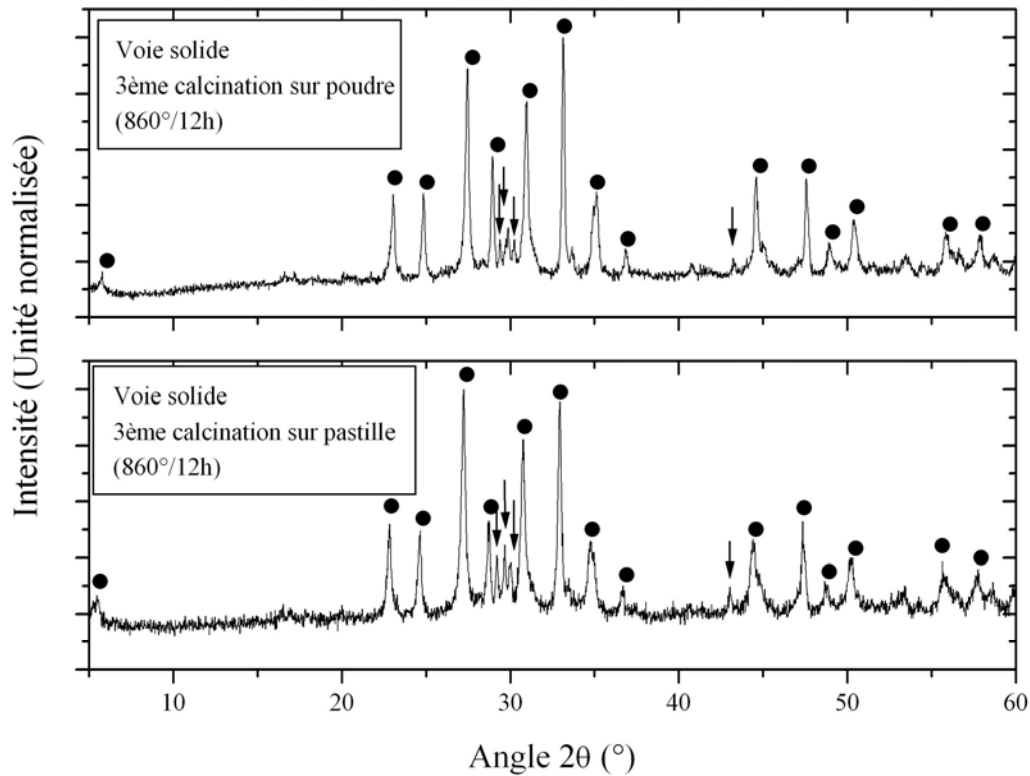


Figure 4.4 : Diagrammes RX obtenus après une troisième calcination sur poudre et sur pastille à 860°C pendant 12 heures. Les différents symboles correspondent aux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (●) et Bi-Sr-Ca-O (flèches).

Aucune différence notable n'est observée et les phases dépourvues de cuivre demeurent présentes. Si il y a une meilleure diffusion des éléments pendant la calcination dans les pastilles, celle-ci n'empêche pas cependant, la formation des phases Bi-Sr-Ca-O. On en déduit que ces phases se forment facilement et sont stables.

4.1.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

L'analyse MEB a été effectuée à la fois en électrons secondaires (SE) et en électrons rétro-diffusés (BSE).

La poudre analysée a été calcinée trois fois (700°C/24 h ; 860 °C/12 h et 860°C/ 12h) avec des broyages intermédiaires.

La figure 4.5 présente un exemple type de microstructure de poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie solide. La poudre est essentiellement composée de grains plats (plaquettes) avec une distribution de taille allant du sub-micron à 5 microns. Cet aspect bidimensionnel des grains est bien connu des poudres à base de bismuth [Garnier1999; Mitchell1995]. Les flèches blanches indiquent des grains dont le contraste varie lors des vues en électrons rétrodiffusés. Ces grains pourraient correspondre aux phases secondaires dépourvues de cuivre mises en évidence lors de l'étude RX mais peuvent également être associées à des anomalies de croissance de grains. Leur taille sub-micronique ne permet pas une analyse de composition EDS.

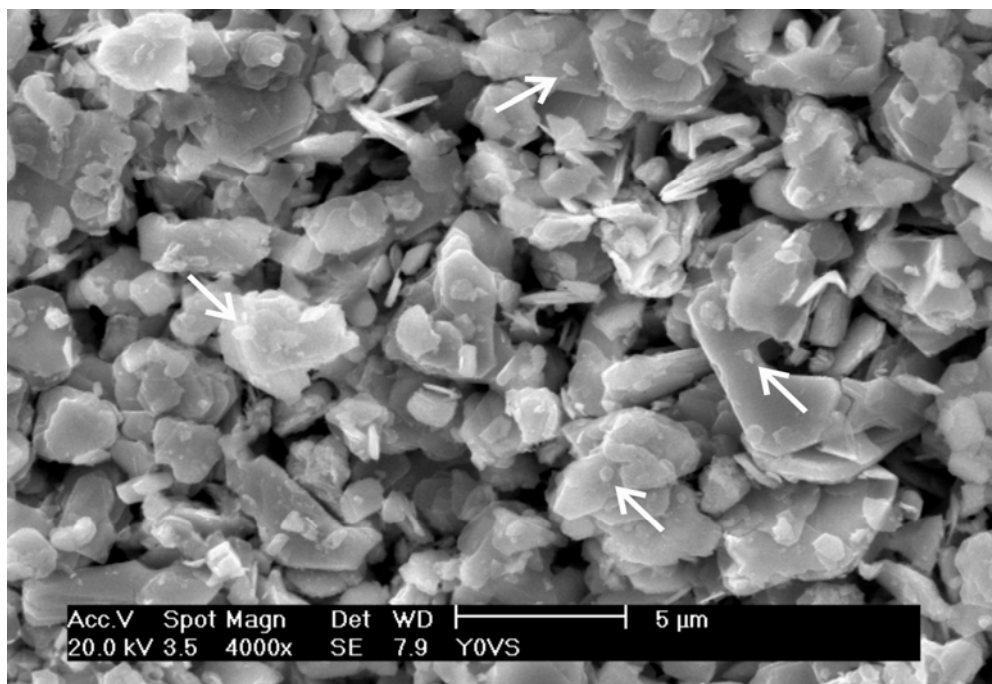


Figure 4.5 : Micrographie MEB (SE) caractéristique de poudre $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ synthétisée par voie solide. Les flèches blanches indiquent des grains sub-microniques.

4.1.3 Bilan de la voie solide

Les deux types d'analyses de structure qui ont été effectuées sur ces échantillons, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage mettent en évidence des hétérogénéités de composition et de microstructure des poudres élaborées par voie solide. La difficulté à éliminer les phases secondaires à partir de cette voie de synthèse a également été mise en évidence par d'autres auteurs [Mimouni2002]. Nous avons montré qu'il se forme facilement des phases stables dépourvues de cuivre. Cela pourrait indiquer que la diffusion de l'élément cuivre lors des calcinations est plus difficile que celle des autres éléments lors de la formation de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Dans le cadre de cette thèse où l'on se propose d'analyser différents concepts physiques du diagramme de phase (T, dopage) des cuprates, on se doit de mesurer des échantillons « propres » afin d'être affirmatif dans nos propositions. Puisque par voie solide, nous obtenons difficilement des poudres homogènes, nous nous sommes dirigés vers une autre voie d'élaboration : la voie citrate modifiée.

4.2 Synthèse par voie citrate modifiée

La synthèse par voie citrate modifiée consiste à obtenir des poudres par calcination d'un gel. Ce dernier est obtenu par une polymérisation tridimensionnelle d'une solution où sont mélangés les différents cations dans les proportions stœchiométriques souhaitées. L'intérêt de cette technique réside dans le piégeage homogène des cations mis en solution dans l'intégralité du volume du gel. Ainsi lors des calcinations, la diffusion des éléments est facilitée et conduit plus rapidement à la formation de la phase.

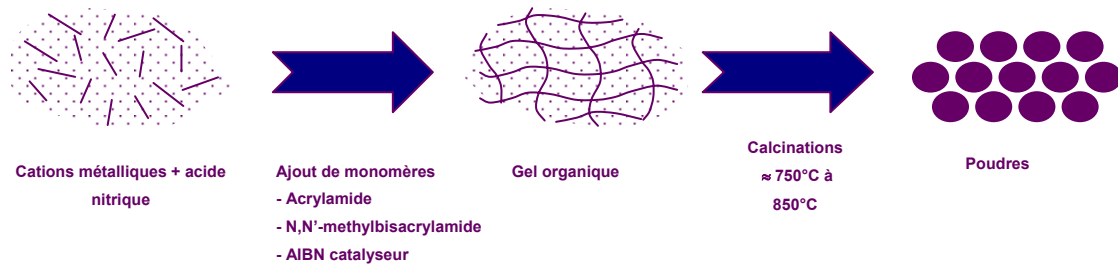


Figure 4.6 : Représentation schématique des différentes étapes de la voie citrate modifiée.

Ce procédé, mis au point par André Douy est applicable à de nombreux oxydes [Douy2001]. Les travaux effectués au laboratoire ont permis d'optimiser le nombre, les durées et les températures des calcinations pour la synthèse de céramiques de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$.

Des solutions de nitrates $Bi(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ sont préparées à partir de la dissolution des oxydes ou carbonates suivants : Bi_2O_3 (99.9 %, Prolabo), $SrCO_3$ (99 %, Chempur), $CaCO_3$ (99 %, Chempur) et $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (99 %, Merck). Ces solutions précurseurs sont ensuite mélangées selon la stœchiométrie : $[Bi]:[Sr]:[Ca]:[Cu] = 2:2:1:2$. Du citrate d'ammonium est rajouté pour complexer tous les cations. Le gel organique tridimensionnel est produit en rajoutant de l'acrylamide $CH_2=CHCONH_2$ (> 99 %, Merck) et du N,N'-méthylenediacrylamide $CH_2=CHCONHCH_2NHCOCH=CH_2$ (> 98 %, Merck). La polymérisation est amorcée par de l'AIBN α, α' -azoisobutyronitrile (>98 %, Merck) et se produit quasi-instantanément. Le gel obtenu est calciné à $400^\circ C$ pendant 2 heures et $700^\circ C$ pendant 8 heures pour éliminer les éléments organiques (azote et carbone). La première étape de deux heures à $400^\circ C$ a pour but d'évaporer l'important volume d'eau présent dans le gel. Après un broyage, la poudre est calcinée une deuxième fois pendant 12 heures à $860^\circ C$. Ensuite, elle est de nouveau broyée et pastillée à 100MPa. La troisième et dernière calcination s'effectue sur cette pastille à $860^\circ C$ pendant 12 heures. La pastille broyée constitue la poudre de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ élaborée par voie citrate modifiée.

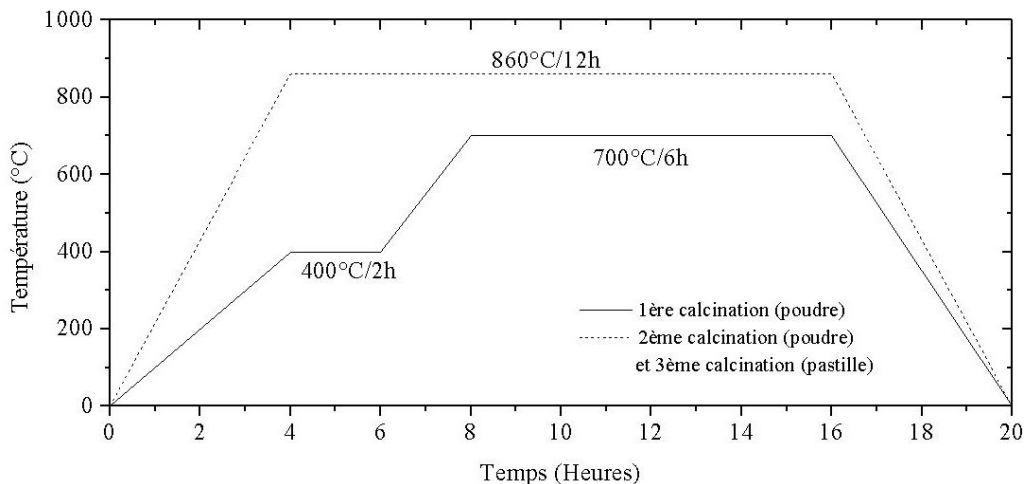


Figure 4.7 : Trois cycles de calcination de la synthèse par voie citrate modifiée.

Dans la suite, comme nous l'avons fait pour la poudre élaborée par voie solide, nous allons étudier sa structure et sa morphologie par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Nous nous efforcerons, à chaque point de l'étude, de comparer avec les résultats obtenus sur poudre synthétisée par voie solide.

4.2.1. Diffraction de rayons X

La figure 4.8 présente les diagrammes RX des poudres obtenus à la fin de chaque calcination présentée dans la figure 4.7.

A 700°C , la poudre se présente comme un mélange de phases de SrO “■” ; CuO “◇” et principalement de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ”○”. L’indexation a été établie à partir des fiches JCPD-ICDD © No 41-1057; 46-0541; 46-0499; 46-0041; 45-315; 45-1057 pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$; JCPD-ICDD © No 06-0520 pour SrO et JCPD-ICDD © No 65-2309 pour CuO.

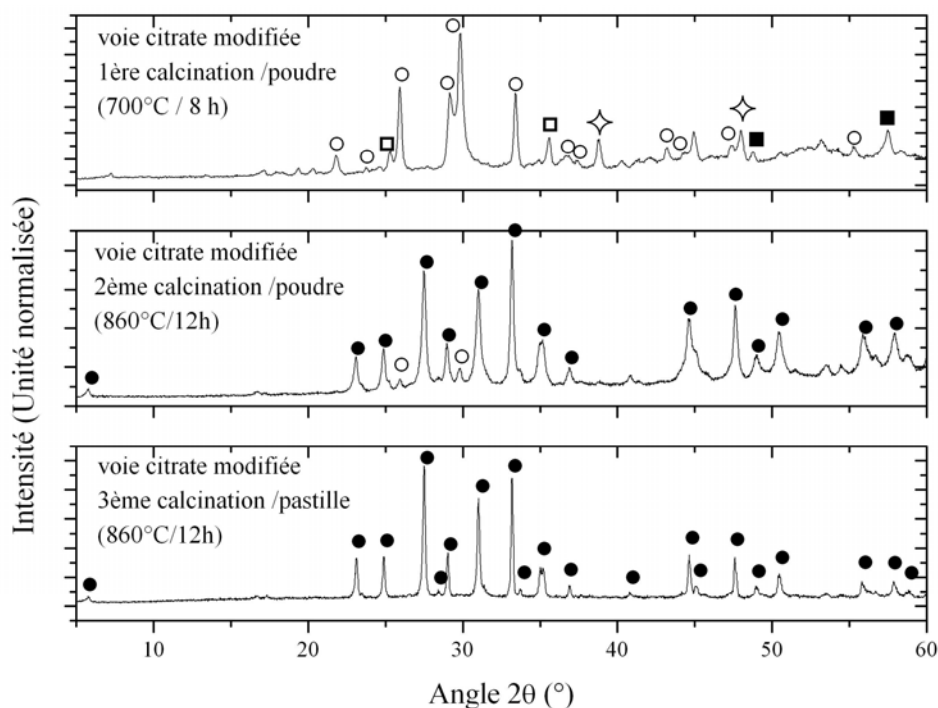


Figure 4.8 : Diagrammes RX obtenus après chaque calcination sur la poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie citrate modifiée. A 700°C , la poudre est essentiellement composée de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (symbole ○) mais les phases SrO (symbole ■) et CuO (symbole ◇) sont également identifiables. A 860°C , la phase majoritaire est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (symbole ●).

Le diagramme RX de poudre obtenu après la deuxième calcination met en évidence deux phases : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. Les oxydes présents à la fin de la première calcination ont réagi pour former la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ dans un premier temps et à plus haute température $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Une troisième calcination à 860° pendant 12 heures permet d’obtenir une poudre où l’ensemble des pics obtenus est indexé par la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Pour comparer la cristallinité des deux poudres, les largeurs à mi-hauteur des pics $2\theta \sim 25,7^\circ$ (115) sont présentées à la figure 4.9. La largeur à mi-hauteur est environ deux fois moins grande pour la poudre issue de la voie citrate modifiée ce qui montre probablement une meilleure qualité cristalline de cette poudre, ainsi qu’une taille de grain moindre.

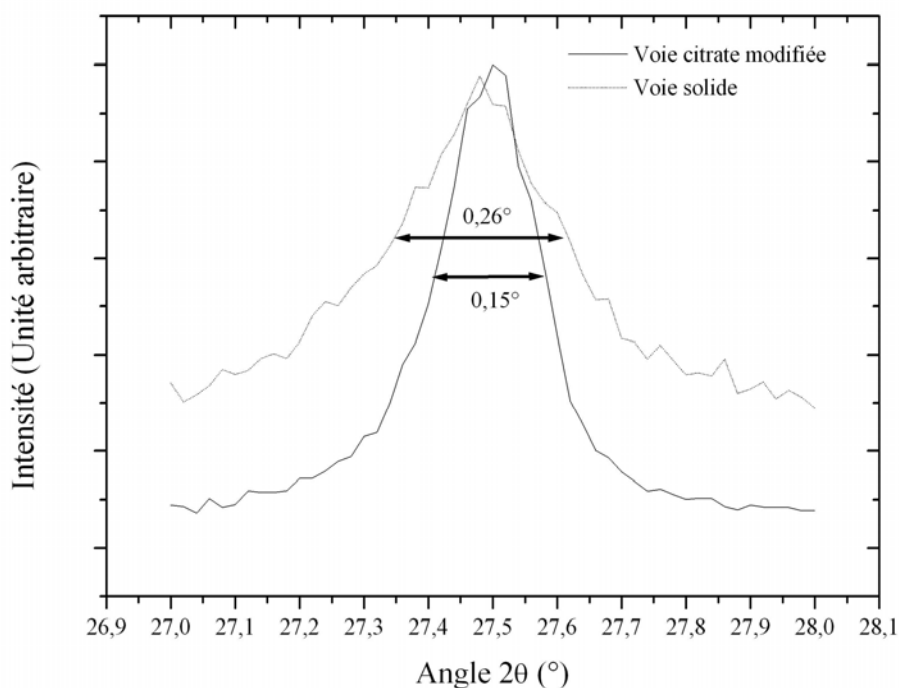


Figure 4.9 : Largeur des pics 20~27,5°(115) à mi-hauteur (FWHM full width at half maximum) observés sur les diagrammes RX des poudres élaborées par voie solide et citrate modifiée.

4.2.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Une micrographie caractéristique de la poudre synthétisée par voie citrate modifiée est présentée à la figure 4.10.

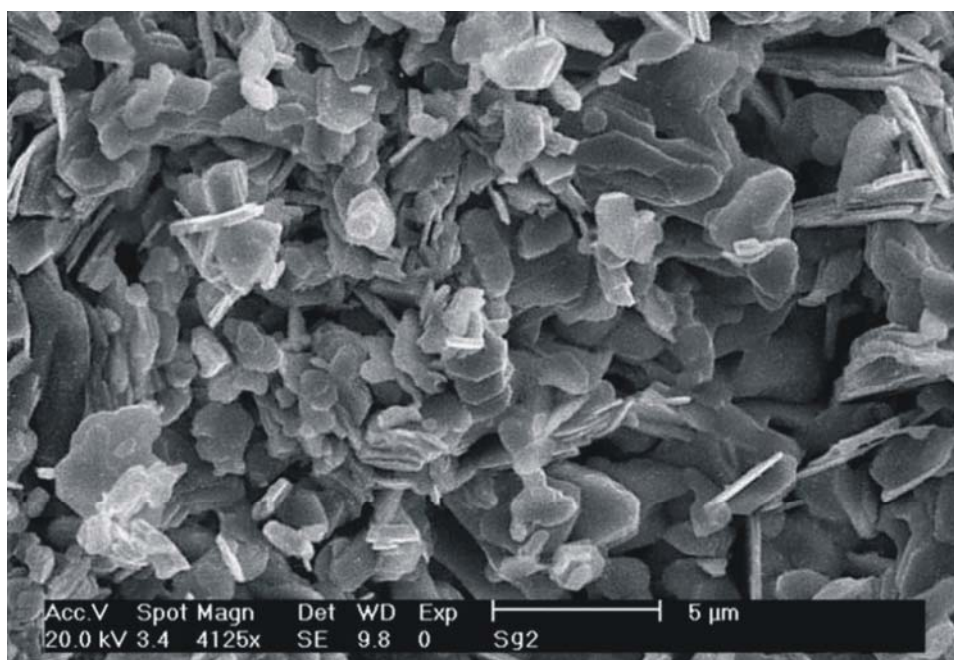


Figure 4.10 : Micrographie MEB (SE) caractéristique de poudre $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ synthétisée par voie citrate modifiée.

On retrouve des grains bi-dimensionnels avec une taille moyenne comprise entre 1 et 5 microns. L'aspect des grains est plus régulier et homogène que celui observé sur la poudre issue de la voie solide. Ces études microstructurales confirment la meilleure homogénéité de cette poudre synthétisée à partir du procédé citrate modifié avec un temps de synthèse notablement réduit.

4.2.3 Etude dilatométrique

Pour des mesures physiques fiables et exploitables facilement, le matériau doit être dense. De plus, la croissance cristalline dans un four à image exige des barreaux d'alimentation faiblement poreux (Cf. chapitre 5).

Il est connu que les matériaux à base de bismuth sont difficiles à densifier et des techniques sophistiquées telles que des mises en forme de frittage-forgeage sont généralement utilisées [Garnier1999].

Dans cette étude, nous avons étudié le comportement au frittage via une étude dilatométrique. La dilatométrie consiste à suivre la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température (et/ou du temps) au cours d'un cycle thermique. Pour cela, l'échantillon est asservi à une canne dont on mesure le déplacement. Ce déplacement est proportionnel à la variation de longueur de l'échantillon, et traduit le retrait au frittage.

L'échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 5 mm et de longueur 7 mm (ce qui correspond à 500 mg de poudre) et mis en forme par un pressage isostatique à 350 MPa, c'est à dire dans les mêmes conditions que la préparation des pastilles.

La figure 4.11 présente les courbes dilatométriques obtenues à partir de nos deux poudres pendant une montée de 5 heures à 870°C, un plateau de 2 heures et un refroidissement en 5 heures. La température de 870°C a été choisie car elle correspond à une température élevée tout en restant inférieure à la température de fusion ($T_f \sim 880^\circ\text{C}$).

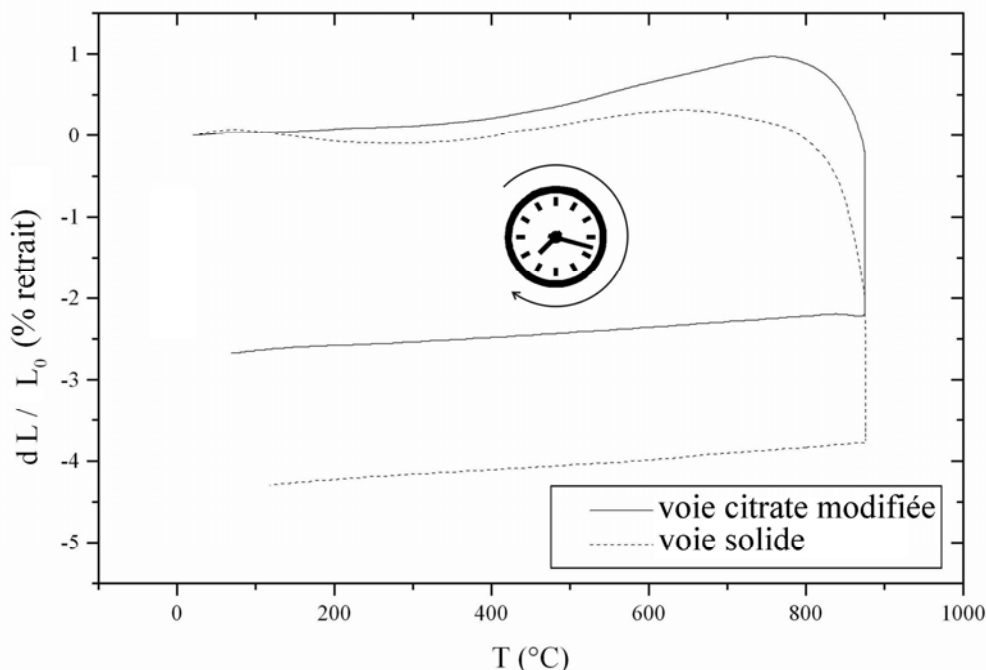


Figure 4.11 : Courbes dilatométriques de deux échantillons issus de la voie solide et la voie sol-gel. Le cycle suivi est : montée 5 heures, plateau 2 heures à 870°C et descente 5 heures.

Entre 350 et 800°C pour l'échantillon voie citrate modifiée ou approximativement 700°C pour l'échantillon voie solide, on observe une augmentation de la longueur de l'échantillon. Cela correspond à la rétrodensification des grains. Ce phénomène est régulièrement observé dans les grains bi-dimensionnels à base de bismuth où la dilation entraîne une augmentation du volume de l'échantillon. A partir de 800°C, le frittage apparaît : la diffusion atomique entre les grains se met en place et l'échantillon diminue en taille.

Le pourcentage de retrait final vaut, avec un plateau à 870°C pendant 5 heures, 2,5 % pour l'échantillon voie citrate et 4 % pour l'échantillon voie solide. Ces valeurs sont très faibles et montrent la difficulté de frittage de ces composés au bismuth. Le fait que le pourcentage de retrait soit légèrement plus important pour la poudre élaborée par voie solide que celle élaborée par voie liquide peut s'expliquer par la présence des hétérogénéités observées sur les diagrammes RX et les micrographies MEB. La présence des petits grains ou phases secondaires peut aider à une meilleure diffusion atomique et à une meilleure densification.

- Influence du temps et de la température de frittage

Les courbes que nous présentons sur la figure 4.11 ont été mesurées avec un temps de frittage de 2 heures et une température de 870°C. Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres temps et température de frittage. La figure 4.12 (a) présente les courbes dilatométriques obtenues à 870°C avec trois temps de frittage (2h, 12h et 100h). La figure 4.12(b) présente les courbes dilatométriques obtenues à 860°C, 870°C et 880°C avec un temps de frittage de 2 h.

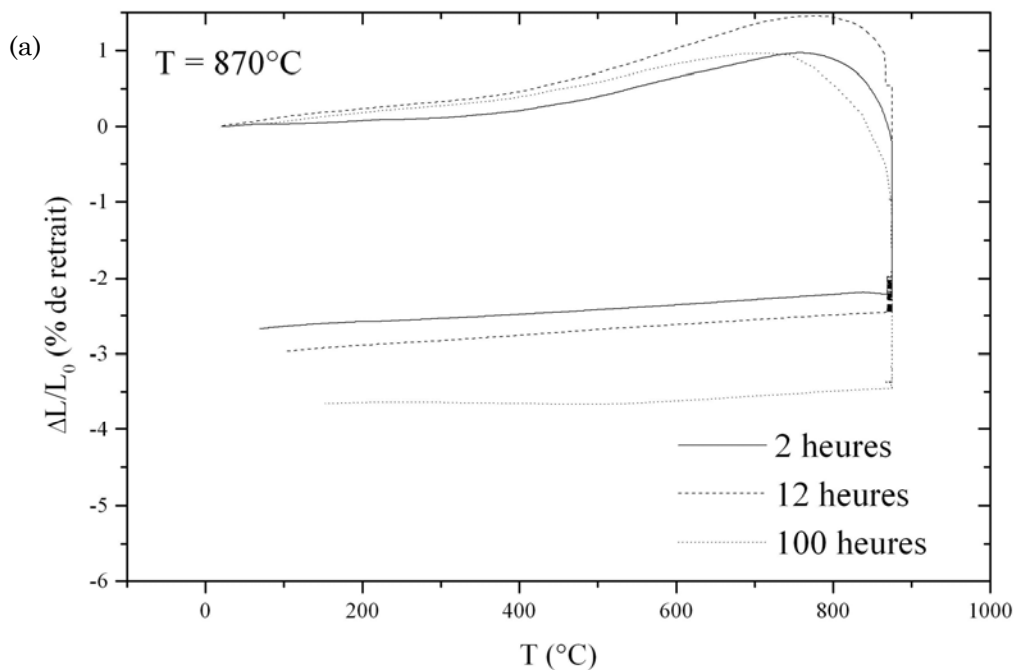


Figure 4.12 (a) : Evolution du pourcentage de retrait en fonction du temps de frittage.

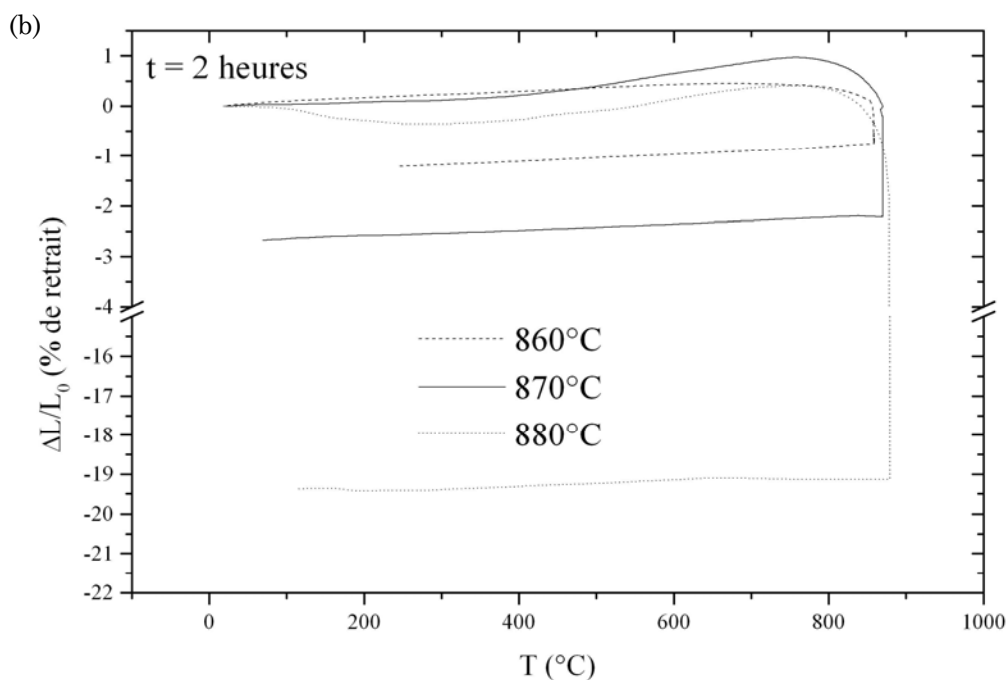


Figure 4.12 (b) : Evolution du pourcentage de retrait en fonction de la température de frittage.

En fonction du temps de frittage passant de 2h à 100 h de palier (figure 4.12(a)), on observe une légère augmentation du pourcentage de retrait final de 1 %. Cette très faible valeur traduit bien la difficulté de fritter ces composés à base de bismuth.

La figure 4.12(b) montre également une légère augmentation du retrait de 1 % entre 860°C et 870°C. A 880°C, un retrait de 20 % est obtenu. Mais le diagramme RX obtenu sur cette poudre après ce traitement montre que celle-ci s'est décomposée. La température de composition péritectique a été atteinte.

- Influence du dopage sur le frittage

Dans le prochain paragraphe qui s'intéressera à l'influence du dopage sur la structure des poudres, nous montrerons que l'insertion d'yttrium dans la structure entraîne une diminution de la taille des grains. En partant de cette constatation, nous nous attendions à une meilleure diffusion atomique durant le frittage que celle de la composition non dopée. Mais les retraits au frittage de l'ensemble de ces compositions sont comparables. Par conséquent, le dopage n'améliore pas le comportement au frittage et, dans l'ensemble, les composés au bismuth sont difficiles à densifier.

4.3 Caractérisation des compositions dopées

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons étudié la structure et la microstructure du composé non-dopé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur poudre. Deux voies d'élaboration ont été comparées, la voie solide et la voie citrate modifiée. Il en ressort que les poudres élaborées par voie citrate modifiée sont plus homogènes d'un point de vue

crystallographique et structural. C'est donc à partir de cette voie de synthèse que seront élaborées les compositions dopées. Le protocole suivi sera celui présenté dans le paragraphe 4.2. La seule différence sera au niveau du mélange initial des solutions où l'on rajoutera des solutions de nitrates $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans les proportions stœchiométriques voulues.

Comme nous l'avons expliqué dans le deuxième chapitre, l'introduction continue d'yttrium en substitution sur site calcium dans le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ entraîne une diminution des porteurs. Autrement dit, plus la concentration en yttrium est grande, plus le composé est sous-dopé. Voilà pourquoi dans la littérature, l'évolution de la température de transition supraconductrice de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est représentée en partant des concentrations les plus élevées en yttrium comme le montre la figure 4.13.

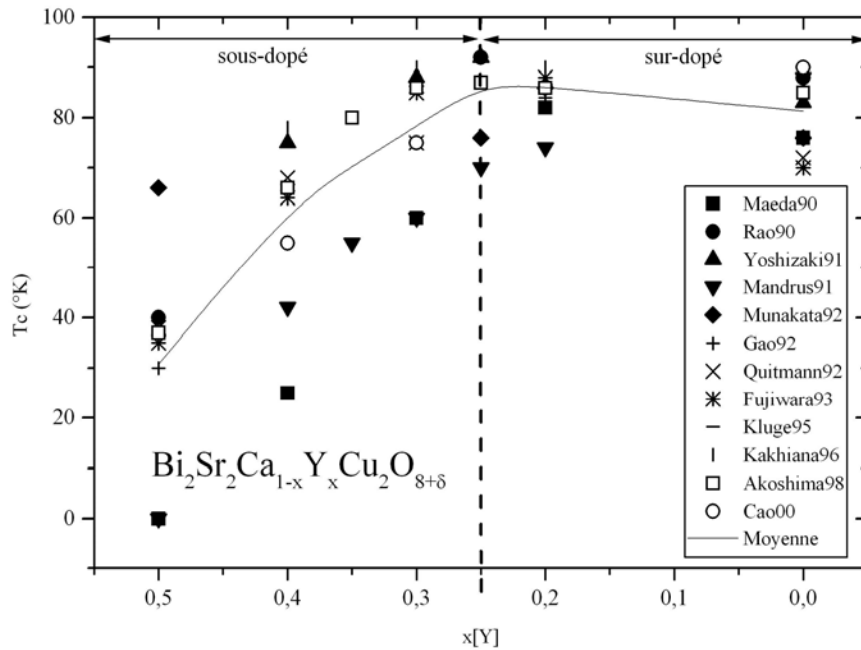


Figure 4.13 : Evolution de la température critique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium sur des échantillons polycristallins.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à quatre compositions dopées à l'yttrium, trois proches de l'optimum ($[x] = 0,125$) et une en limite de phase supraconductrice :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,25$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Y}_{0,35}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,35$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,60}\text{Y}_{0,40}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,40$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,50$).

Au niveau des échantillons substitués en zinc, nous avons synthétisé :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,25$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,33$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,64}\text{Y}_{0,36}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,36$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,60}\text{Y}_{0,40}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,40$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Y}_{0,45}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,45$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Le choix de cette concentration en zinc ($y \approx 0,06$) se justifie par rapport aux travaux d'Akoshima et al. [Akoshima1998] où ils observent une chute de la température critique, comme le montre la figure 4.14.

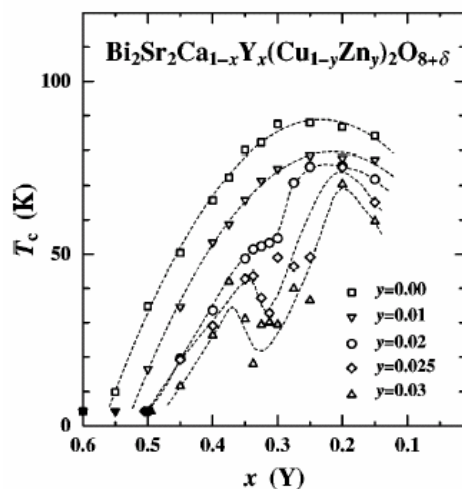


Figure 4.14 : Evolution de la température critique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. La dépression anormale observée à la composition $x \sim 0,3$ et $y \sim 0,03$ est attribuée à la présence de stripes statiques [Akoshima1998].

Pour compléter nos résultats sur l'effet du zinc ; deux autres échantillons ont été élaborés de composition :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$; $y[\text{Zn}] = 0,08$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$; $y[\text{Zn}] = 0,10$).

4.3.1 Diffraction de rayons X

4.3.1.1 Influence du dopage en yttrium

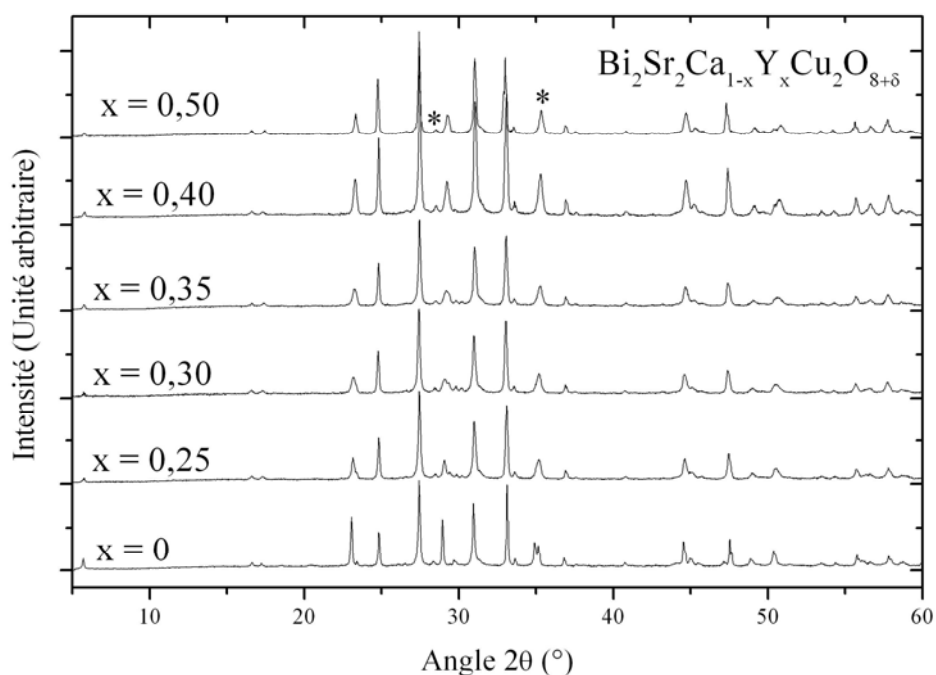


Figure 4.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les étoiles indiquent deux pics de modulation.

La figure 4.15 présente les diagrammes RX obtenus sur les poudres $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ non substitués en zinc. Ils montrent que les poudres sont monophasées et que l'yttrium s'insère correctement dans la structure.

A partir de ces diagrammes RX, les paramètres de maille ont été déterminés. Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la structure des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est relativement très complexe avec une structure modulée. Les diagrammes RX correspondants présentent deux types de réflexion : des réflexions principales qui correspondent aux pics de fortes intensités et des réflexions satellites d'intensité nettement plus faible traduisant le caractère de la modulation. Par conséquent, les paramètres de maille ont été déterminés à partir du logiciel Jana 2000¹ de Petricek Vavlav qui prend en considération les modulations.

En accord avec d'autres travaux [Grebille2001; Petricek1990], nous avons indexés les pics en introduisant le vecteur de modulation suivant : $q^* = \beta b^* + c^*$ où $\beta \sim 0,21$ et le groupe d'espace orthorhombique $Bbmb$ ($0 \leq \beta < 1$). Les paramètres de maille calculés sont présentés dans la figure 4.16.

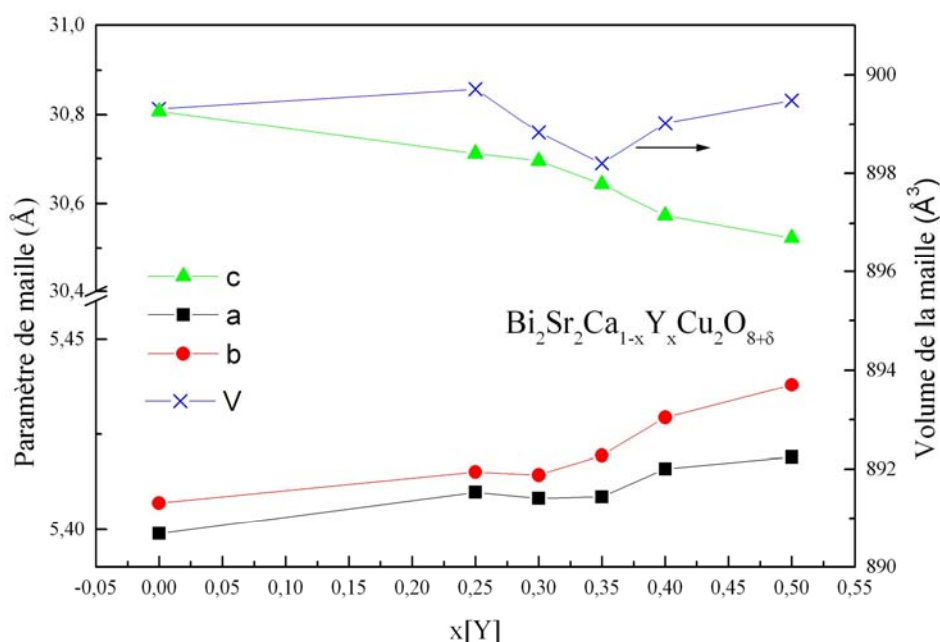


Figure 4.16 : Evolution du volume et des paramètres de maille pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium.

Le volume de la maille évolue peu en fonction du dopage, nous remarquons seulement qu'il y a une légère diminution pour une concentration d'yttrium compris entre 0,25 et 0,35.

Lorsque le dopage augmente, le paramètre **c** diminue. Cela est à relier au rayon ionique de l'yttrium $r(\text{Y}) \sim 1,04 \text{ \AA}$ inférieur à celui du calcium $r(\text{Ca}) \sim 1,14 \text{ \AA}$ [Shannon1976].

Au contraire, pour les paramètres **a** et **b**, on observe une légère augmentation. L'explication de cette augmentation est plus subtile. Le dopage à l'yttrium conduit à une diminution régulière du taux des porteurs p dans les plans conducteurs (**ab**). Or Inoue et al. [Inoue1989; Kendziora1992] ont montré que la longueur de liaison Cu^{2+}

¹ Disponible à la page Internet : <http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/jana.html>.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

$p - O$ était inférieure à $\text{Cu}^{2+} - O$. En augmentant la concentration en yttrium, on augmente le nombre de cations Cu^{2+} ce qui se traduit par une augmentation des paramètres **a** et **b**.

La figure 4.17 (a) présente la largeur à mi-hauteur des pics (00l) et (11l) en fonction de la concentration en yttrium. On n'observe pas d'évolution dans les directions (11l) (symboles vides) alors que les directions (00l) (symboles pleins) présentent des largeurs à mi-hauteur plus grandes pour les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $0,4$. Ce résultat montre qu'il existe plus de défaut suivant l'axe c pour ces compositions.

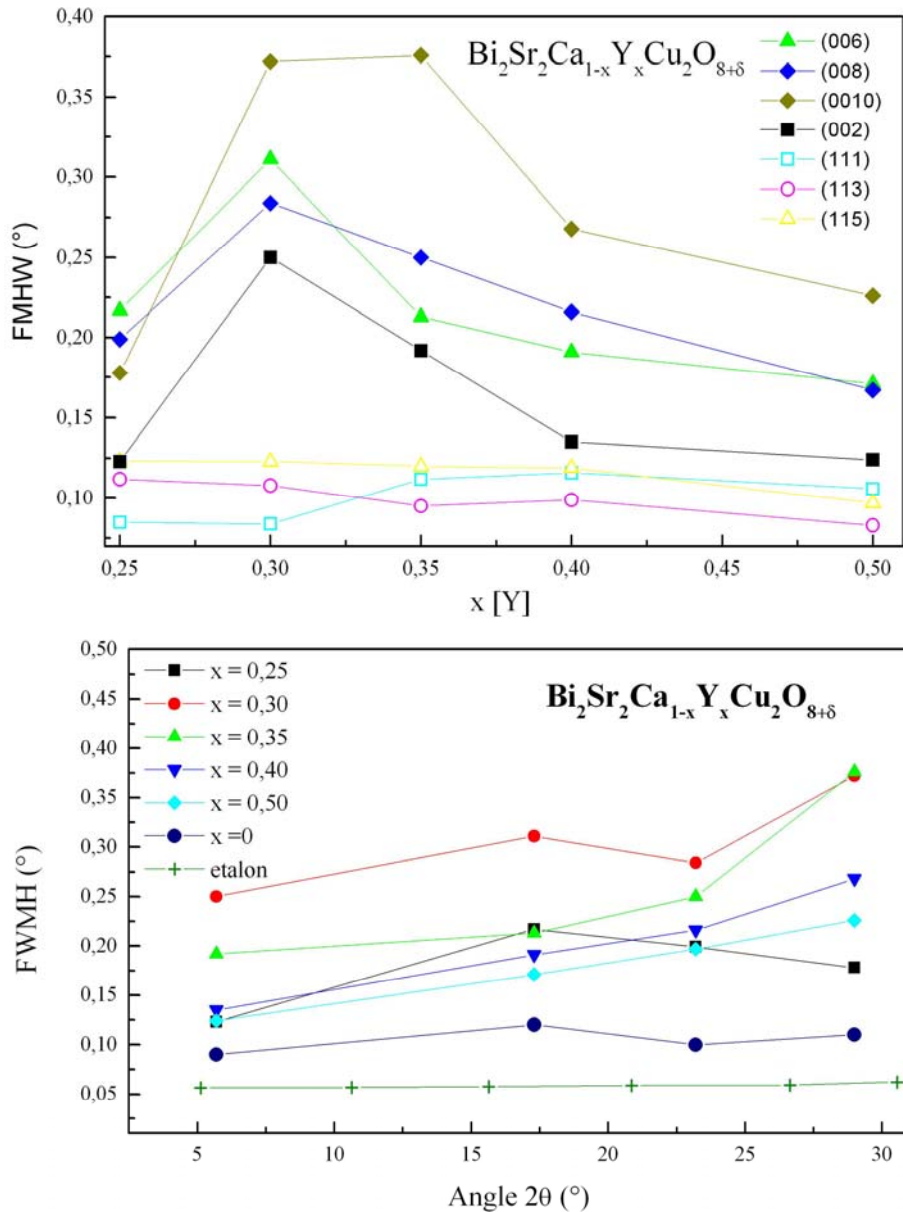


Figure 4.17 : (a) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics suivant les directions (00l) en symboles pleins et (11l) en symboles vides. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics entre 5° et 30°. Un diagramme RX de silicium a servi d'étalon.

La figure 4.17 (b) représente la largeur à mi-hauteur des pics compris entre 5 et 30°. Les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $0,35$ sont celles qui présentent les plus fortes valeurs. On en déduit que la cristallinité de ces deux compositions est plus mauvaise.

4.3.1.2 Effet du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Le taux de substitution en zinc sur site cuivre de nos compositions est très faible, compris entre $y = 0,06$ et $0,10$. Cette quantité est trop faible pour conclure sur la bonne insertion dans la structure car les diagrammes de diffraction X ne présentent pas les phases inférieures à 5 % de la composition. Nous ne montrerons pas ici les résultats concernant les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de zinc compris entre $y = 0,08$ et $0,10$. Nous nous intéresserons uniquement à l'étude des compositions avec $y = 0,06$.

La figure 4.18 représente l'évolution des diagrammes RX des poudres en fonction de la concentration en yttrium avec un taux de zinc fixe à $y = 0,06$.

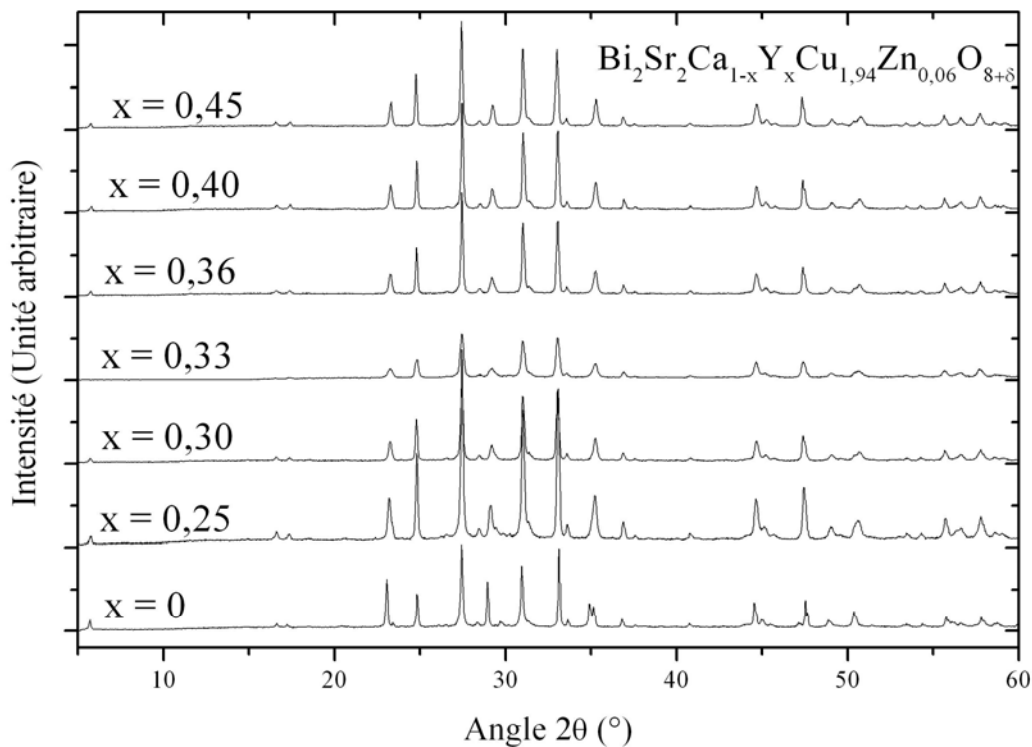


Figure 4.18 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

Les pics obtenus sont indexés par la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En utilisant le même vecteur de modulation et le même groupe d'espace, nous avons déterminé les paramètres de maille par la méthode présentée au paragraphe précédent.

Les résultats sont résumés dans la figure 4.19.

On retrouve l'évolution générale des paramètres de mailles observée sur les échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$: diminution du paramètre c et augmentation légère des paramètres a et b . Néanmoins, un résultat intéressant se situe pour les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $0,4$ où on observe une diminution du paramètre de maille b accompagnée d'une augmentation du paramètre a .

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

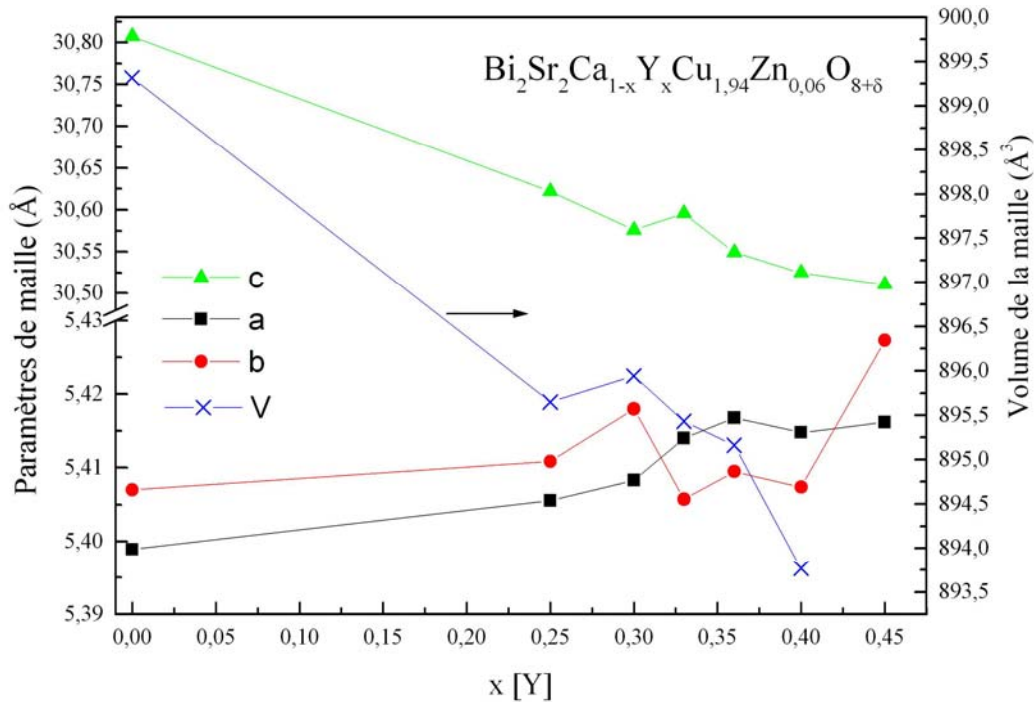


Figure 4.19 : Evolution du volume et des paramètres de maille pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium.

La figure 4.20 représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics ($00l$) et ($11l$) (figure a) et celle des angles compris entre 0 et 30 °(figure b). On observe que l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a une largeur de raie à mi-hauteur plus importante que les autres compositions (figure b) et qu'il y a un accroissement irrégulier de tous les pics pour cette composition (figure a).

L'ensemble de ces résultats pourrait traduire un désordre microstructural pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ lorsque x est compris entre 0,3 et 0,4 [Autret-Lambert2005]. C'est sur ce même intervalle qu'Akoshima et al. [Akoshima1998] ont une chute de température critique.

Nos résultats seraient en accord avec ce scénario. Le désordre microstructural que nous observons pourrait correspondre à un centre de piégeage de stripes dynamiques présents. Cela expliquerait la chute de la température critique qu'Akoshima et al. [Akoshima1998] observent dans cet intervalle de composition.

Soulignons que Tranquada a montré que le piégeage des stripes était causé par des contraintes structurales dues à la présence du néodyme dans $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ [Tranquada1995]. On peut donc supposer dans nos échantillons, que dans l'intervalle de composition en yttrium (x ~ 0,3 à 0,35) et en présence de zinc, le désordre structural présent entraîne le piégeage des stripes dynamiques. Lorsque nous examinerons les propriétés de transport de ces échantillons, nous reviendrons sur ces observations.

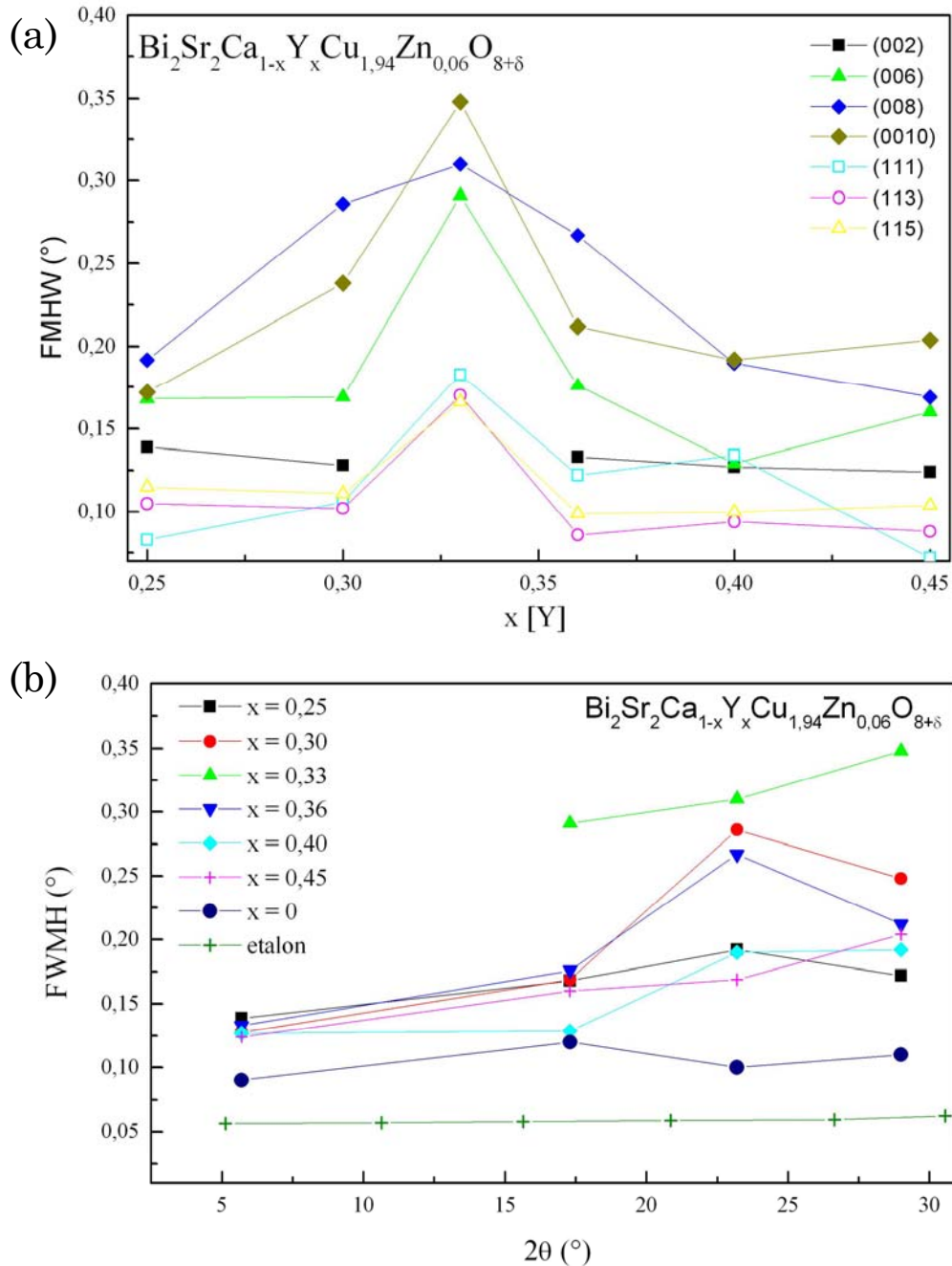


Figure 4.20 : (a) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics suivant les directions $(00l)$ en symboles pleins et $(11l)$ en symboles vides. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics entre 5° et 30° . Un diagramme RX de silicium a servi d'étalon.

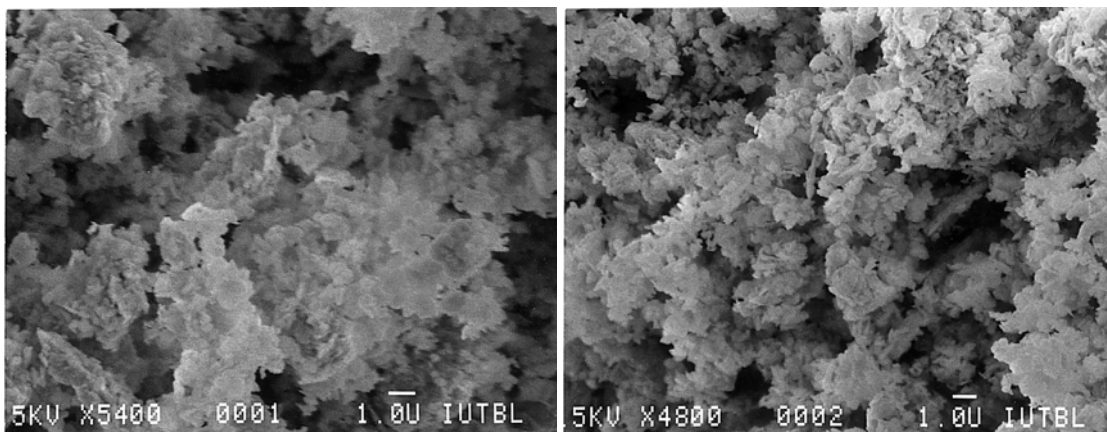
4.3.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Après avoir étudié l'influence du dopage à l'yttrium et de la substitution du zinc sur l'évolution des paramètres de maille, nous nous sommes intéressés à l'influence du dopage sur la microstructure en microscopie électronique à balayage.

La figure 4.21 présente les poudres observées sur un microscope JEOL (JSM35) de l'Institut Universitaire et Technologique de Blois. Il s'agit des compositions sans zinc.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

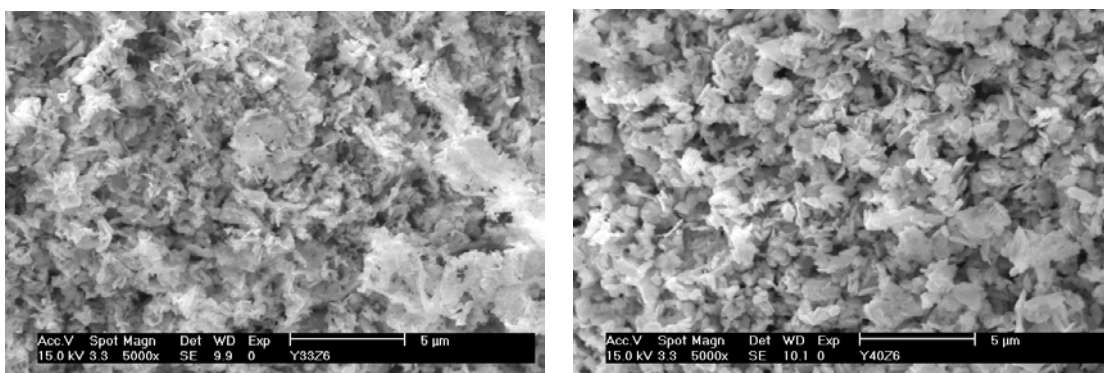
Les micrographies des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ont été prises au Centre de Recherche des Matériaux à Haute Température (CRMHT) à Orléans sur un microscope Philips XL 40 ESEM.



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Y}_{0,35}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Figure 4.21 : Micrographies MEB (SE) des compositions sans zinc.



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+d}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8*d}$

Figure 4.22 : Photographies MEB (SE) des compositions avec zinc.

En parallèle, une observation des électrons rétrodiffusés a été effectuée. Aucune variation importante de contraste n'a été observée, vérifiant ainsi une bonne homogénéité chimique des poudres.

En comparant avec la figure 4.10 des poudres non-dopées on s'aperçoit que l'insertion d'yttrium dans la structure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ entraîne une diminution importante de la taille des grains. Sur la figure 4.10, on observe des plaquettes de taille comprise entre 1 et 5 μm . Ci-dessus, la taille moyenne des grains est sub-micronique. L'yttrium semble réagir comme un inhibiteur de croissance des grains ou bien un centre de nucléation.

Le zinc n'apporte pas de modification sur la morphologie des grains.

4.3.3 Analyses EDS – WDS

Nous avons analysé à l'aide d'une sonde EDS-WDS l'homogénéité stœchiométrique des poudres.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

- Analyse de la composition dopée yttrium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par EDS

L'échantillonnage a été effectué sur une vingtaine de tests de différentes régions de la pastille. La composition moyenne obtenue par analyse EDS est résumée dans le tableau suivant :

	Bi	Sr	Ca	Y	Cu
Stœchiométrie (moyenne)	1,98	1,92	0,78	0,34	1,98
Incertitude	0,1	0,13	0,06	0,06	0,06

Tableau 4.23 : Stœchiométrie obtenue par analyse EDS sur l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Les incertitudes sont de deux natures : la première est due à l'appareillage et la seconde est due à la distribution des mesures. Dans notre cas, la première est faible, toujours inférieure à 0,03. La dernière est plus élevée, elle est définie comme la différence entre la plus forte et la plus petite valeur mesurée.

Les premiers essais d'analyses EDS ont été effectués sur poudre « faiblement » pressée dans une presse uniaxiale sous une pression de 500 Bars. Les pastilles étaient fortement poreuses et les résultats obtenus avaient une incertitude de l'ordre de 0,4 ! Voilà pourquoi, nous supposons que la valeur d'incertitude ici trouvée est principalement expliquée par la porosité résiduelle de nos poudres. De plus, les photographies MEB ont montré que les grains étaient de l'ordre du micromètre, typiquement de l'ordre de la résolution spatiale (la « poire ») de l'analyse. Pour avoir une moyenne significative, une vingtaine d'analyses ont été effectuées.

Cependant, malgré cette incertitude, la concentration en yttrium est en excès par rapport à la composition initiale. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ce rapport composition nominale et composition finale dans le prochain chapitre sur la croissance cristalline. Ce résultat pourrait s'expliquer par la mauvaise diffusion, en phase solide, lors de l'élaboration de l'élément yttrium avec en final des régions riches en yttrium (que nous observons) et des régions plus pauvres (que nous n'observons pas).

- Analyse de la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ par EDS - WDS

Une pastille de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a été élaborée dans les mêmes conditions que celles de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. La concentration de zinc dans ces échantillons est faible. Pour mieux le doser, nous avons analysé cet élément par WDS.

La stœchiométrie obtenue est la suivante :

	Bi (/EDS)	Sr (/EDS)	Ca (/EDS)	Y (/EDS)	Cu (/EDS)	Zn (/WDS)
Stœchiométrie	1,91	1,95	0,67	0,43	2,00	0,05
Incertitude	0,06	0,13	0,05	0,06	0,07	0,02

Tableau 4.24 : Stœchiométrie obtenue par analyse EDS et WDS sur l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

Les compositions sont ici en accord avec les valeurs obtenues sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les incertitudes sont du même ordre de grandeur.

L'élément zinc est retrouvé dans les proportions d'élaboration. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de pertes de cet élément au cours des différents traitements thermiques des poudres.

4.3.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Dans le paragraphe précédent, nous avons contrôlé la composition de nos poudres par des analyses EDS-WDS. Celles-ci donnent seulement des informations sur la stœchiométrie des cations de la poudre.

Il est très important également de contrôler la concentration en oxygène de nos échantillons. Comme nous l'avons expliqué à l'introduction du paragraphe 2.2 de cette thèse, plusieurs méthodes sont employées pour doper les cuprates. L'une d'entre elles consiste à augmenter ou diminuer la concentration en oxygène, généralement par différents recuits sous atmosphères contrôlées [Kato1994; Watanabe1997].

Pour mesurer la concentration en oxygène des composés, plusieurs techniques sont utilisées, comme les dosages chimiques. Nazzari et al. ont été les premiers à doser l'oxygène des cuprates à partir de réactions iodométriques [Nazzari1988]. La technique de dosage coulométrique peut-être également utilisée [Kawano1992]. Une revue de détermination de la quantité d'oxygène des oxydes supraconducteurs par différentes méthodes chimiques a été écrite par Karpinen et al. [Karpinen1996].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons contrôlé la concentration en oxygène de nos poudres par une analyse thermogravimétrique. Cette dernière consiste à traiter la poudre dans une atmosphère réductrice et de suivre les variations de poids de la poudre. La perte observée traduit la perte d'oxygène, si la réduction de tous les cations a eu lieu.

Cependant cette méthode de détermination de la teneur en oxygène dans les cuprates de bismuth n'a jamais été obtenue de façon convaincante, contrairement à $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ [Manificier1999]. L'analyse thermogravimétrique se heurte à plusieurs problèmes : la volatilité du bismuth [Tarascon1989], la dismutation du bismuth (et du cuivre) d'où l'importance du protocole. Le mode opératoire proposé par Pham et al. [Pham1992] a été choisi. Les mesures sont effectuées avec un mélange argon-hydrogène à 10% d'hydrogène avec une montée en température jusqu'à 600°C à une vitesse de 5°C/min. Une montée lente favorise la cinétique de réduction. Au delà de 700°C, la perte de poids est liée à l'évaporation du bismuth. Les poudres sont préalablement chauffées à 100°C afin d'évacuer toutes traces d'eau.

Toutes les poudres étudiées sont fortement comparables entre elles. Particulièrement, le même plateau avec le même pourcentage de retrait est obtenu à 600°C. Pour clarifier le graphe, une courbe caractéristique est ici présentée.

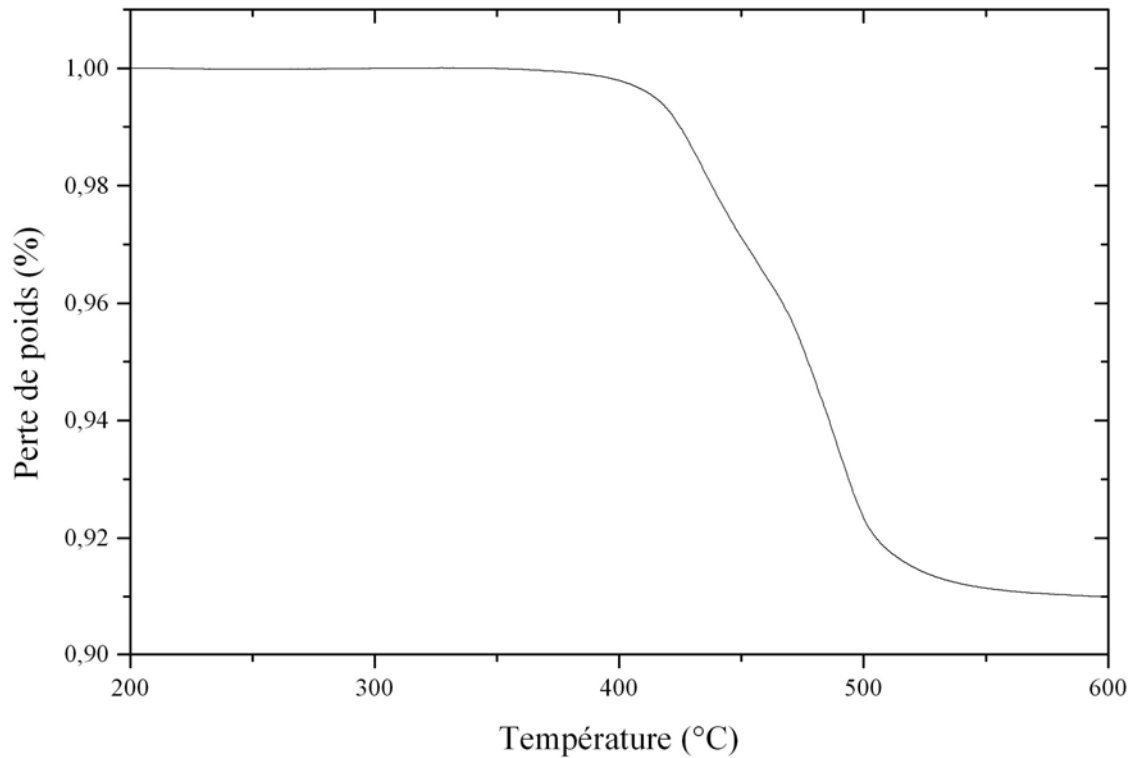
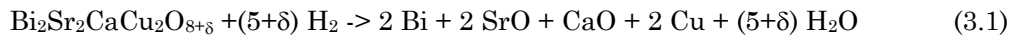


Figure 4.25 : Courbe caractéristique d'ATG sous flux d'argon-hydrogène des cuprates de bismuth.

La détermination de la quantité d'oxygène se fait à partir de l'équation de réduction suivante, en considérant ici la composition non dopée :



$$D'où \quad : \quad n(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) = n(O) / (5+\delta) \quad (3.2)$$

$$m(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) / M(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) = m(O) / ((5+\delta).M(O)) \quad (3.3)$$

$$En\ définissant\ la\ perte\ d'oxygène \quad P = m(O) / m(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) \quad (3.4)$$

On en déduit que :

$$\delta = \frac{P.M(Bi_2Sr_2CaCu_2O_8) - 5.M(O)}{(1-P).M(O)} \quad (3.5)$$

Après application numérique :

$$\delta = \frac{888,3659P - 79,997}{15,9994.(1-P)} \quad (3.6)$$

Sur la courbe exemple, le pourcentage de retrait P vaut 9,015 %, c'est à dire :

$$\delta = 0,006$$

celles issues par voie solide. Par conséquent, les compositions dopées étudiées ont été ici synthétisées par la voie citrate modifiée.

L'étude des diagrammes RX a montré des anomalies d'évolution de paramètres de mailles pour les compositions avec un taux d'yttrium compris entre 0,3 et 0,4 et un taux de zinc de 0,06.

Nous allons maintenant analyser le comportement physique de ces poudres, de l'influence du dopage en yttrium et de l'effet de la substitution du zinc sur site cuivre, à travers des mesures d'aimantation et de résistivité. Ces dernières seront approfondies en vue d'étudier l'influence de ces substitutions sur les propriétés de transport.

4.4.1 Mesures d'aimantation

4.4.1.1 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Les variations d'aimantation en fonction du dopage à l'yttrium sont présentées sur la figure 4.27.

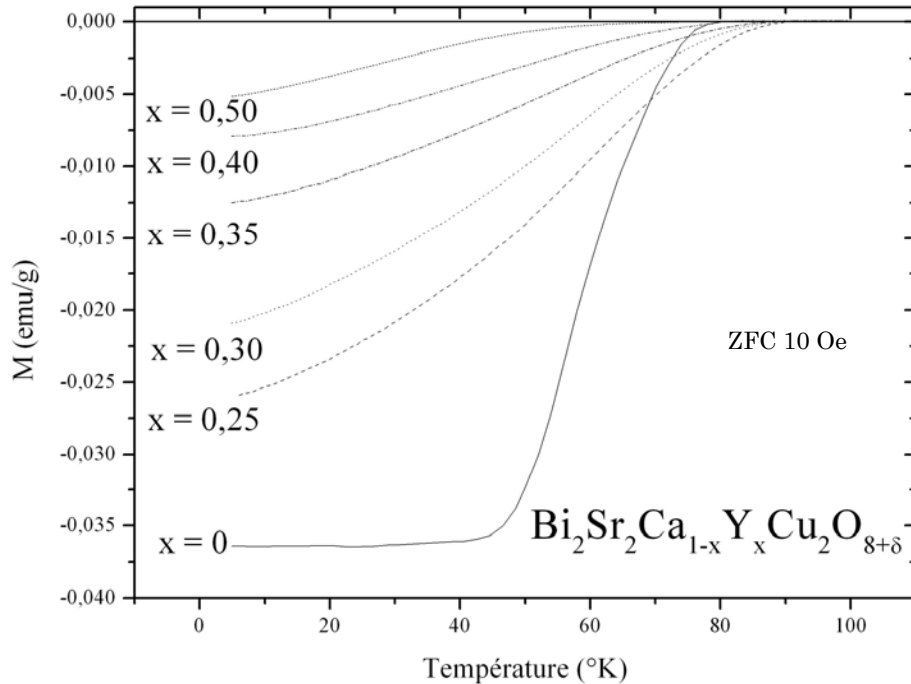


Figure 4.27 : Mesures d'aimantation des poudres $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopées à l'yttrium.

L'échantillon non-dopé a une transition mieux définie avec un plateau à basse température. Les échantillons dopés ont des transitions très larges. L'allure des courbes d'aimantation est en accord avec celles déjà publiées sur ce type de composé [Kambe1990; Mitchell1995].

Il apparaît clairement que plus la concentration en yttrium est importante, plus le volume supraconducteur est réduit. Ce résultat peut trouver son explication à travers deux origines :

→ électronique : plus le dopage à l'yttrium est important, plus le taux de porteurs diminue.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

→ Micro-structurale : comme montré sur les figures 4.21 et 4.10, le dopage en yttrium entraîne une diminution importante de la taille des grains. Si la longueur de pénétration du champ magnétique est de l'ordre de la taille des grains, on retrouve une diminution du volume supraconducteur.

Nous avons choisi de définir la température critique T_c sur ces courbes comme la température à partir de laquelle les poudres acquièrent une valeur d'aimantation : T_c^{onset} . Les largeurs de transition étant très larges sur les poudres de composés au bismuth, on peut difficilement définir une température de demi-transition.

Cependant, il faut souligner que la détermination de cette T_c^{onset} est très délicate pour les échantillons qui ont de très faibles valeurs d'aimantation comme $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur la figure 4.27.

La figure 4.28 présente les valeurs de température critique T_c^{onset} obtenues à partir du graphe de la figure 4.27, l'incertitude est liée à la difficulté de détermination.

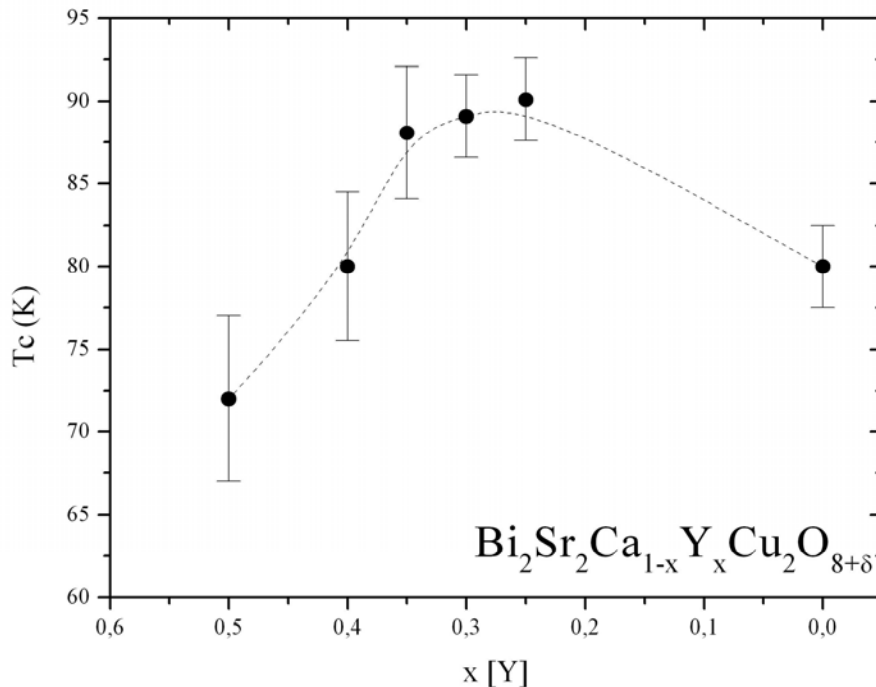


Figure 4.28 : Evolution de la température critique onset déduites des mesures d'aimantation en fonction de la concentration en yttrium. L'incertitude est liée aux erreurs de détermination.

4.4.1.2 Effet de la substitution du zinc sur site cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

L'influence du dopage du zinc sur l'aimantation est présentée sur les figures 4.29 et 4.30.

La figure 4.29 représente l'évolution de l'aimantation en fonction de la concentration en yttrium avec une teneur en zinc fixée ($y = 0,06$). La figure 4.30 représente l'évolution de l'aimantation en fonction du taux de zinc avec une concentration en yttrium fixée ($x = 0,3$).

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

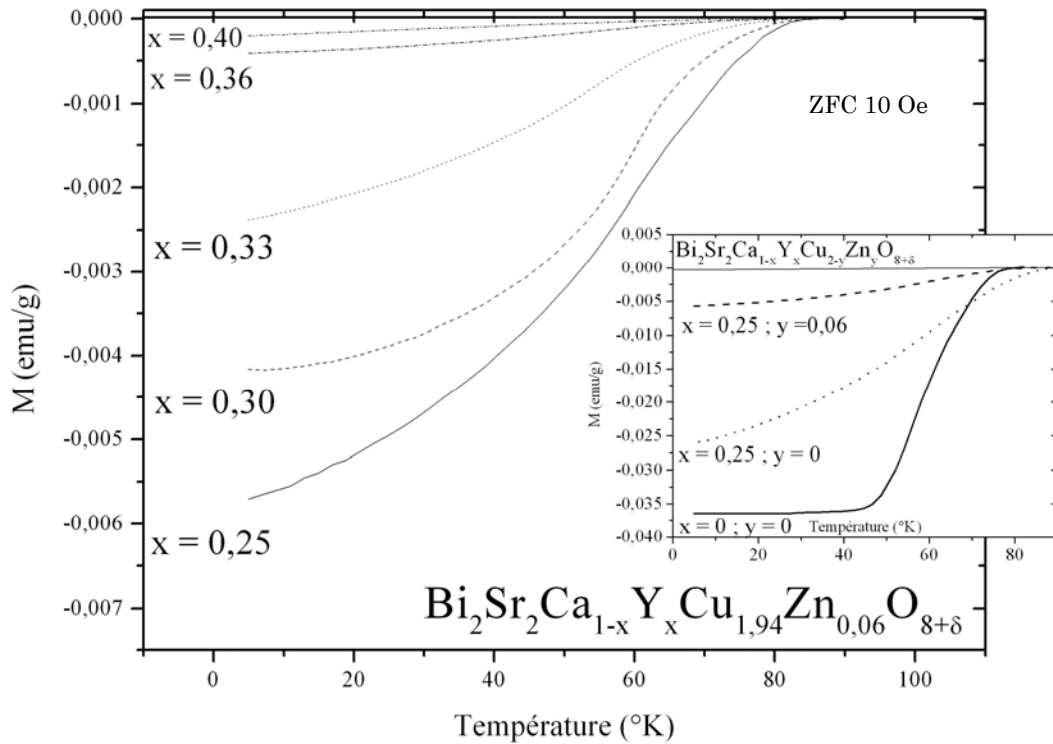


Figure 4.29 : Evolution des mesures d'aimantation en fonction de la concentration en yttrium avec un taux de zinc fixé à $y = 0,06$.

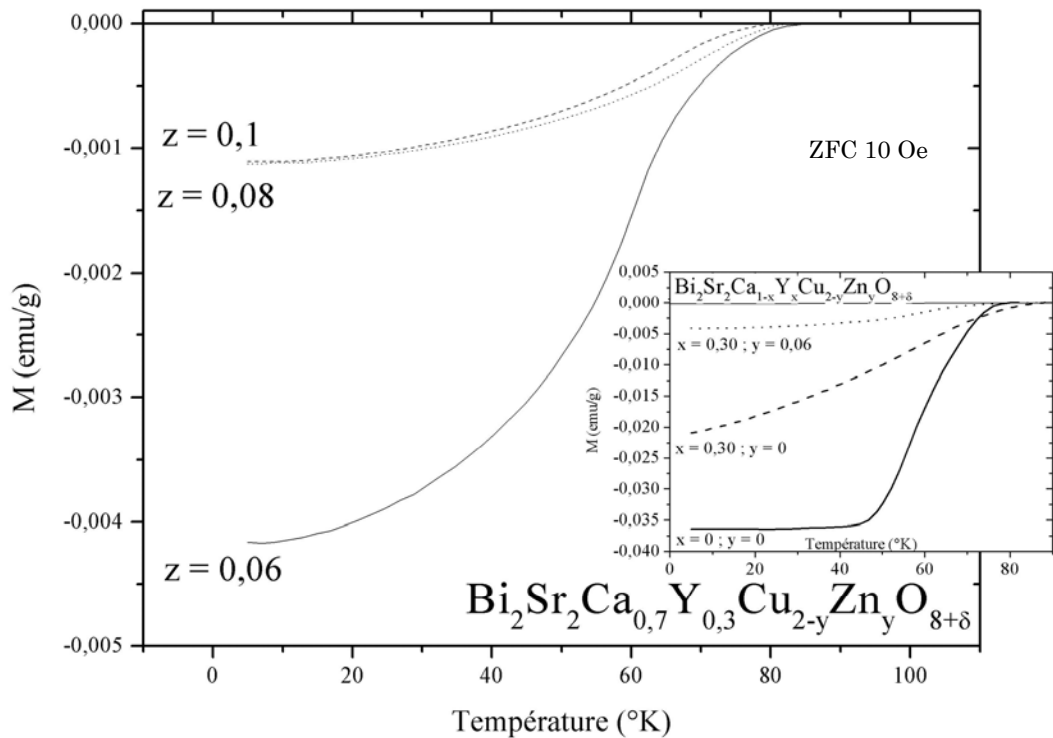


Figure 4.30 : Influence du zinc sur les mesures d'aimantation. Evolution en fonction de la concentration en zinc avec un taux d'yttrium fixé à $x = 0,3$.

De la même façon que le dopage en yttrium, on observe de larges transitions dans les compositions substituées en zinc. Les valeurs d'aimantation obtenues pour les

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

substitués zinc sont largement inférieures à celles des dopées yttrium : l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a une aimantation quatre fois plus petite que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (insert de la figure 4.29).

L'évolution de la température critique à partir de ces données est sujet de controverse. En effet, si la substitution en zinc entraîne une diminution drastique du volume magnétique, la température critique des échantillons chute peu de 85 K pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ à 60 K pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$. L'ensemble des échantillons substitués en zinc ont une T_c comprise dans cet intervalle. Ce résultat n'est pas vraisemblable car il est bien connu que l'introduction de zinc dans un SHTc, même en très faible concentration, diminue fortement la température de transition supraconductrice (Cf. figure 4.14).

Ce résultat peut s'expliquer à travers une hétérogénéité de composition des poudres et par la méthode de détermination. Si on considère que la distribution du zinc est hétérogène dans nos poudres et qu'il existe des régions riches et pauvres en zinc, alors le volume supraconducteur reflète les deux contributions.

Les régions riches en zinc diminuent fortement le volume supraconducteur avec, à priori, une T_c faible. Les régions pauvres en zinc ont un volume supraconducteur et une T_c plus importants. En moyennant les deux contributions, on observe la T_c des régions pauvres en zinc mais un volume supraconducteur réduit par les régions riches en zinc.

Pour conclure, la détermination de la température critique des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ sur poudres céramiques à partir de mesures d'aimantation ne semble pas la plus adaptée. Les mesures d'aimantation sondent les variations locales du flux magnétique. Nos résultats pourraient s'expliquer par des hétérogénéités de distribution de zinc.

4.4.2 Mesures de résistivité électrique

4.4.2.1 Rappels

La résistivité électrique traduit les mécanismes de diffusion des porteurs de charge. Le modèle de Drude décrit les électrons d'un métal comme des particules sans interactions (électron libre) et définit la résistivité comme :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (4.7)$$

m^* avec la masse effective de l'électron, n la densité et $1/\tau$ le taux de diffusion des électrons. Dans les métaux ordinaires, la résistivité est la somme de trois contributions :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{el} \quad (4.8)$$

ρ_0 est la diffusion liée aux interactions électrons - défauts/impuretés ; ρ_{ph} aux interactions électrons - phonons (vibrations du réseau) et ρ_{el} aux interactions électrons/électrons.

L'évolution de la résistivité **des métaux** est décrite dans le §1.3.1. Il y est expliqué que ρ_{el} est masquée et la partie linéaire de la résistivité est donc essentiellement expliquée par les interactions électrons/impuretés et électrons/phonons (Loi de Mathiessen).

ρ_0 , la résistivité résiduelle, rend compte de la diffusion électrons/défauts et s'écrit :

$$\rho_0 = \frac{m^*}{ne^2\tau_1} \quad (4.9)$$

τ_1 représente le temps de relaxation lié aux interactions électrons/impuretés. Le nombre d'impuretés ne variant pas avec la température, le taux de diffusion τ_1^{-1} ne dépend que du nombre d'impuretés.

La diffusion électrons/phonons s'exprime à travers le terme ρ_{ph} :

$$\rho_{ph} = \frac{m^*}{ne^2\tau_2} \quad (4.10)$$

Les interactions électrons/vibrations du réseau augmentent avec la température, le taux de diffusion τ_2^{-1} varie donc avec la température.

La loi de Matthiessen s'écrit alors :

$$\rho(T) = \frac{m^*}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2(T)} \right) \quad (4.11)$$

Le comportement linéaire de la résistivité ($\rho = \rho_0 + aT$) en fonction de la température entraîne que :

$$\frac{1}{\tau_2(T)} = a.T \quad (4.12)$$

À très hautes températures, lorsque le libre parcours moyen a des valeurs proches de celles des paramètres du réseau, la résistivité sature (critère de Ioffe-Regel). Dans les **cuprates**, l'absence de saturation jusqu'à 1000 K semble montrer que le couplage électron-phonon est faible et que les interactions électrons-électrons ne sont pas négligeables. Au paragraphe 1.6, nous avons présenté les principaux modèles qui expliquent la dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température suivant différentes approches théoriques.

Dans la région sous-dopée, la résistivité dévie d'une description en terme de liquide de Fermi. En dessous de T^* , température d'ouverture du pseudo-gap, la résistivité n'est plus linéaire en fonction de la température, mais s'abaisse plus fortement et présente un épaulement avant la transition supraconductrice (Cf. Figure 1.14).

L'étude des propriétés de transport des céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ est confrontée à quelques difficultés ayant plusieurs origines. La première est la forte anisotropie électronique de ces composés, avec des plans conducteurs **ab** et un axe **c** isolant. La deuxième raison est liée aux joints de grains et aux défauts toujours présents dans des échantillons formés à partir de poudre. Enfin, la troisième raison est, comme nous l'avons montré au paragraphe 4.2.3, la mauvaise densification au frittage de ce type de composés à base de bismuth. Le transport des charges se fait donc entre des grains qui sont peu jointifs et les courants vont suivre les chemins de percolation suivant les plans **ab**.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Par conséquent, pour les compositions céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ de larges transitions sont régulièrement observées sur les mesures de résistivité en fonction de la température [Ruan2001].

4.4.2.2 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

La figure 4.31 présente les courbes obtenues pour les compositions dopées à l'yttrium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

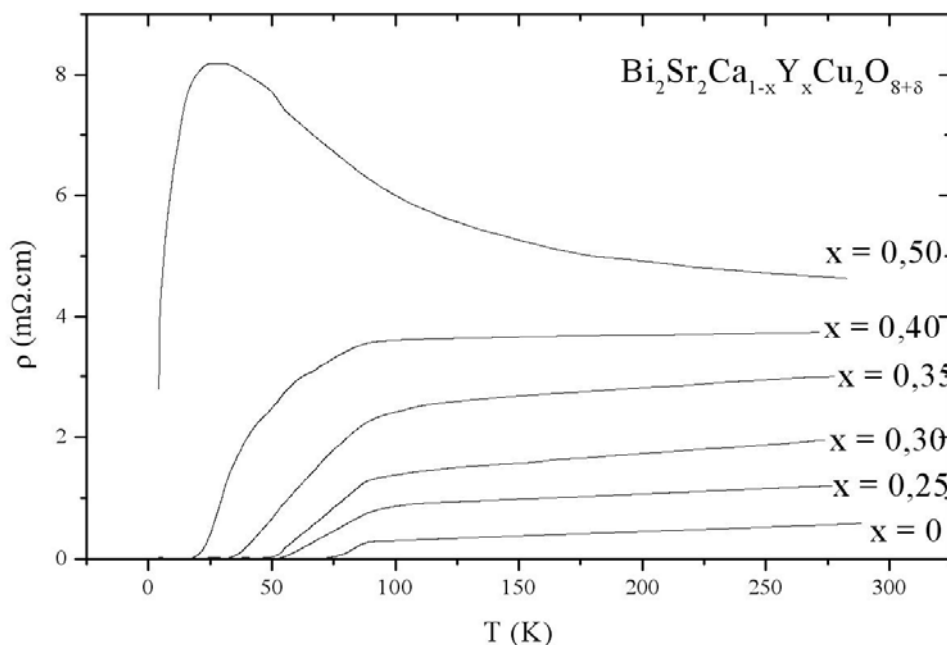


Figure 4.31 : Evolution de la résistivité en fonction de la température et du dopage à l'yttrium dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Les compositions comprises entre $x = 0$ et $x = 0,40$ sont supraconductrices à basse température et métalliques à haute température ($d\rho / dT > 0$). L'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ a un comportement général semi-conducteur ($d\rho / dT < 0$) sauf en dessous de 25 K : des grains moins dopés en yttrium et présentant de la supraconductivité peuvent en être l'explication. Cette possibilité sera discutée plus loin.

De façon générale, plus la concentration en yttrium est importante, plus la largeur de transition est importante. Si on associe la largeur de transition aux hétérogénéités, on en déduit que plus la concentration en yttrium est importante, plus les hétérogénéités sont nombreuses. Rama Sita et al. et Samanta et al. ont associé ce résultat à l'intercalation d'oxygène continu entre les plans BiO par le dopage à l'yttrium [Rama Sita1994; Samanta1991].

Ces résultats indiquent également que la transition métal/semi-conducteur s'effectue pour un taux de dopage compris entre $x = 0,40$ et $0,50$.

- *Evolution de la température critique T_c*

L'évolution de la température critique de nos échantillons est représentée sur la figure 4.32 et comparée à des valeurs déjà publiées sur des composés céramiques.

Nos valeurs concordent avec celles déjà publiées.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

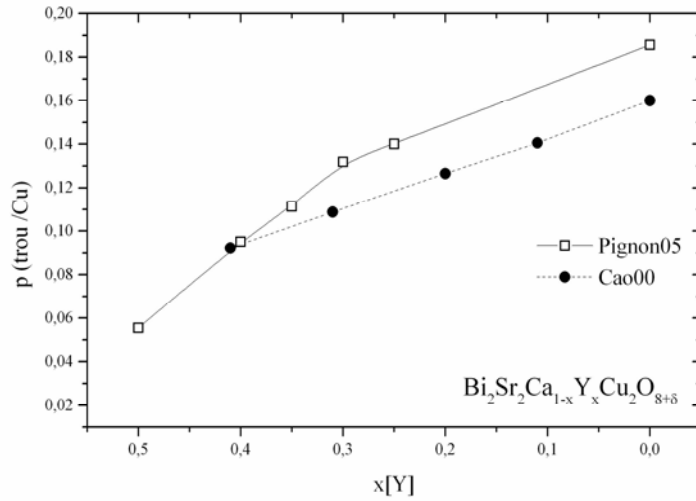


Figure 4.33 : Densité des porteurs de charge (trous par site cuivre) en fonction du dopage à l'yttrium, et déduite de l'équation de Presland [Presland1991].

- *Etude de la partie linéaire de la résistivité*

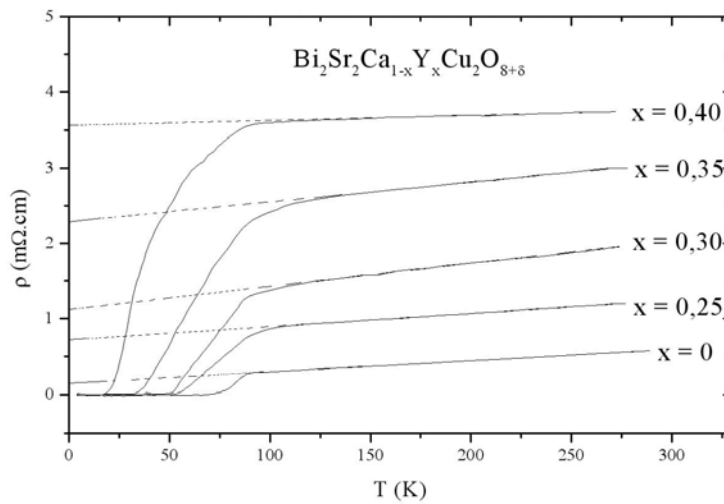


Figure 4.34 : En pointillés, évolution linéaire et de la résistivité à haute température.

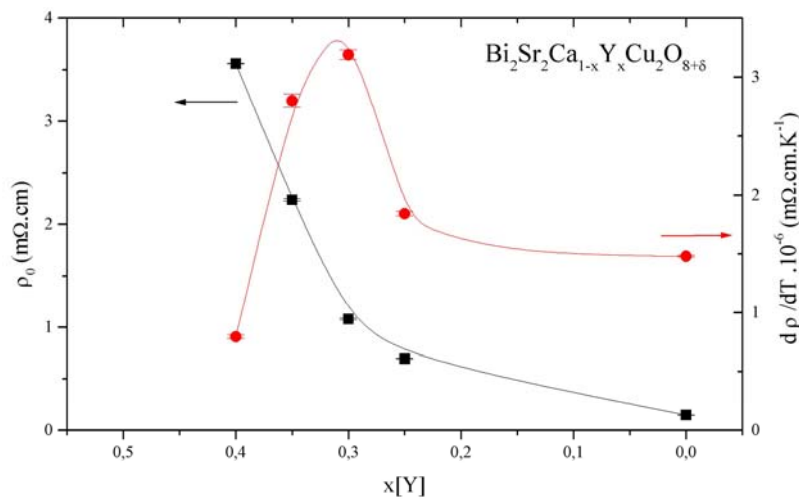


Figure 4.35 : Evolution de la résistivité résiduelle et de la pente en fonction du taux d'yttrium.

Nous voyons que les compositions supraconductrices $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de dopage $x \leq 0,40$ sont métalliques à haute température (figure 4.34). Le graphe 4.35 résume les valeurs de résistivités résiduelles (extrapolation à $T = 0 \text{ K}$) et les pentes $d\rho / dT$ en fonction de la concentration en yttrium de nos compositions.

Le pente $d\rho / dT$ varie peu jusqu'à $x \sim 0,25$. Ce résultat semble s'accorder avec la faible variation du nombre des porteurs sur cet intervalle (figure 4.33). Entre $0,25 < x < 0,33$ on observe une augmentation plus importante. Cette observation peut-être reliée au dopage optimal, bien qu'il existe un léger décalage : x optimal $\sim 0,25$ sur la figure 4.33 et x optimal $\sim 0,3$ sur la figure 4.35. Pour $x > 0,30$, la pente diminue avec la diminution des porteurs de charge (Cf. figure 4.33). Pour expliquer cela, Mandrus et al. [Mandrus1992], dans une approche métallique où les interactions électrons-électrons sont négligées, ont défini la valeur "a" de l'équation (4.12) comme : $a = 2.\pi.\lambda$ où λ représente la constante de couplage électrons/phonons du système. Celle-ci dépend de la densité d'états au niveau de Fermi. Lorsque le dopage en yttrium augmente, il y a une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi ce qui diminue la valeur de λ et donc la valeur de a. Une autre explication peut être également donnée à partir d'hétérogénéités de distribution d'yttrium dans les grains. La composition $x = 0,4$ est proche de la transition métal/semi-conducteur (dans l'état normal) : l'échantillon peut-être constitué d'un mélange de zones plus riches en yttrium présentant un caractère semi-conducteur ($d\rho / dT < 0$) et de zones plus pauvres présentant un comportement métallique ($d\rho / dT > 0$). Ce mélange présenterait donc une pente plus faible comme celle que nous observons. Ce résultat est également cohérent avec l'étude EDS des céramiques qui laissaient présager quelques hétérogénéités de composition. Les valeurs de pente ici présentées semblent refléter des hétérogénéités de composition des poudres avec une distribution aléatoire de l'yttrium au cours de la synthèse. Les poudres, ici étudiées correspondent à des mélanges de zones plus ou moins supraconductrices.

Quant à la résistivité résiduelle, elle augmente avec le dopage en yttrium (figure 4.35). Cela peut s'expliquer simplement, en considérant le taux des porteurs qui diminue en fonction du dopage à l'yttrium (équation 4.9). Mais cela peut s'expliquer également par une augmentation de taux de diffusion $1/\tau_1$. Plus la concentration en yttrium est importante, plus le nombre de défauts (distribution aléatoire des Y^{3+}) est important et donc plus la diffusion liée aux interactions électrons/défauts augmente.

- *Température de déviation du comportement linéaire T_d*

Nous avons pu définir une température T_d où la résistivité s'écarte du comportement linéaire. Cette température T_d est associée selon certains auteurs à la température d'ouverture du pseudo-gap T^* (Cf. §1.3.2). Nous avons représenté sur la figure 4.36, l'ensemble de nos valeurs T_d en fonction de la concentration en trous, déterminées à partir de la figure 4.33.

Nous remarquons que nos valeurs sont inférieures à celles obtenues par d'autres auteurs (sur des échantillons monocristallins et par d'autres techniques expérimentales). On peut de nouveau supposer que les joints de grains présents dans nos échantillons ou les hétérogénéités entraînées par la substitution à l'yttrium abaissent les valeurs de la température de pseudo-gap. D'ailleurs à notre connaissance, il n'existe pas de travaux où la température de pseudo-gap est déterminée à partir de mesures de résistivité sur des échantillons céramiques. De nombreux auteurs soulignent que les joints de grains et les autres défauts présents dans les échantillons polycristallins modifient les propriétés physiques [Cao2000; Jin1999; Mandrus1992; Ruan2001].

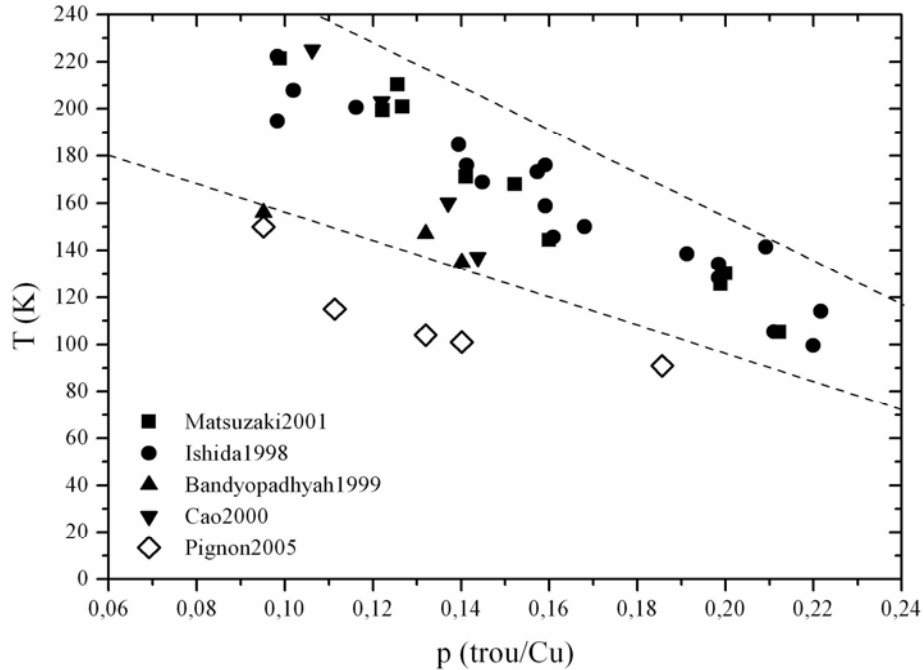


Figure 4.36 : Evolution de la température T_d de nos compositions en fonction de la concentration en trous par site cuivre. En symboles pleins sont représentés des valeurs publiées (monocristaux) de T^* .

Sur la figure 4.36, on s'aperçoit que la température de pseudo-gap du système Bi-2212 est définie dans un intervalle de température. Il s'agit d'une température de cross-over et non pas d'une température de transition nettement définie. Les variations dépendent de la technique utilisée. Ici, nous présentons des mesures de transport [Bandyopadhyay1999; Cao2000], RMN [Ishida1998], et ARPES, STM [Matsuzaki2001]. Au regard de la figure, la phase de pseudo-gap est présente dans la partie sur-dopée ($p > 0,15$). Nos compositions, dopés à l'yttrium, se situent dans la partie sous-dopée. A partir de nos données, il est donc difficile de conclure sur la présence du pseudo-gap dans la partie sur-dopée.

- *Résistivité à l'état normal*

La figure 4.37 représente les valeurs de résistivité mesurées à 300K de nos échantillons en comparaison avec des valeurs reportées dans la littérature sur des céramiques. Les résultats sont très dispersés et varient d'un facteur 10 pour certains niveaux de dopage comme $x = 0,5$. Plus la concentration en yttrium est importante, plus la résistivité à 300 K est élevée. Puisqu'en augmentant le taux d'yttrium, on diminue la concentration des porteurs, on peut en déduire que cette dispersion des valeurs de résistivité n'est expliquée que par une augmentation du nombre des défauts. Le fait que les résultats soient très dispersés montre que ces défauts peuvent varier de façon très importante dans les céramiques, selon les échantillons et les voies de synthèse employées.

Nous avons encadré par des lignes l'ensemble des valeurs. Nos résultats se situent dans cet intervalle, légèrement dans la partie inférieure. Ce résultat semble signifier que nos céramiques présenteraient moins de défauts : cela peut être expliqué par la technique d'élaboration par voie citrate modifiée qui donne a priori moins de défauts micro structuraux que l'élaboration par voie solide, ainsi qu'une homogénéité de composition accrue.

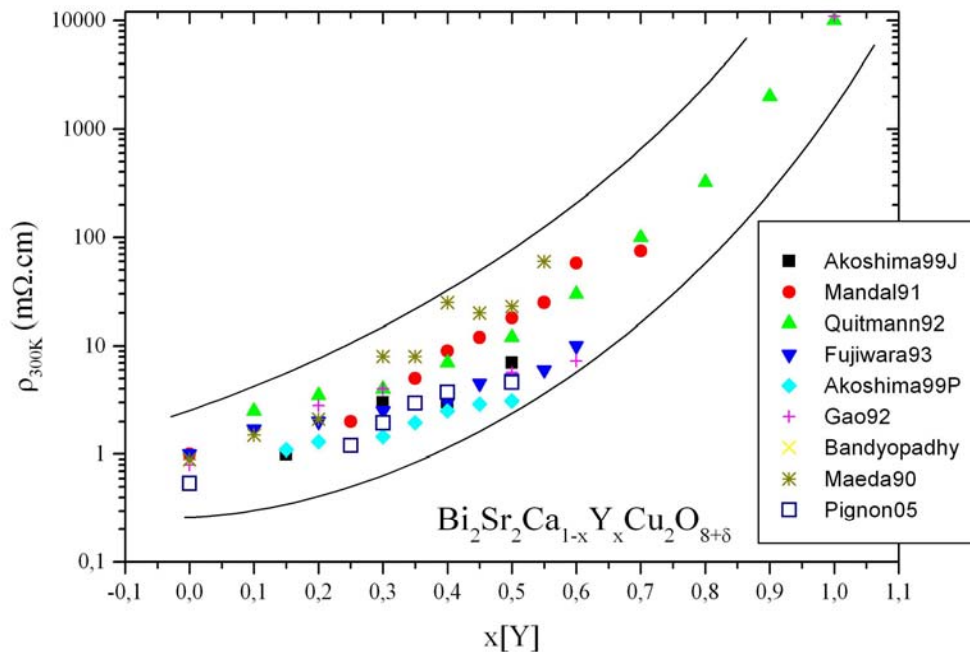


Figure 4.37 : Evolution de la résistivité à 300 K de nos compositions avec l'axe des ordonnées en échelle logarithmique. Sont également représentées des valeurs déjà publiées sur céramiques.

4.4.2.3 Localisation des états par le dopage

Après s'être intéressé au comportement supraconducteur et métallique des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de dopage $x \leq 0,4$, nous allons maintenant étudier le comportement semi-conducteur de l'échantillon $x = 0,5$.

De nombreux travaux sont consacrés à la transition métal / semi-conducteur dans les composés à base de bismuth dopés à l'yttrium [Awana1993; Gao1992; Jayaram1991; Mandal1991; Quitmann1992; Rama Sita1995; Rama Sita1994; Singh1999; Sumana Prabhu1994]. Dans l'ensemble de ces études le comportement semi-conducteur ($x > 0,4$) est expliqué par un mécanisme de conduction par sauts de trous de type Mott (VRH variable range hopping). Dans ce mode de conduction, le transport de charges se fait par sauts thermiquement activés de trous entre états localisés à distance variable par rapport au site du dopant.

L'étude de transport de charge dans ces échantillons semi-conducteurs donne des informations sur les corrélations électroniques et la densité d'états.

Selon Mott-Davis [Mott1979] et Shklovskii-Efros [Shklovskii1984], la résistivité de ces semi-conducteurs varie en fonction de la température suivant l'équation :

$$\rho(T) = \rho(0) \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha \quad (4.14)$$

Dans cette équation, T_0 est proportionnel à la densité d'états localisés au niveau de Fermi et au volume de localisation. L'exposant α vaut :

$$\alpha = \frac{n+1}{n+D+1} \quad (4.15)$$

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Zn_yO_{8+\delta}$

D est la dimensionnalité du mécanisme de saut et n décrit la dépendance en énergie de la densité d'états $N(E_F)$ au voisinage du niveau de Fermi :

$$N(E_F) \propto |E - E_F|^n \quad (4.16)$$

Pour Mott-Davis [Mott1979], dans le cas d'une densité d'états indépendante de l'énergie ($n = 0$), α vaut $1/3$ dans le cas d'une conduction bi-dimensionnelle et $1/4$ dans le cas d'une conduction tri-dimensionnelle.

Shklovskii-Efros [Shklovskii1984] ont étudié le mécanisme avec une faible concentration de porteurs où les électrons interagissent via un potentiel de Coulomb écranté qui conduit à un gap dans le spectre de densité d'états piégés à E_F . Ils ont montré qu'en 2D, $n = 1$ et que $n = 2$ en 3D ; cela conduisant à la même valeur de l'exposant $\alpha = 1/2$.

D'autres auteurs trouvent également cette valeur $\alpha = 1/2$ lorsque la conduction se fait par effet tunnel entre clusters métalliques insérés dans une matrice isolante [Sheng1973]. Lorsque $\alpha = 1$, la conduction est thermiquement activée.

Les travaux de Quitmann [Quitmann1992] sur des échantillons céramiques de $Bi[Y]-2212$ ont montré que α dépend de la concentration des porteurs. Plus cette concentration est importante, plus α augmente entre 0,2 et 0,5. Ce résultat est en accord avec les disparités de dimensionnalité trouvées dans d'autres travaux où les auteurs ont du mal à différencier le comportement 2D ou 3D sur les courbes obtenues. De plus elle met d'accord les données de Mott-Davis et Shklovskii-Efros : à la transition métal / semi-conducteur, il n'y a pas de gap à E_F et α est proche de 0,25. Au fur et à mesure de l'augmentation du taux des porteurs, le gap s'ouvre et les valeurs de α s'approchent de $1/2$.

La longueur de localisation a (longueur de portée exponentielle de la fonction d'onde des porteurs localisés) peut-être déduite de T_0 :

$$\text{Dans le cas 2D :} \quad T_0 = \frac{27}{4\pi k_B N(E_F)} \frac{1}{a^2} \quad (4.17)$$

$$\text{Dans le cas 3D :} \quad T_0 = \frac{16}{k_B N(E_F)} \frac{1}{a^3} \quad (4.18)$$

T_0^α est déterminée à partir de la pente de la courbe d'équation : $\ln(\rho) = \ln(\rho(0)) + T_0^\alpha T^{-\alpha}$. Cette pente évoluant avec la concentration des porteurs [Quitmann1992], on en déduit que le rayon de localisation a dépend également de cette concentration. En fait, le rayon de localisation a diverge à la transition métal / semi-conducteur indiquant que les porteurs deviennent localisés du fait de la diminution du recouvrement des fonctions d'onde entre sites voisins. A la transition, le recouvrement est large, a diverge et lorsque le dopage à l'yttrium augmente (diminution du taux des porteurs), le taux de recouvrement diminue.

Un modèle présenté par Quitmann basé sur la notion de densité d'états explique la transition métal / semi-conducteur [Quitmann1992] pour les composés céramiques $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$. Ils ont montré que pour les échantillons fortement isolants ($x > 0,8$ dans $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$), le niveau de Fermi se situait au-delà de la bande supérieure de conduction 3d du cuivre (UHB, Cf. paragraphe 1.4.2 et figure 1.17). Au fur et à mesure que la concentration en yttrium diminue (la concentration des porteurs augmente), ce niveau de Fermi pénètre dans la bande de conduction. En fait, l'énergie du niveau de Fermi ne varie

pas mais sa densité d'états augmente avec l'augmentation des porteurs et il y a une formation d'une bande centrale dans la bande de conduction dont la largeur augmente au fur et à mesure de l'augmentation des porteurs, comme le montre la figure 4.38.

Le changement de type de conduction (métallique vers semi-conducteur) en fonction du taux des porteurs est expliqué par le désordre introduit dans le système par la substitution de l'yttrium sur site calcium. Ce désordre correspond à la distribution aléatoire de l'yttrium et du calcium entre les plans CuO_2 . Anderson a montré que la présence d'un désordre (même faible) dans un système périodique entraîne la localisation des états électroniques dans les bords de la bande de conduction [Anderson1958]. Par conséquent, dans la même bande, des états localisés où la conduction se fait par saut coexistent avec des états délocalisés qui montrent une conductivité de type métallique. Si on appelle E_C (énergie de mobilité) l'énergie qui sépare les états localisés des états délocalisés, le type de conduction est défini par la différence entre E_F et E_C , le gap de mobilité $E_F - E_C$.

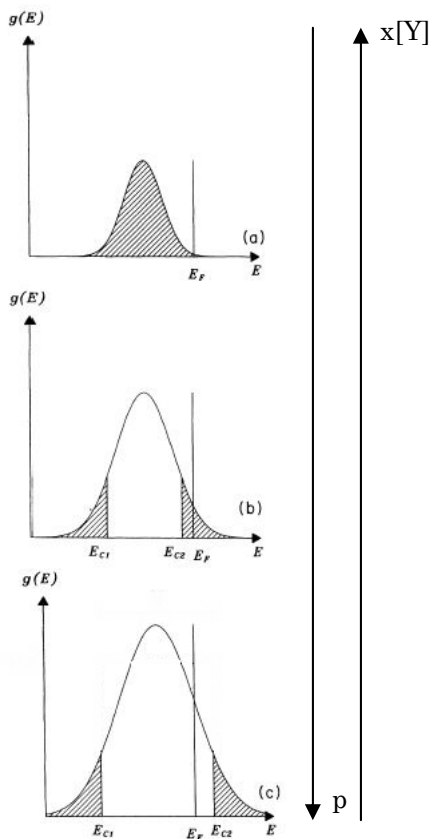


Figure 4.38 : Représentation schématique de la densité d'états $g(E)$ de la bande de conduction selon Quitmann [Quitmann1992] à trois niveaux de dopage x à l'yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. L'échelle verticale est identique pour les trois courbes et les états localisés sont représentés par les zones rayées.

$X[\text{Y}]$ important, concentration des porteurs faible. Tous les états sont localisés. Le mécanisme de conduction est de type VRH.

$X[\text{Y}]$ intermédiaire juste au dessus au-dessus de la concentration critique x_c de la transition métal / semi-conducteur.

$X[\text{Y}]$ inférieur à x_c , dopage faible et échantillons supraconducteurs.

$x[\text{Y}]$ indique la concentration en yttrium et p la concentration des porteurs de charge.

La figure 4.38 (a) présente la densité d'états de la bande de conduction pour des échantillons isolants (concentration de trous faible). Dans ce cas, tous les états sont localisés et le rayon de localisation a est faible.

A un taux de porteurs intermédiaires entre l'état isolant et l'état métallique, le recouvrement des fonctions d'onde entre sites voisins s'élargit (a augmente) et une bande étroite d'états délocalisés apparaît au centre de la bande de conduction (figure 4.38 (b)). L'augmentation du désordre avec l'augmentation du taux de calcium, localise les états en bords de bande. Le niveau de Fermi se rapproche de cette bande centrale mais est toujours situé dans la région des états localisés : la conduction se fait par un mécanisme VRH. A plus haute température, E_F se retrouve dans la région des états délocalisés et la conduction est de type métallique ($k_B.T \geq E_F - E_C$). Juste en dessous de la température de transition

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

métal / semi-conducteur, la conductivité devient thermiquement activée et le rayon de localisation diverge.

Enfin, la figure 4.38(c) montre la bande de conduction pour les échantillons métalliques. Ces mêmes échantillons sont supraconducteurs à plus basses températures. La largeur de la bande centrale est importante et le faible désordre (il n'y a essentiellement que du calcium) entraîne une faible localisation en bord de bande. Le niveau de Fermi se situe dans la région des états délocalisés à cause de l'augmentation de la concentration en trous.

- *Etude de l'échantillon semi-conducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$*

La figure 4.39 présente la courbe de résistivité de l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En insert est représenté $\text{Ln}(\rho)$ en fonction de $T^{-\alpha}$. A très basse température ($T < 25$ K) on observe une chute de la résistivité que nous attribuons à l'écrantage des zones appauvries en yttrium qui restent supraconductrices. Au delà de 25 K, la résistivité décroît en fonction de la température. Une zone intermédiaire apparaît entre 25 et 50 K correspondant à un mélange de comportement semi-conducteur et supraconducteur. Au delà de 50 K jusqu'à 200 K, la courbe s'ajuste avec un mécanisme VRH dont l'exposant est $\alpha = 1/3$ (Equation (4.14)). Cependant au-delà de 150 K, l'ajustement est meilleur en considérant l'exposant $\alpha = 1$, soit un mécanisme thermiquement activé. Nous n'observons pas de température de transition métal / semi-conducteur en fonction de la température, celle-ci doit se situer à une valeur de température supérieure à 300 K.

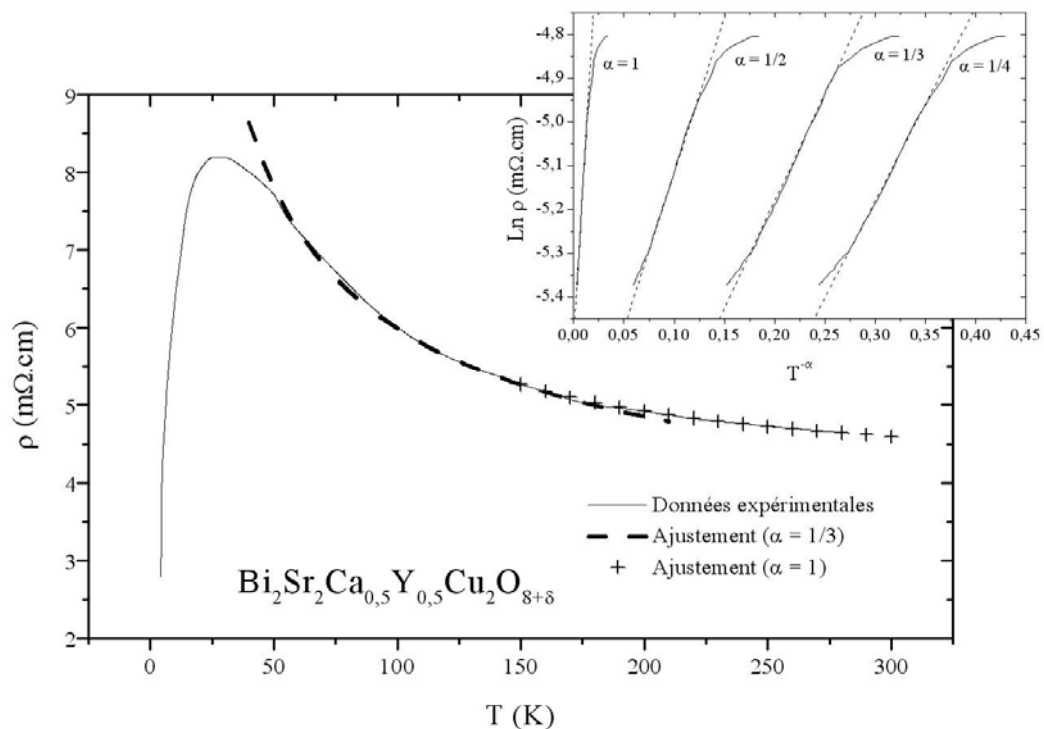


Figure 4.39 : Ajustements de la courbe de résistivité de l'échantillon semi-conducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. La résistivité est expliquée par un mécanisme de saut par trous entre 50 et 175 K et par un mécanisme thermiquement activé au delà de 150 K.

Notre choix $\alpha = 1/3$ (VRH 2D) se justifie dans le fait que c'est avec cet exposant que le plus large ajustement en température est observé.

Parmi les compositions étudiées et dopées à l'yttrium, nous n'avons élaboré qu'un seul composé semi-conducteur. Au prochain paragraphe, nous montrerons que les échantillons substitués en zinc présentent également une transition métal / semi-conducteur en fonction de la concentration de zinc, et nous discuterons de l'ensemble des valeurs obtenues.

A partir de l'équation (4.17) et en considérant une valeur de densité d'états comprise entre $N(E_F) = [0,18 ; 0,43]$ états/eV/Å² [Mandal1991] pour un mécanisme 2D, on détermine un rayon de localisation a compris entre $[35,0 ; 22,5]$ Å. Ce rayon est comparable à ceux cités pour ce composé [Awana1993; Mandal1991; Sumana Prabhu1994]. Sa valeur assez importante montre que l'échantillon semi-conducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est proche de la composition de la transition métal / semi-conducteur. Dans la description de la bande de conduction proposée sur la figure 4.38, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ se situe dans le cas (b).

4.4.2.4 Effet de la substitution du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Après avoir examiné l'évolution de la résistivité en fonction de la température et du dopage en yttrium, on va étudier maintenant l'effet de la substitution d'une impureté non magnétique sur site cuivre, le zinc, sur les propriétés de transport.

Pour cette étude nous avons examiné deux séries :

- ➔ une première série où le taux de zinc est fixé ($y \sim 0,06$) et la concentration en yttrium varie : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$. Le taux de zinc a été fixé à 0,06 car selon certains auteurs on est proche de la concentration de saturation de zinc dans la structure [Kluge1995] et de plus, il s'agit de la stœchiométrie où Akoshima et al. observent une décroissance anormale de la température critique [Akoshima1998].
- ➔ Une seconde série où la concentration en zinc varie entre 0,06 et 0,1 et le taux en yttrium est fixé à $x = 0,3$ (c'est également à cette concentration qu'Akoshima a observé la décroissance anormale).

La figure 4.40 (a) présente l'évolution des courbes de résistivité en fonction de la température pour les échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($0,25 < x < 0,45$) et (b) l'évolution des courbes de résistivité en fonction de la température pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($0,06 < y < 0,1$).

Pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, on observe également une transition métal / semi-conducteur en fonction de la concentration en yttrium. La composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ est supraconductrice à très basse température ($T < 10$ K), mais semi-conductrice : en fait cette composition est proche de la composition de transition métal / semi-conducteur et peut être décrite comme un mélange de zones supraconductrices et semi-conductrices. Les transitions sont également larges reflétant les hétérogénéités de ces céramiques.

Par ailleurs, la résistivité des échantillons croît de façon importante en fonction de l'augmentation de la concentration en zinc comme le montre la figure 4.40(b) où la résistivité est représentée en échelle logarithmique. En dessous d'une concentration en zinc de 0,06, les échantillons sont supraconducteurs et au-delà de ce taux : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$ est semi-conducteur et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{8+\delta}$ est isolant.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8+\delta}$

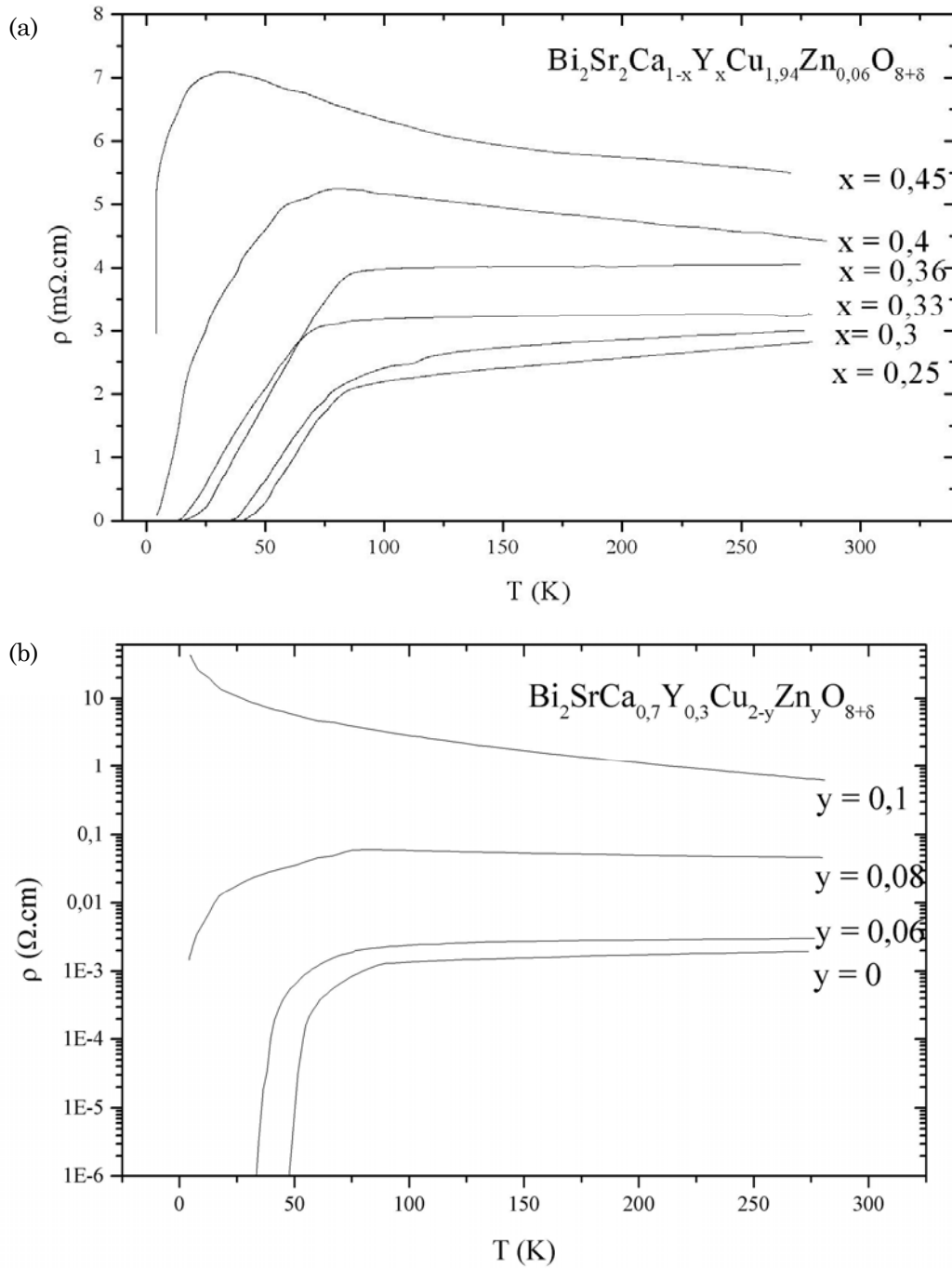


Figure 4.40 : (a) Evolution de la résistivité pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8+\delta}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

- *Evolution de la température critique T_c*

De la même façon que nous avons représenté l'évolution de la température critique pour les compositions dopées à l'yttrium (figure 4.32), la figure 4.41 représente l'évolution de la température critique avec et sans substitution du zinc en fonction de la concentration en yttrium.

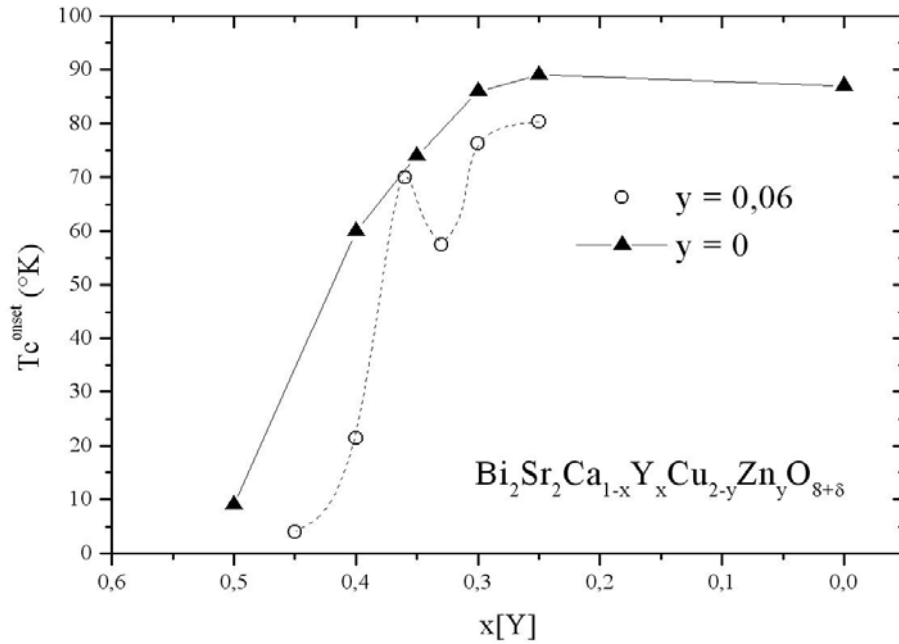


Figure 4.41 : Evolution de la température critique pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

De façon générale, les compositions avec du zinc ont une température de transition supraconductrice plus faible que les mêmes compositions sans zinc comme le montre la figure 4.41. Comme Akoshima l'a déjà montré [Akoshima1998], on retrouve une « anomalie » sur la courbe pour la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0,33$ et $y = 0,06$) où la température critique diminue plus fortement.

Ces auteurs ont attribué cette décroissance de la température critique comme une signature de piégeage de stripes dynamiques par le zinc. Tranquada et al. ont observé des stripes statiques dans le composé $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ [Tranquada1995]. Ils ont montré que cette composition avait une concentration en trou de 1/8 par site cuivre et que le dopage au néodyme piégeait les stripes dynamiques (Cf. § 1.5). En comparaison, Akoshima et al., ont attribué l'anomalie de T_c aux piégeages des stripes dynamiques et nos résultats semblent confirmer cette éventualité. Soulignons cependant que la mise en ordre des charges constitue un phénomène local. Il paraît donc difficile de l'observer par des mesures globales tel que le transport.

Un fait notoire qui ressort de nos travaux après l'analyse RX de ces échantillons, est que la diminution anormale de T_c pour l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ est liée à l'anomalie de la longueur des paramètres de maille **a** et **b** (figure 4.19) et à l'accroissement irrégulier de la largeur à mi-hauteur des pics (figure 4.20). Cela signifie qu'il y a plus de désordre dans la structure pour cette composition et qu'il pourrait exister une corrélation entre le changement structural et la chute observée de température critique.

Après s'être intéressé à l'évolution des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de zinc fixe à $y = 0,06$, on va étudier les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux d'yttrium fixe et un taux de zinc variable.

D'après nos travaux (Cf. figure 4.40(b)), la concentration critique de zinc qui sépare les compositions métalliques des compositions semi-conductrices est compris entre $y = 0,06$ et $0,08$. La figure 4.42 représente l'évolution de la température critique pour les compositions supraconductrices en comparaison avec des travaux publiés par Kluge et al. et Akoshima [Akoshima1998; Kluge1995].

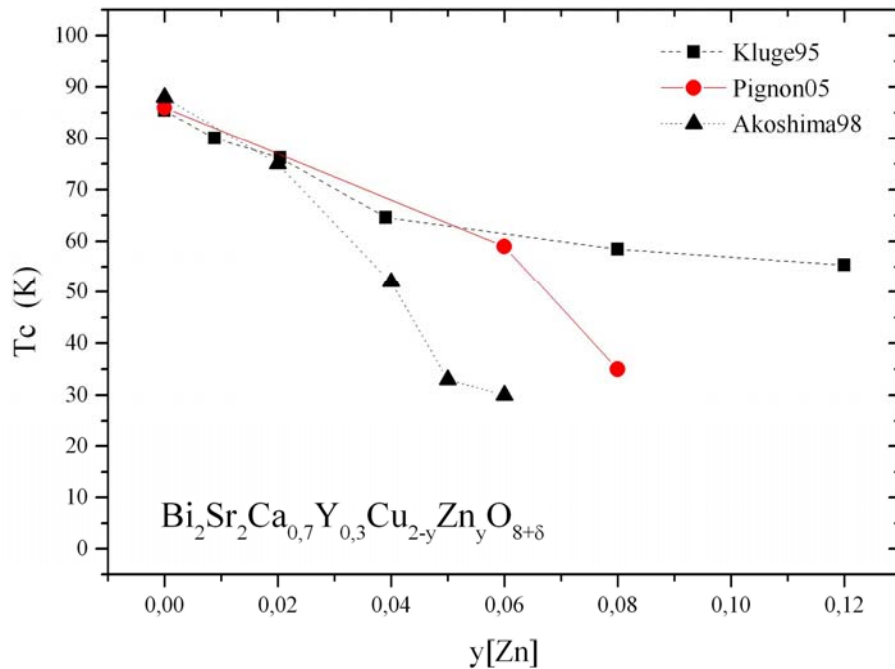


Figure 4.42 : Evolution des températures critiques pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Au delà de la concentration en zinc de 0,08, nous n'observons plus de supraconductivité dans nos échantillons. Ce résultat est en désaccord avec les travaux de Kluge qui ont déterminé une température critique pour les mêmes compositions. Selon ces auteurs, un taux de zinc de 0,06 correspond à la limite de solubilité du zinc dans la structure. Ils en déduisent qu'en dessous de ce taux la variation de la température critique est linéaire en fonction du taux de zinc, et qu'au dessus, le zinc n'entre plus dans la structure et que les propriétés supraconductrices du matériau ne sont plus affectées.

Quant à Akoshima et al. [Akoshima1998], ils montrent au contraire une diminution plus importante de la température critique en fonction du taux de zinc.

- *Etude de la partie linéaire de la résistivité*

La figure 4.43 représente l'évolution de la résistivité résiduelle et de la pente telle que $\rho = \rho_0 + (d\rho/dT) \cdot T$ pour la partie métallique des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ avec $x < 0,4$.

Sans surprise, les résistivités résiduelles des échantillons avec zinc sont supérieures. Comme nous l'avons expliqué, celles-ci reflètent les interactions électrons/défauts-impuretés. Le zinc agissant comme une impureté, ρ_0 augmente.

Par contre, comme pour les échantillons sans zinc ($x[\text{Y}] < 0,3$), on observe une diminution de la pente de la partie métallique. Cette baisse est en désaccord avec la diminution du taux des porteurs. Cette différence est observée pour des compositions proches de la composition critique qui sépare le comportement métallique du comportement semi-conducteur. On peut donc supposer que cette pente correspond à la somme de zones métalliques avec des zones semi-conductrices. Ces dernières ayant une pente négative, la pente résultante est abaissée. Cette diminution de la pente est donc plus à attribuer à des hétérogénéités de compositions grains à grains qu'à des phénomènes physiques intra-grains.

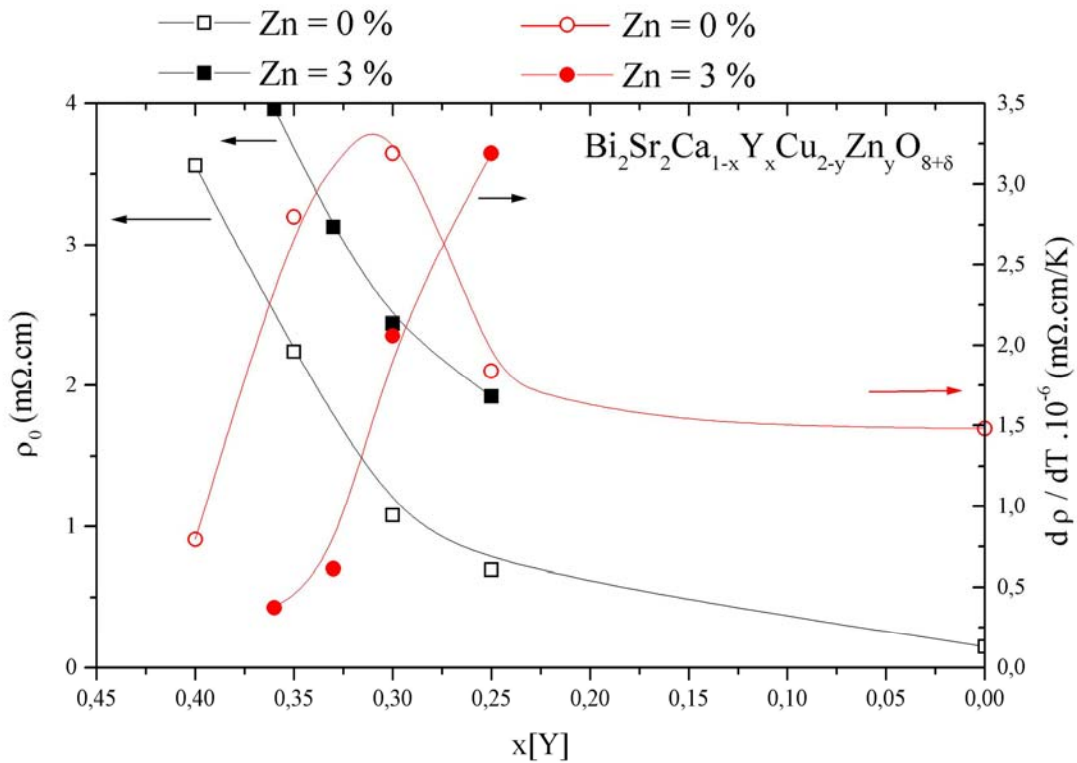


Figure 4.43 : Evolution de la résistivité résiduelle et de la pente des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

- *Etude des échantillons semi-conducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$*

Kluge et al. ne présentent pas les courbes de résistivité de leurs travaux : on ne peut donc pas savoir si certaines de leurs compositions dopées présentent un caractère semi-conducteur. A contrario, Akoshima et al. présentent les courbes de résistivité et ils observent une transition métal / semi-conductrice en fonction du taux de zinc. Un résultat qu'ils observent et que nous observons également est que certaines de leurs compositions semi-conductrices présentent, comme notre échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, un comportement supraconducteur à basse température. Ce résultat est différent des compositions dopées yttrium, exemptes de zinc, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ où les compositions semi-conductrices à haute température ne sont pas supraconductrices à basse température. Ce résultat suggère que le mécanisme de conductivité VRH (et donc la localisation des états) n'est pas uniquement lié qu'à la concentration des porteurs (qui varient très peu avec la substitution au zinc) mais également au désordre qu'entraîne la substitution. Aux vues des résultats, on peut déduire que le désordre créé par la substitution est plus important dans le cas du zinc que celui créé par l'yttrium.

Pour mieux étudier cet aspect, nous avons déterminé le rayon de localisation a de nos échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ présentant un caractère semi-conducteur. L'ensemble des courbes est présenté sur la figure 4.44.

L'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ est ajusté sur un large intervalle de température avec un mécanisme VRH bi-dimensionnel ($\alpha = 1/3$). Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en zinc, un changement de mécanisme de conduction 2D ($\text{Zn} = 0,06$ et $0,08$) à 3D ($\text{Zn} = 0,1$) est observé.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

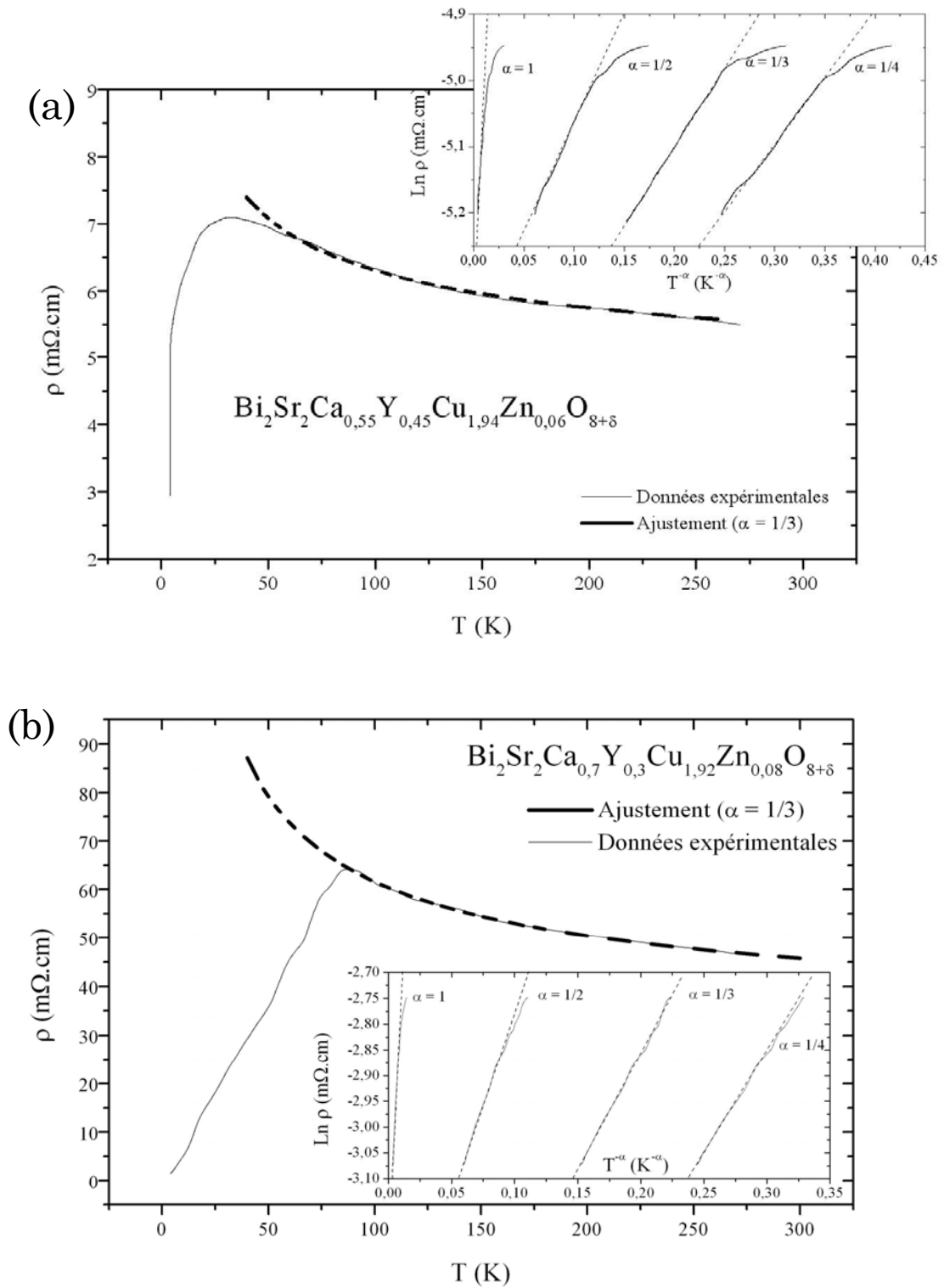


Figure 4.44 : Ajustement VRH des compositions semi-conductrices $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$: (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$.

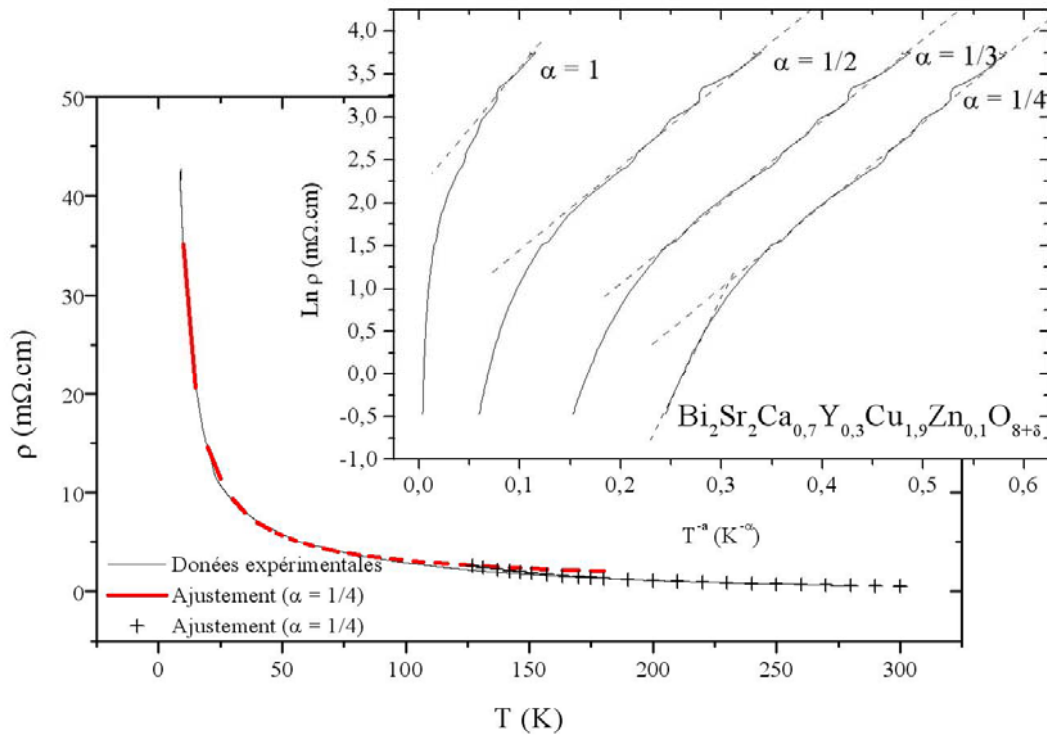


Figure 4.45 : Ajustement VRH de la composition semi-conductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{8+\delta}$.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, le rayon de localisation a est déterminé à partir de la valeur T_0 déduite des ajustements (Cf. équations (4.17) et (4.18)).

Pour le calcul, nous avons utilisé les valeurs de densité d'états suivantes, proposées par Mandal et al. [Mandal1991] : en 2D $N(E_F) = 18 - 43.10^{-2}$ états/eV/Å² et en 3D $N(E_F) = 2,25 - 5,62.10^{-2}$ états/eV/Å³. Le tableau 4.46 résume l'ensemble des valeurs obtenues pour nos compositions semi-conductrices.

	Dimensionnalité	T_0 (K)	a (Å)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par l'yttrium)	2D	113	22,5 - 35
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par l'yttrium et le zinc)	2D	19	76 - 118
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par le zinc)	2D	10	55- 85
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par le zinc)	3D	9185	6,5 – 8,6

Tableau 4.46 : Récapitulatif des valeurs T_0 et rayon de localisation déterminés sur les compositions semi-conductrices.

Plus la substitution en zinc est importante, plus le rayon de localisation est petit. Ce résultat est comparable au dopage à l'yttrium, hormis que la concentration en zinc introduite ici ($y = 0,06$ à $0,1$ soit 3 à 5 %) est très inférieure à la concentration en yttrium ($>$

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2Zn_yO_{8+\delta}$

50 %) pour obtenir le même résultat. Le comportement VRH observé ne peut pas être seulement attribué qu'à la variation des porteurs qui est faible pour les substitutions en zinc.

Puisque le rayon de localisation évolue dans le même sens que le recouvrement des fonctions d'onde, on en déduit que le recouvrement est très faible pour les compositions fortement dopées en yttrium et pour les compositions en zinc. Puisque le mécanisme VRH est lié aux sauts entre états localisés, cela signifie qu'une faible quantité de zinc entraînerait une localisation plus importante des porteurs.

Ceci peut-être expliqué par le fait que la substitution du zinc s'effectue dans les plans CuO_2 alors que celle de l'yttrium se fait entre les plans conducteurs. Nous avons montré que la localisation était expliquée par la distribution aléatoire yttrium/calciure. L'augmentation de la conductivité entre états localisés s'effectue par la diminution du taux de recouvrement des fonctions d'onde et cela perpendiculairement aux plans conducteurs (Cf. 4.47 gauche). Or le zinc se distribue aléatoirement dans les plans conducteurs. Par conséquent la diminution du recouvrement des fonctions d'onde s'effectue plus rapidement dans ces mêmes plans (Cf figure 4.47 droite). La conductivité entre états localisés apparaîtrait plus rapidement en fonction de la substitution au zinc.

Pour résumer, l'origine du comportement semi-conducteur que l'on observe pour les échantillons dopés yttrium et dopés yttrium/zinc semble être la même : i.e. conductivité entre états localisés des porteurs. La localisation est expliquée par la distribution aléatoire de l'yttrium sur site calcium et/ou du zinc sur site cuivre. On suppose que la conductivité entre états localisés se forme plus vite pour la substitution au zinc car celui-ci est directement substitué dans les plans conducteurs et que la diminution du recouvrement des fonctions d'onde y est plus effective. La figure 4.47 résume l'ensemble de ces résultats.

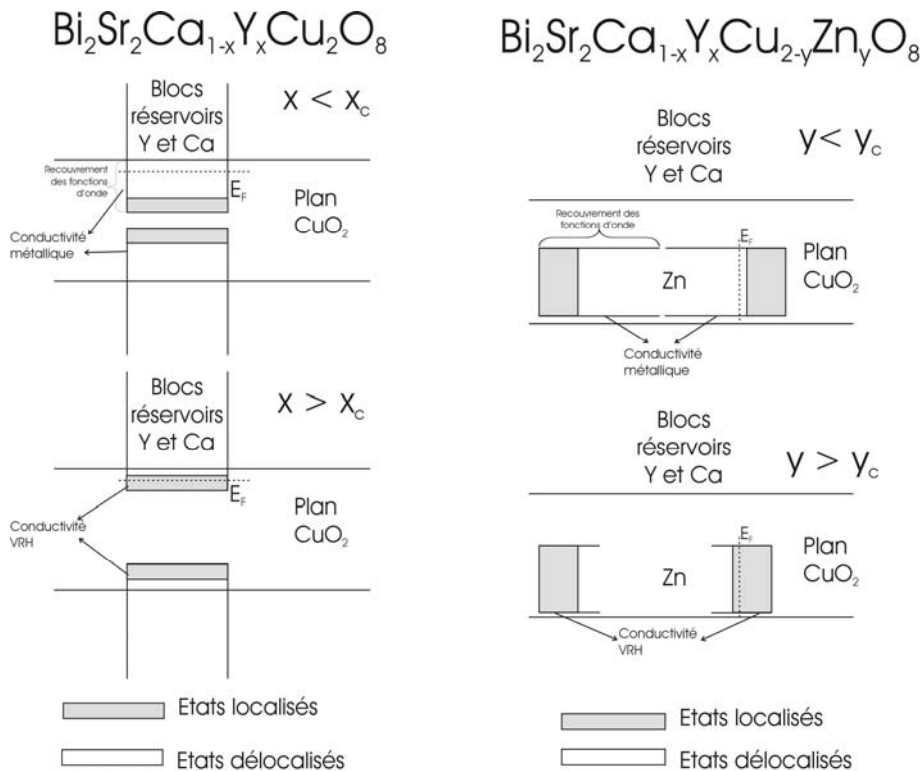


Figure 4.47 : Evolution du recouvrement des fonctions d'onde en fonction du dopage à l'yttrium (gauche) et de la substitution au zinc (droite). Le recouvrement diminue plus rapidement lors de la substitution au zinc. La conductivité entre états localisés apparaît plus rapidement lors du dopage au zinc.

4.4.2.5 Influence de la nature du dopant sur site calcium dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Après avoir étudié le comportement des céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$, nous nous proposons d'étudier l'influence d'autres dopants sur site calcium avec des rayons ioniques. En plus de l'effet du dopage, nous allons également nous intéresser à l'effet de l'impureté zinc. Pour cela, nous allons déterminer l'évolution des températures critiques de ces compositions. Ces températures seront déduites de mesures de résistivité.

Dans cette étude, nous doperons au gadolinium, à l'euporium, au samarium, au néodyme et au lanthane ; c'est à dire les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{R}_{0,33}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec **R = Y, Gd, Eu, Sm, Nd et La**.

Plus de précisions sur l'effet de ces dopants sont données dans le paragraphe 2.1.2.4. La concentration $x[\text{R}] = 0,33$ en dopant a été choisie parce que, associée à la concentration de $y[\text{Zn}] \sim 0,06$ en zinc, cette composition correspond à une forte diminution de la température critique [Akoshima1998; Ilonca2000].

Il faut noter que le dopage en oxygène des différents composés est comparable, les traitements thermiques ayant été réalisés dans les mêmes conditions de durée et de température et sous air. Ayant une concentration équivalente en oxygène, les effets du observés sont les conséquences directes des différents dopants.

Pour modifier les fluctuations antiferromagnétiques, du zinc a été substitué sur le site cuivre avec une concentration $y = 0,06$: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{R}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

L'ensemble des poudres a été synthétisé par voie citrate modifiée en suivant le protocole présenté dans le paragraphe 4.2. Les poudres ont été caractérisées aux rayons X et ne présentent pas de phases secondaires, semblant indiquer que les dopants sont bien insérés dans la structure. Les analyses EDS ont confirmé l'homogénéité stœchiométrique des compositions. Certaines compositions sont indiquées ci-dessus :

Dopage en La : $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_{1,78}\text{Ca}_{0,73}\text{La}_{0,36}\text{Cu}_{1,99}\text{O}_{8+\delta}$

Dopage en La/Zn : $\text{Bi}_{2,02}\text{Sr}_{1,78}\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,37}\text{Cu}_{1,96}\text{Zn}_{0,07}\text{O}_{8+\delta}$

Dopage en Nd : $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_{1,68}\text{Ca}_{0,73}\text{Nd}_{0,36}\text{Cu}_{1,99}\text{O}_{8+\delta}$

Dopage en Nd/Zn : $\text{Bi}_{2,01}\text{Sr}_{1,81}\text{Ca}_{0,74}\text{Nd}_{0,35}\text{Cu}_{1,96}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{8+\delta}$

Les compositions sont toutes légèrement déficitaires en strontium. Nous avons souligné au § 2.1.2.4, que le lanthane ne pouvait se substituer sur site strontium. Cela reste à vérifier.

Nous allons nous intéresser à l'effet (i) du rayon ionique, (ii) du moment magnétique du dopant et (iii) du zinc, sur l'évolution de la température critique.

Le tableau 4.48 présente le rayon ionique [Shannon1976] et le moment magnétique des dopants ici étudiés [Trémollet2000].

R	r_i (Å)	m_{eff} (μ_B)
Y^{3+}	1,04	0
Gd^{3+}	1,078	7,94
Eu^{3+}	1,087	0
Sm^{3+}	1,098	0,85
Nd^{3+}	1,123	3,62
La^{3+}	1,172	0

Tableau 4.48 : Rayon ionique et moment magnétique des dopants ici utilisés.

• *Etude des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$*

Les courbes de résistivité obtenues sont montrées sur la figure 4.49.

A haute température, les échantillon dopés yttrium et lanthane sont les seuls à montrer un caractère métallique ($d\rho/dT > 0$). Les autres échantillons sont semi-semiconducteurs ($d\rho/dT < 0$) et l'évolution de la résistivité avec la température est linéaire : la conductivité ne peut pas être décrite par un mécanisme VRH.

Tous les échantillons ici étudiés sont supraconducteurs à basse température, l'évolution de leur température critique est représentée sur la figure 4.51.

Il est difficile de faire une corrélation entre le moment magnétique et les valeurs de résistivité. En effet, les deux échantillons diamagnétiques (europium et lanthane) correspondent aux deux courbes extrêmes de la figure 4.49.

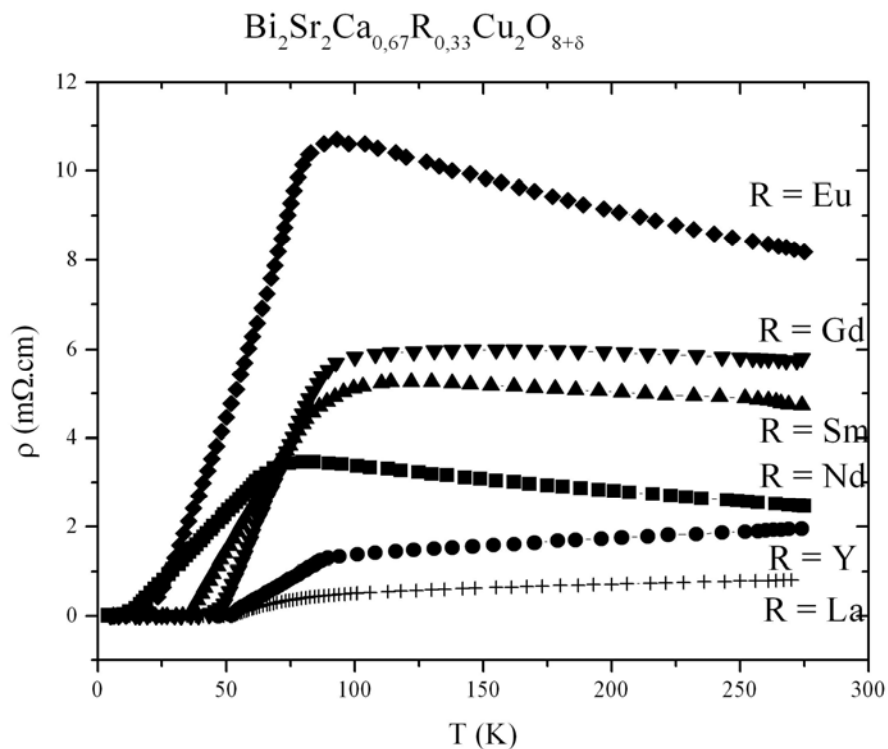


Figure 4.49 : Courbes de résistivité des échantillons dopés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

• *Etude des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$*

L'effet combiné de substitutions sur site calcium et zinc sur site cuivre conduit aux courbes de résistivité obtenues sont montrées sur la figure 4.50.

Dans l'ensemble les échantillons sont semi-conducteurs à haute température, hormis l'échantillon dopé yttrium. Cependant, la pente correspondante est relativement faible. Les échantillons sont également supraconducteurs à basse température. Leurs températures critiques sont présentées sur la figure 4.51.

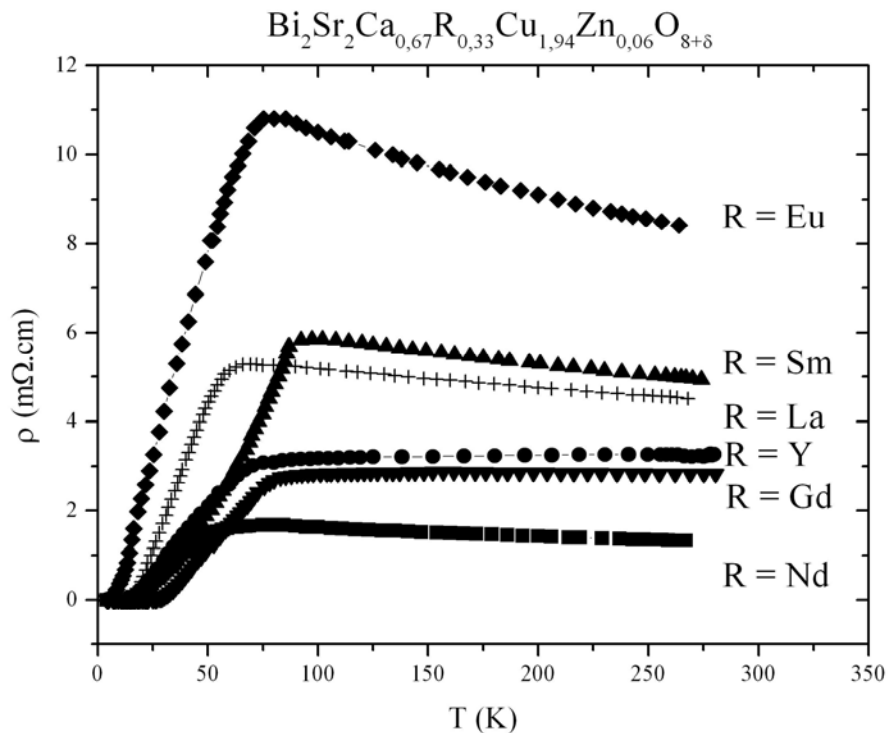


Figure 4.50 : Courbes de résistivité des échantillons dopés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

- *Evolution de la température critique des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$*

L'évolution des températures critiques, déduites des courbes de résistivité des figures 4.49 et 4.50, est représentée en fonction du rayon ionique des dopants sur la figure 4.51.

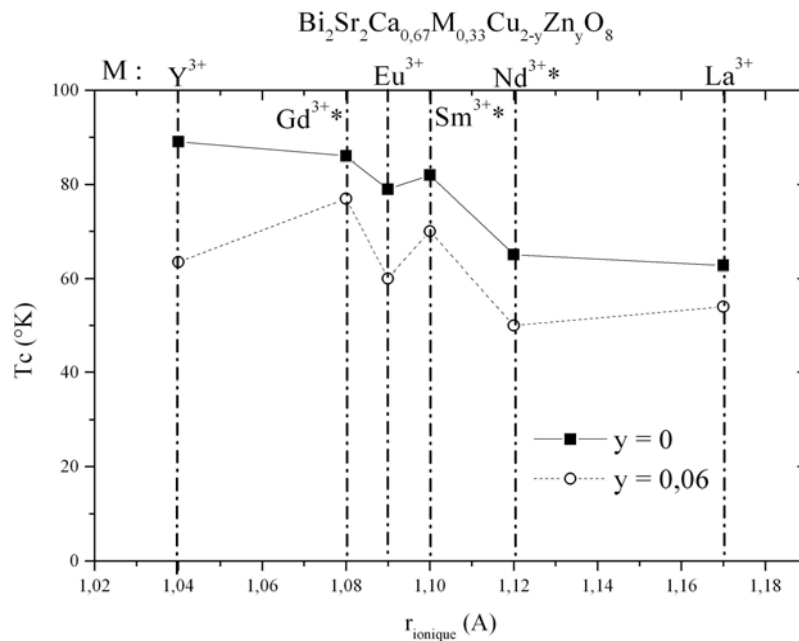


Figure 4.51 : Evolution des températures critiques des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du rayon des dopants R^{3+} . L'astérisque * indique les dopants magnétiques.

Pour les compositions sans zinc, la température critique diminue lorsque le rayon ionique des dopants augmente. Cela suggère qu'il y a une corrélation entre la supraconductivité, ici avec la température critique, et la structure de ces échantillons. Des travaux complémentaires de ces structures permettront de le vérifier.

On observe une diminution de la température critique lorsque le zinc est inséré sur le site du cuivre. L'évolution des T_c en fonction du rayon des dopants est comparable entre les échantillons substitués et non-substitués en zinc.

De façon générale, le magnétisme du dopant, hors plans conducteurs, a peu d'effet sur la température critique. Les dopants non-magnétiques (ici lanthane et europium, mais pas yttrium) semblerait diminuer la température critique. Le magnétisme joue un rôle primordial sur les phénomènes d'ordre ayant un lien étroit avec l'apparition ou non de la supraconductivité. C'est ce que l'on observe par la substitution du zinc (diamagnétique) qui vient troubler l'ordre antiferromagnétique des plans conducteurs (Cf §1.7). Des mesures de susceptibilité magnétique doivent être réalisées afin d'approfondir et coupler les résultats avec ceux des mesures de résistivité sur ces composés.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé et étudié des poudres céramiques de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé par diffraction de RX et par microscopie électronique à balayage, des poudres de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ synthétisées par voie solide et par voie citrate modifiée. Les diffractogrammes obtenus et les microstructures mettent en évidence que la voie citrate modifiée donne des poudres monophasées, avec des grains homogènes contrairement aux poudres synthétisées par la voie solide habituellement utilisée. C'est donc à partir de cette voie citrate modifiée que les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ont été synthétisées.

L'étude des diagrammes RX montre que l'élément yttrium s'insère correctement dans la structure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Lorsque la concentration en yttrium augmente, il y a augmentation des paramètres de maille a et b, et diminution du paramètre c. L'étude montre également qu'il y a plus de défauts suivant les directions (00l) et particulièrement pour un taux d'yttrium x compris entre 0,3 et 0,4. Lorsque le zinc est substitué sur site cuivre, on retrouve ces mêmes résultats, mais on observe également une augmentation du paramètre a, accompagné d'une diminution de b, dans l'intervalle $x \sim [0,3 ; 0,4]$.

Les micrographies MEB ont montré que la taille des grains diminuait lorsque le dopage en yttrium augmente. Une étude dilatométrique a permis de montrer que la densification de l'ensemble des céramiques à base de bismuth était difficile.

Les analyses EDS/WDS ont permis de vérifier la bonne stœchiométrie de ces échantillons céramiques. Les analyses thermogravimétriques montrent que la concentration en oxygène ne varie en fonction du dopage.

Les mesures d'aimantation effectuées montrent une diminution du volume supraconducteur en fonction de l'augmentation du dopage en yttrium de ces compositions. Ce même résultat est obtenu, avec une diminution plus forte, sur les compositions où l'impureté zinc est insérée. Cette analyse ne montre néanmoins aucune variation de la température critique lorsque le zinc est inséré dans les compositions. Ce résultat suggère qu'il existe des hétérogénéités de composition avec des régions riches et pauvres en zinc.

Les études de résistivité effectuées sur les compositions sans zinc font apparaître une valeur de composition critique x_c en yttrium. En dessous de cette valeur, les

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

compositions sont métalliques à haute température et supraconductrices à basse température. Au dessus de x_c , elles présentent une conductivité de type VRH. Le même changement est observé avec la substitution en zinc. La concentration critique de zinc y_c ($y \sim 0,06$ soit 3%) est nettement inférieure à x_c de l'yttrium ($x \sim 0,5$ soit 50 %). Si le mécanisme VRH observé à forte concentration en yttrium est lié au désordre (distribution aléatoire Y^{3+} sur Ca^{2+}) qui entraîne la localisation des états en bord de bandes de conduction, nos résultats semblent montrer que cette localisation est plus efficace par l'impureté zinc. Cette augmentation plus rapide de la localisation par le zinc peut s'expliquer par le fait que sa substitution à lieu directement dans les plans conducteurs.

Pour la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, on obtient une chute plus brutale de la température critique. Selon certains auteurs, cette dépression est une signature de stripes statiques. Le désordre structural et la diminution ou de l'augmentation irrégulière des paramètres de maille a ou b observés pour cette composition pourrait expliquer également cette chute de température critique. Cela rejoindrait le scénario de piégeage structural de stripes dans le composé $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ par le néodyme [Tranquada1995].

Nous avons également étudié l'influence d'autres dopants sur site calcium : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ et La). L'ensemble des compositions sont supraconductrices et leurs températures critiques diminuent au fur et à mesure que le rayon ionique de R augmente pour les compositions sans zinc. Lorsque celui-ci est inséré, les températures critiques sont abaissées, en accord avec le caractère diamagnétique du zinc.

Les céramiques ici élaborées par voie citrate modifiées sont monophasées et présentent des propriétés physiques intéressantes et relativement cohérentes avec les autres études de la littérature. Voilà pourquoi, nous les utiliserons comme précurseurs pour la croissance de monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$, dans le but de comparer leur comportement à celui de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.