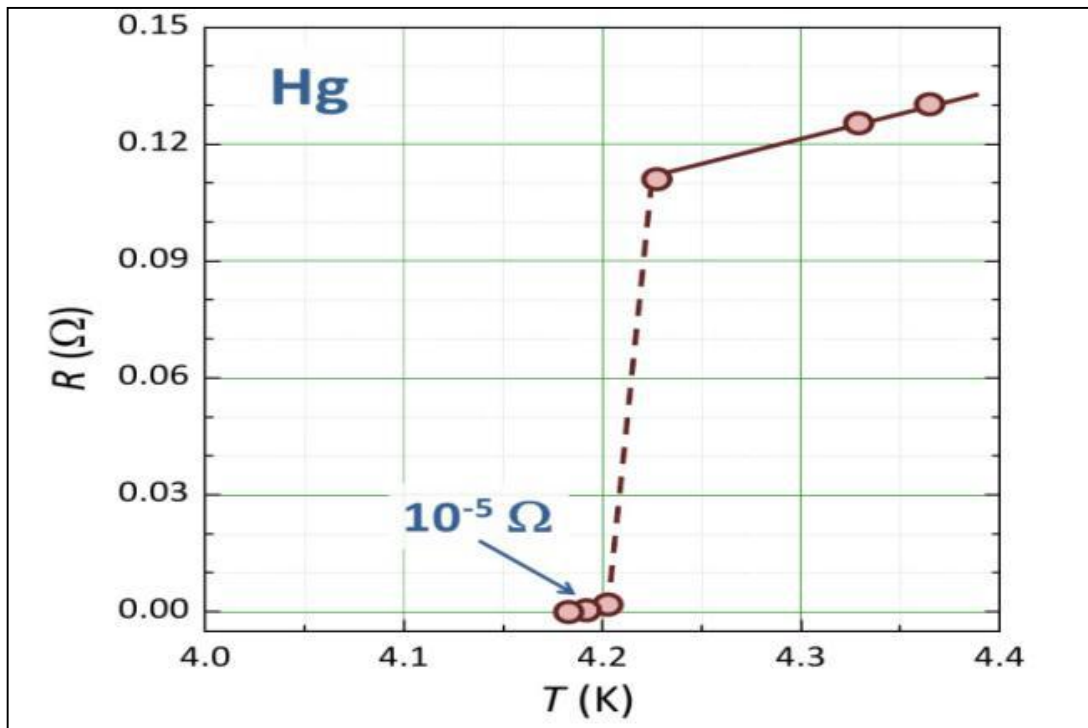


Les propriétés électroniques générales des cuprates

I.1. Historique

En 1911, deux ans après avoir réussi la liquéfaction de l'Hélium atteignant alors la plus basse température connue **4,2 Kelvin**, c'est-à-dire **-269°C**, le physicien Heike Kamerling Onnes [10] proposa à son élève Gilles Holst de mesurer la résistivité d'un barreau de mercure. Ils découvrirent que celle-ci s'annulait en dessous de **4,15 K** que l'on appelle température de transition T_C . Holst fit et refit les expériences, vérifia les instruments de mesure mais le doute n'était plus permis : le phénomène se confirmait. Leurs résultats sont illustrés sur la figure (I.1) ci-dessous.



FigI.1. Courbe de résistance du mercure en fonction de la température [10].

L'absence de résistivité du matériau, c'est-à-dire que celle-ci ne soit ni faible ni très faible mais totalement absente, est le premier phénomène spectaculaire de la supraconductivité.

En 1933, W. Meissner et R. Oschenfeld [11] découvrirent la propriété d'un barreau pur du plomb à être « imperméable » aux faibles champs magnétiques : le diamagnétisme parfait, que l'on appelle depuis effet Meissner. Ce diamagnétisme, qui est le second effet surprenant de

Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

la supraconductivité, se traduit par la capacité d'un supraconducteur à émettre un champ magnétique opposé à un autre champ qui lui serait appliqué.

En 1957, apparut la théorie B.C.S [9], du nom de ses initiateurs John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer, qui décrivait en partie le principe fondamental de la supraconductivité stipule qu'à basse température, les électrons se déplacent par paires, appelées paires de Cooper.

C'est grâce à cette théorie de base que les chercheurs ont pu progresser dans leur recherche de matériaux supraconducteurs à « haute température ». Les alliages contenant du Niobium se révélant les plus efficaces, on l'utilisa donc dans la majorité des composés supraconducteurs. Malheureusement, tous les alliages testés ne dépassaient pas une température supérieure à **23 K** et la théorie B.C.S semblait avoir trouvé ses limites.

C'est en 1986, année charnière dans l'histoire des supraconducteurs, que la théorie B.C.S fut remise en cause, avec la découverte, par des ingénieurs d'IBM Zurich, Bednorz et Müller [1] d'un supraconducteur à **34 K**. Ainsi virent le jour de nouvelles générations de composés tels que Ba-La-Cu-O, Y-Ba-Cu-O et Tl-Sr-Ca-Cu-O, les deux derniers permettant de dépasser la température de l'azote liquide (**77 K**, soit **-196 °C**). Ainsi Tl-Sr-Ca-Cu-O atteignait une température critique de **125 K**.

Les supraconducteurs à base de bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ou la famille (BSCCO) avec ($n = 1, 2, 3$) [3,4], les supraconducteurs à base de thallium $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ [5-7] avec

($m = 1, 2 ; n = 1, 2, 3 \dots$) et les supraconducteurs à base de mercure $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$ [8,9] sont les premiers nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique (en bref SHTC) découverts figurant les cuprates qui sont des oxydes céramiques à base de cuivre. En 2001, le groupe du japonais J. Akimitsu [12] a découvert la supraconductivité dans le MgB_2 , un composé binaire simple est bien connu.

Un nouveau souffle dans la quête de la supraconductivité a également été donné par la découverte en 2008 de supraconducteurs à base de fer par l'équipe de H. Hosono [13]. Ils présentent une T_C maximale de **64K**. Plus récemment en 2016, des matériaux ultra-légers H_2S sous haute pression (d'environ 50 GP) ont permis d'atteindre une T_C de l'ordre de **190K** [14].

Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

La figure I.2 présente l'évolution de la température critique des matériaux supraconducteurs les plus représentatifs en fonction des années de découverte entre 1900 et 2010.

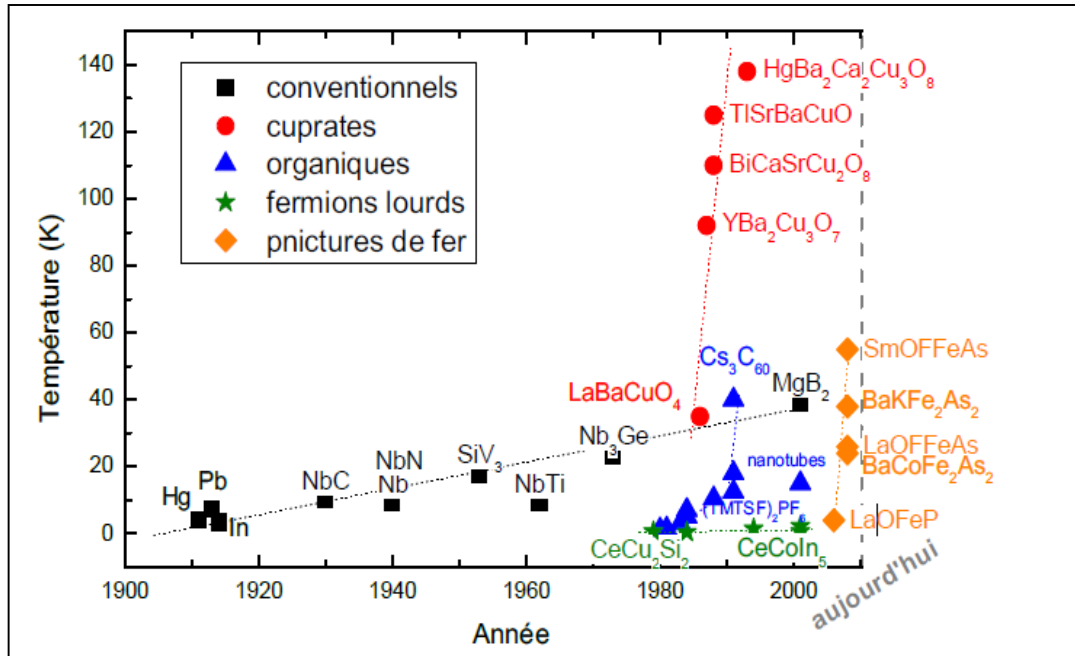


Fig I. 2. Evolution de la T_c avec la découverte des matériaux supraconducteurs [15].

I.2. Propriétés fondamentales des supraconducteurs

I.2.1. Résistance électrique nulle

En l'absence de champ magnétique extérieur, la résistivité électrique d'un matériau supraconducteur chute brutalement à zéro quand il est refroidi à une température plus basse que la température critique T_c. Cette propriété physique est une caractéristique du matériau supraconducteur, figure I.3.

En appliquant un fort champ magnétique externe, la température critique baisse et le supraconducteur peut perdre cette propriété (résistivité nulle) [16]. La phase supraconductrice est stable en dessous de T_c. La phase normale au dessus de T_c possède généralement les propriétés d'un métal ordinaire.

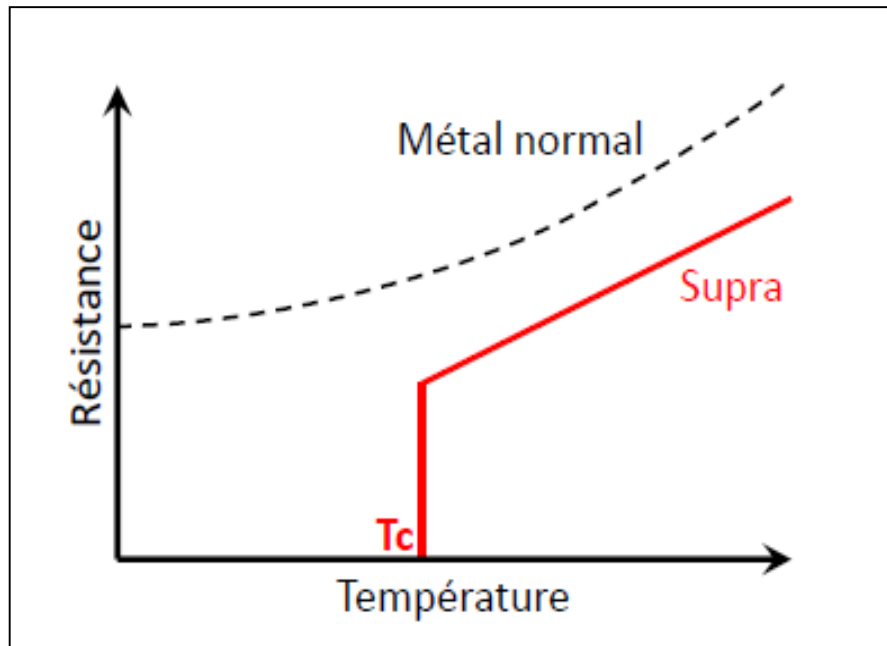


Fig. I.3. Schéma de la résistance électrique en fonction de la température pour un métal normal (pointillé en noir) et un supraconducteur (rouge). La résistance du métal diminue avec la température et a une valeur finie à $T = 0$ (Zéro absolu). La résistance d'un supraconducteur s'abaisse avec la température pour chuter brutalement à zéro à $T = T_c$ [16].

La courbe de résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur comporte cinq zones caractéristiques comme le montre la figure. I.4.

1. $T < T_{C, \text{offset}}$: Le matériau (échantillon) est entièrement dans l'état supraconducteur ;
2. $T = T_{C, \text{offset}}$: Début de la transition résistive ($\rho(T) = 0$ ou 10% de la valeur à l'état normal avant la transition suivant les définitions) ;
3. $T_{C, \text{offset}} < T < T_{C, \text{onset}}$: L'échantillon est dans un état intermédiaire entre l'état supraconducteur et l'état normal ; On observe donc une largeur de transition $\Delta T = (T_{C, \text{onset}} - T_{C, \text{offset}})$ qui peut caractériser la qualité de la connexion des grains pour les matériaux polycristallins ;

4. $T = T_{C, \text{onset}}$: Disparition de la supraconductivité (température de début de la transition ou température correspondant à 90% de la valeur à l'état normal avant la transition suivant les définitions);

5. $T > T_{C, \text{onset}}$: Comportement métallique ou normal de l'échantillon.

La largeur de transition ΔT est aussi sensible aux imperfections cristallines (impuretés, joint de grains, précipités...). Ainsi le pied de la transition (valeurs proches de $T_{C, \text{onset}}$) s'élargit en présence d'hétérogénéités.

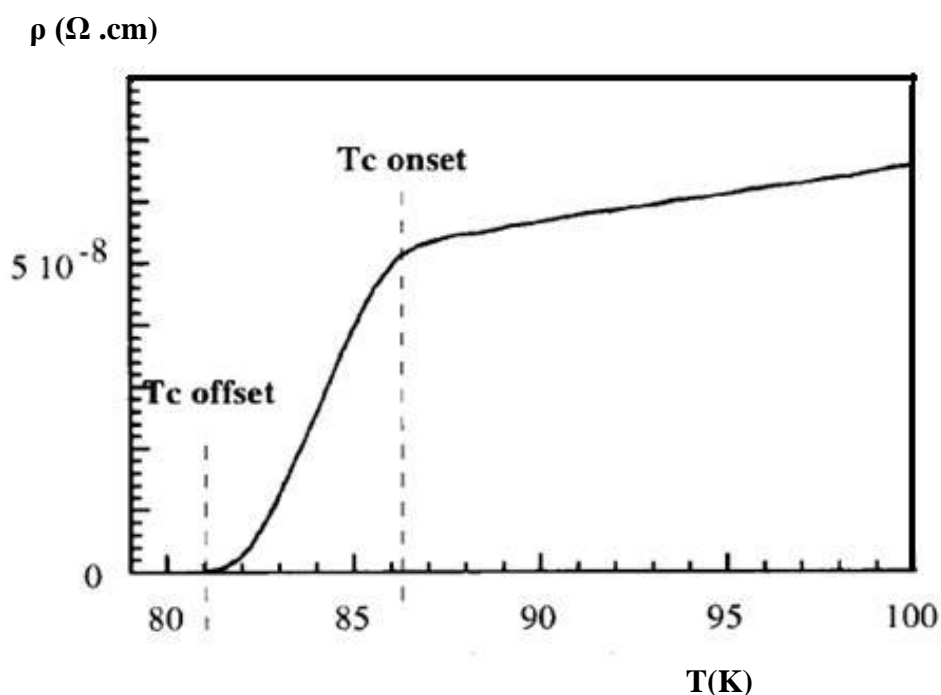


Fig. I.4. Variation de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur [17].

I.2.2. Effet Meissner ou diamagnétisme parfait

En 1933 W. Meissner et R. Oschenfeld [11] découvrirent que lorsqu'un supraconducteur est refroidi au dessous de sa température critique T_C en présence d'un faible champ magnétique extérieur H inférieur à un champ H_C caractéristique du matériau, celui-ci est expulsé du matériau. De la même façon, si l'on refroidit le supraconducteur puis on applique un faible champ magnétique, les lignes du champ ne pénètrent pas dans le matériau. Le champ magnétique d'induction \mathbf{B} à l'intérieur du matériau est donc nul (figure 5).

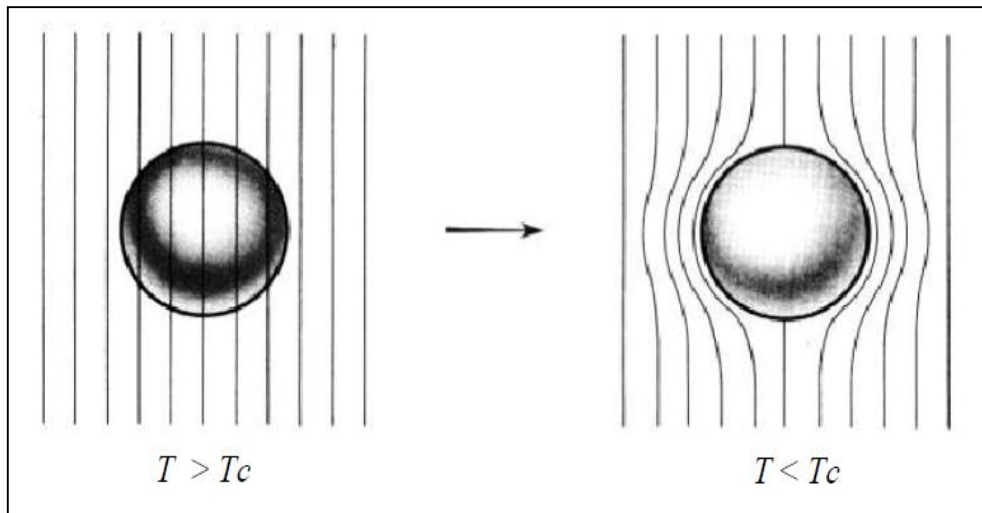


Fig I. 5. Effet Meissner dans une sphère supraconductrice. Les lignes d'induction sont "éjectées" de la sphère [11].

Cette caractéristique appelée «**effet Meissner** » est expliquée par l'apparition de super-courants à la surface du matériau qui créent un champ magnétique \vec{B}_S qui s'oppose à celui du champ magnétique extérieur \vec{B}_a et le repousse. Ce comportement montre le caractère inhabituel des supraconducteurs par rapport aux conducteurs parfaits. Les matériaux qui présentent cette propriété sont donc des diamagnétiques parfaits. Le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur \vec{B} est donc nul :

$$\vec{B} = \vec{B}_a + \vec{B}_S = \vec{0} \quad (\text{SI}) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$$\vec{B}_S = \mu_0 \vec{M}, \quad \vec{B}_a = \mu_0 \vec{H}_a \quad \text{et} \quad \vec{M} = \chi \vec{H}_a \quad (\text{I.2})$$

D'où :

$$\mu_0 \vec{H}_a (1 + \chi) = \vec{0} \quad \text{et} \quad \chi = -1 \quad (\text{I.3})$$

\vec{M} : est l'aimantation et χ la susceptibilité.

H_a : est le champ magnétique appliqué et B l'induction magnétique à l'intérieur du matériau.

μ_0 : est la perméabilité magnétique du vide.

Si l'on place un aimant au-dessus d'un supraconducteur, on observe qu'il est en lévitation comme l'illustre la figure I.6. Les matériaux supraconducteurs se comportent donc comme des diamagnétiques parfaits.



Fig I.6. Phénomène de lévitation d'un aimant au dessus d'un supraconducteur SHTC baignant dans de l'azote liquide [18].

I.3. Paramètres critiques d'un supraconducteur

L'état supraconducteur non dissipatif est défini par trois facteurs très importants : la température critique (T_C), le champ critique (H_C), et la densité de courant critique (J_C). Chacun de ces paramètres dépend des deux autres. Le maintien de l'état supraconducteur exige que le champ magnétique et la densité de courant, aussi bien que la température, demeurent en-dessous des valeurs critiques qui dépendent du matériau. Le diagramme de phase de la figure I.7, montre le rapport entre ces paramètres.

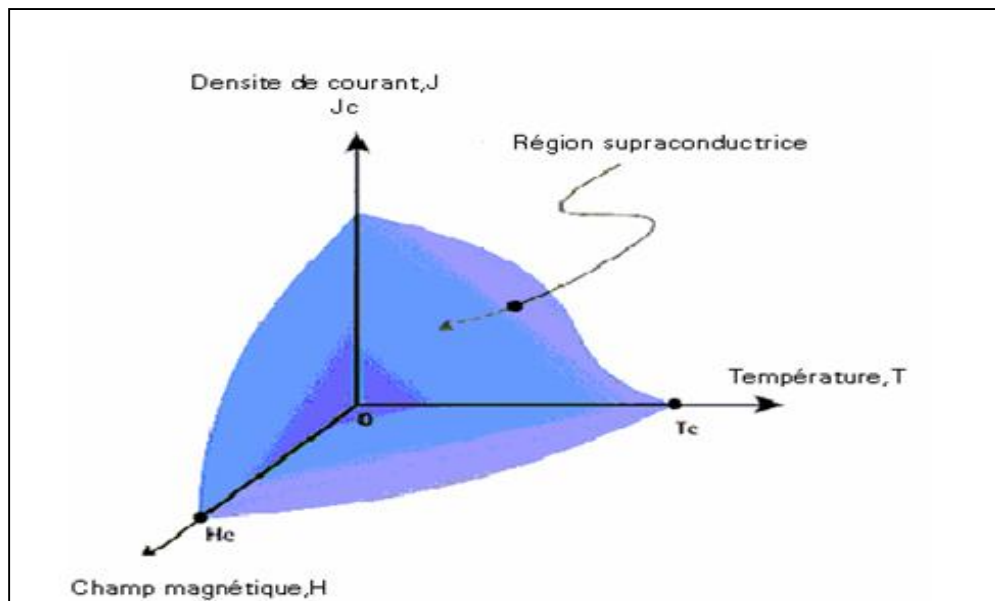


Fig I.7. Représentation schématique des délimitations du domaine supraconducteur par la température, le champ magnétique et la densité de courant critique [19].

L'aire délimitée lorsque l'on prend en compte les trois paramètres est appelée « Surface critique ». En partant de cette surface vers l'origine, le matériau est supraconducteur. Lorsque l'on se trouve dans les régions en dehors de cette surface, le matériau est dans un état normal ou mixte. Quand les électrons forment des paires de Cooper, ils peuvent partager le même état d'énergie. Ceci donne comme conséquence, un état inférieur d'énergie pour le supraconducteur.

I.4. Longueurs caractéristiques

Des valeurs plus élevées de H_c et de J_c dépendent de deux paramètres importants qui influencent la minimisation d'énergie, la profondeur de pénétration de London λ_L et la longueur de cohérence ζ . Ces deux longueurs caractéristiques déterminent la plupart des propriétés des supraconducteurs.

I.4.1. Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration, dite aussi longueur de pénétration de London λ_L [20], est la longueur caractéristique de la pénétration d'un champ magnétique dans un supraconducteur dû à la présence de courants de surface avant de s'annuler. Sa valeur est comprise entre quelques

dizaines d'angströms et quelques centaines de nanomètres. La dépendance en température de λ_L , dans le modèle de Ginzburg et Landau, est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_{GL}(t) = \frac{\lambda_{GL}(t=0)}{\sqrt{1-t}}. \quad (I.4)$$

Où :

$$t = \frac{T}{T_c}$$

I.4.2. Longueur de cohérence

La longueur de cohérence ξ représente la dimension spatiale d'une paire supraconductrice (la distance moyenne entre deux *électrons appariés*). Dans le matériau, elle peut être aussi définie comme l'épaisseur minimale de l'interface entre une région supraconductrice et une région normale ou le vide. La dépendance en température de ξ est similaire à celle de λ_L . Etablie par le même modèle phénoménologique de Ginzburg et Landau, elle est donnée par la relation suivante :

$$\zeta_{GL}(t) = \frac{\zeta_{GL}(t=0)}{\sqrt{1-t}} \quad (I.5)$$

Le rapport entre la profondeur de pénétration et la longueur de cohérence $k = \frac{\lambda}{\zeta}$ s'appelle paramètre de Ginzburg-Landau. Si cette valeur est plus grande que 0.7, l'exclusion partielle du flux magnétique est plus favorable et le champ magnétique peut pénétrer le supraconducteur en des points appelés vortex (tourbillons).

I.5. Propriétés magnétiques

Lorsqu'un supraconducteur est soumis à un champ magnétique extérieur, il reste dans l'état supraconducteur, tant que ce même champ ne dépasse pas une valeur critique.

Le physicien soviétique A. Abrikosov a classé Les supraconducteurs en deux types suivant leur comportement en présence d'un champ magnétique [21].

I.5.1. Supraconducteurs de type I

Ce sont généralement des corps purs. Les échantillons très purs de plomb, de mercure, et d'étain sont des exemples de supraconducteurs de type I (autrefois on les appelait supraconducteurs doux). Un champ magnétique suffisamment fort, a pour effet de détruire la supraconductivité. Le seuil, ou valeur critique, du champ magnétique qui détruit la supraconductivité est notée $H_C(T)$, il est fonction de la température. A la température critique, le champ critique est nul : $H_C(T_C) = 0$. La loi de variation de H_C en fonction de la température est donnée par la relation suivante [22]:

$$H_C(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (I.6)$$

- Lorsque l'amplitude du champ magnétique est inférieure à celle du champ critique H_C , l'expulsion du champ est totale (effet Meissner parfait).
- Lorsque l'amplitude du champ est supérieure à H_C , le matériau subit une transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal. B est nul dans le matériau pour $H < H_C$; Si $H > H_C(T)$, le matériau devient normal et B y pénètre.

I.5.2. Supraconducteurs de type II

Les supraconducteurs de type II sont principalement des alliages ou des composés intermétalliques. Les supraconducteurs en céramique à hautes températures tels que $YBa_2Cu_3O_7$ et $Bi_2CaSr_2Cu_2O_9$ sont des exemples des supraconducteurs de type II.

La figure I.8 représente le champ magnétique induit en fonction du champ magnétique externe appliqué à un supraconducteur de type II. Ce schéma montre un supraconducteur de type II dans un champ magnétique croissant. On notera que ce graphique a un champ magnétique critique H_{C1} (*champ critique inférieur*) et un deuxième H_{C2} (*champ critique supérieur*).

Les supraconducteurs à haute critique (SHTC) possèdent donc deux champs critiques : H_{C1} et H_{C2} . En dessous de H_{C1} le flux magnétique est expulsé (effet Meissner) et le supraconducteur est un diamagnétique parfait. Pour des valeurs de champ appliqué comprises entre H_{C1} et H_{C2} le flux magnétique pénètre partiellement dans le matériau sous forme de vortex.

Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

Les vortex sont constitués de tourbillons (d'où le nom vortex) d'électrons supraconducteurs entourant une zone normale microscopique (de l'ordre de λ_L). Au-dessus de H_{c2} le supraconducteur redevient normal [22].

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

Le diagramme de phase dans le plan (H,T) d'un supraconducteur de type II est caractérisé par l'existence d'une zone supplémentaire comprise entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$ et correspondant à l'état mixte (figure. I.8).

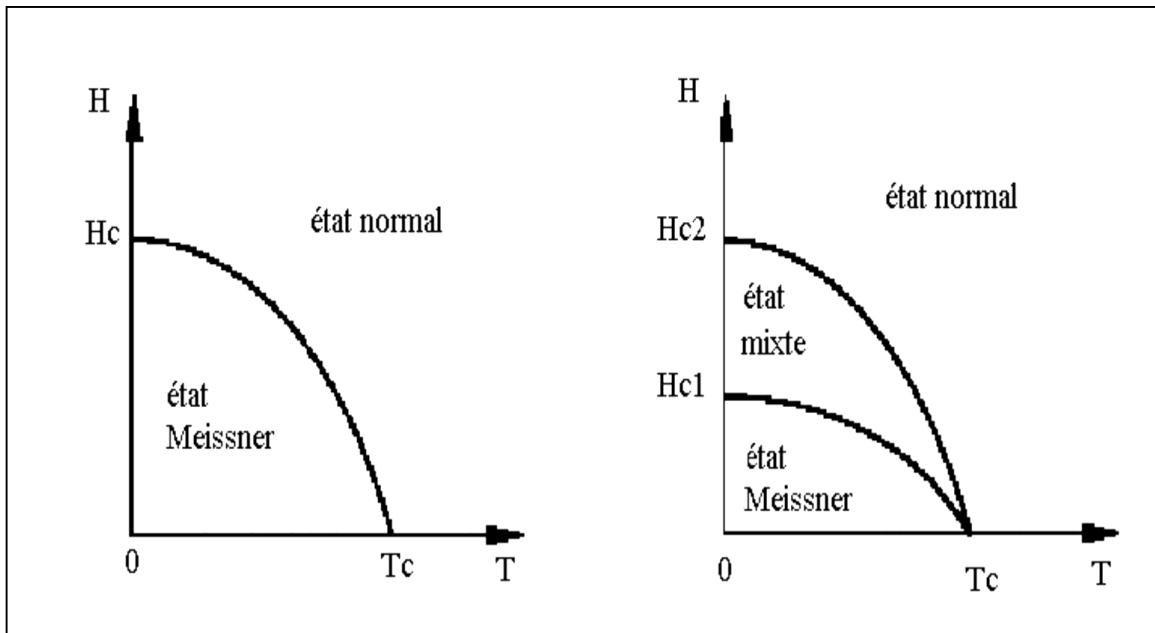


Fig.I.8. Diagramme de phase d'un supraconducteur [22] :

-à gauche de Type I -à droite de type II

L'aimantation des deux types de supraconducteurs suit des règles légèrement différentes à cause des champs critiques mis en jeu. C'est ce que montre la figure (I.9) et (I.10).

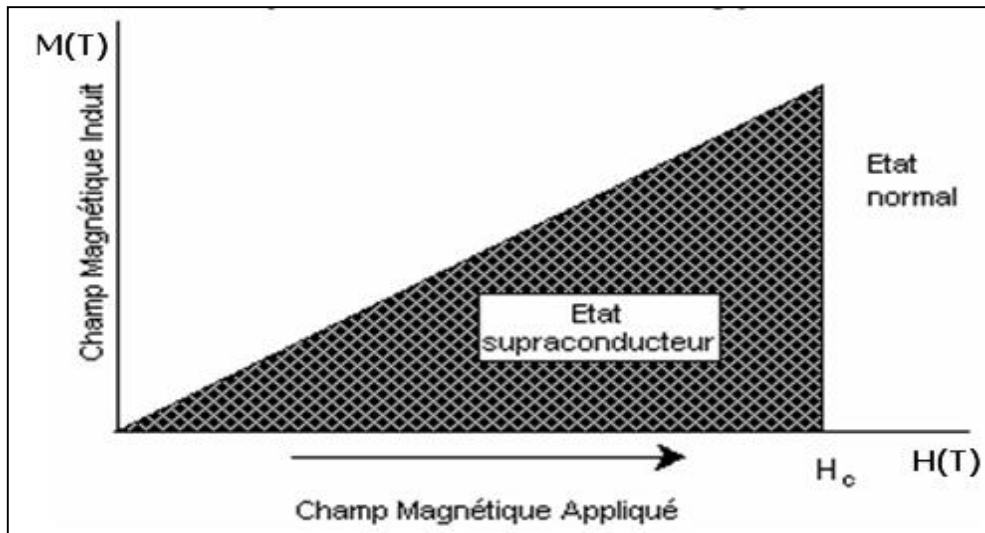


Fig. I.9. Aimantation des supraconducteurs de type I en fonction du champ magnétique appliqué [22].

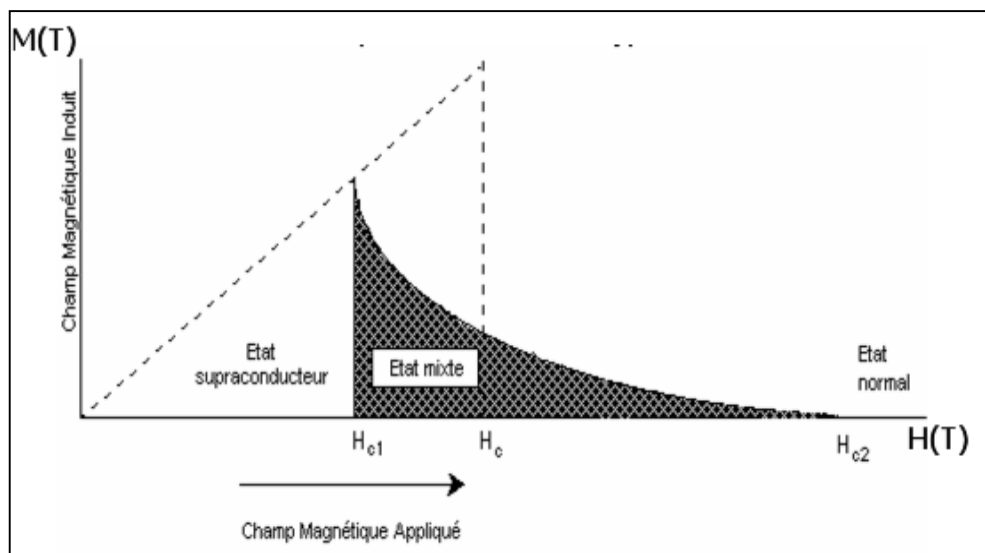


Fig. I.10. Aimantation des supraconducteurs de type II en fonction du champ magnétique appliqué [22].

I.6. Théories de la supraconductivité

Plusieurs théories basées sur l'expérience dites "*théories phénoménologiques*" ont été proposées pour expliquer le phénomène de la supraconductivité.

I.6.1. Théorie des frères London

En 1935, les frères London Fritz et Heinz [20] présentaient une autre explication de l'effet Meissner en proposant une décroissance exponentielle du champ magnétique \mathbf{B} à l'intérieur du supraconducteur. Ils introduisaient donc le paramètre λ_L pour résoudre l'équation de diffusion du flux magnétique (équation (I.7)) obtenue à partir des équations de Maxwell :

$$\nabla^2 \vec{B} = \Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (\text{I. 7})$$

Si $B(0)$ est le champ à la surface et que le champ magnétique appliqué est supposé parallèle à cette dernière, à l'intérieur du supraconducteur le champ est :

$$B(x) = B(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (\text{I.8})$$

Avec :

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.9})$$

Où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, et n_s la densité des super électrons où les électrons supraconducteurs (les paires de Cooper).

La longueur λ_L appelée longueur de pénétration de London, est la distance sur laquelle le champ magnétique va s'annuler à l'intérieur d'un échantillon massif supraconducteur. La décroissance exponentielle du champ $\mathbf{B}(\mathbf{X})$ depuis la surface du supraconducteur montre que l'effet Meissner ne s'applique pas à la totalité du volume de l'échantillon. Le matériau est donc un diamagnétique parfait à l'exception d'une fine couche en surface d'épaisseur λ_L , dont laquelle l'induction magnétique peut varier de façon significative.

I.6.2. La théorie d'Abrikosov

En 1957, Abrikosov proposa une théorie de l'état mixte dans les supraconducteurs de type II. Cette théorie propose que la phase mixte se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices. La théorie montre que les régions normales ont la forme de tubes parallèles

Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

au champ magnétique appliqué. Chacun de ces tubes, appelés vortex, porte un quantum de flux magnétique Φ_0 [21]. Cette unité de flux est appelée *fluxoïde* ou *fluxon*.

$$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{|e|} = \frac{h}{2e} = 2,07.10^{-5} \text{ Tesla.m}^2 \quad (\text{I. 10})$$

Les vortex n'étant pas indépendants et se repoussent, ils forment un réseau d'Abrikosov. Le pas séparant deux vortex est [21]:

$$a = \left(\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour } H_{C_1} < H < H_{C_2} \quad (\text{I. 11})$$

Où Φ_0 est le Quantum de flux (en Weber, $1 \text{ Tesla.m}^2 = 10^{-10} \text{ Weber}$).

B: est l'induction magnétique (en Weber /m²).

I.6.3. Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS)

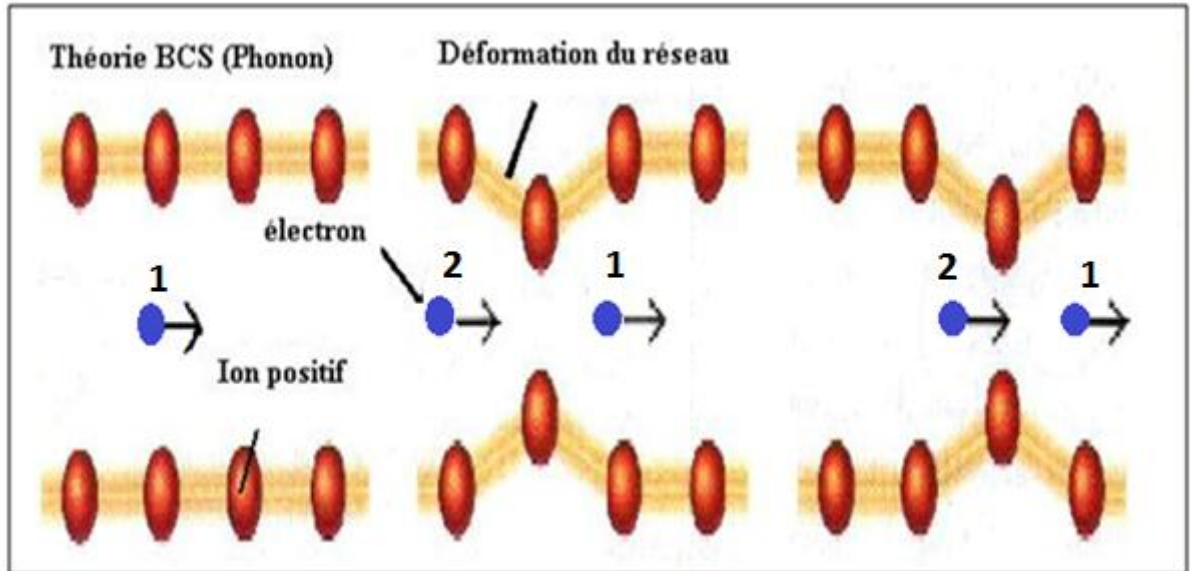
La théorie BCS décrit la supraconductivité comme un phénomène quantique basée sur le couplage d'électrons. En effet, dans certains métaux, les électrons se déplacent deux à deux, c'est ce que l'on appelle les "paires de Cooper" [23].

Ces paires sont régies par le principe de l'interaction phonon-électron. Lorsqu'un électron traverse un réseau d'ions positifs, il est attiré et déforme très légèrement ce réseau, étant donné la grande inertie des ions. De cette façon, le réseau va être chargé positivement durant un court laps de temps ce qui permet d'attirer un autre électron et d'écranter ces deux charges négatives, figure(I.11). Il se crée alors un phénomène de couplage entre ces électrons, le premier émettant un phonon qui va être absorbé par le second, et ainsi de suite... Lorsque la température est élevée, les ions du matériau s'agitent et sont alors en mouvement. L'équilibre est alors rompu, ce couplage d'électron n'est plus possible et les paires de Cooper disparaissent.

À basse température, les électrons ne subissent aucune dissipation d'énergie par effet Joules. Ils ne rencontrent aucun obstacle, étant donné que le premier électron fraie un chemin au second et se retrouve aspiré, sans frottement contre les particules du matériau. La théorie BCS, qui prend tout son sens à basse température, ne s'applique pas à des matériaux supraconducteurs

Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

à haute température (au-delà de 30K) puisque ce réseau d'ions ne permet pas aux électrons de circuler sans frottement [24].



a- Passage d'un électron devant un ion (+) du réseau cristallin

b- Déformation du réseau provoquée par le passage de l'électron

c- La déformation du réseau génère une zone chargée positivement qui attire fortement un deuxième électro

Fig. I.11. Mécanisme de formation de la paire de Cooper [23].

Chapitre II

Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

II.1. Introduction.

Les supraconducteurs à haute température critique ou SHTC ont été découverts en 1986 par Georg Bednorz et Alex Müller [1]. Ces composés sont presque tous des cuprates, c'est-à-dire des composés à base d'oxyde de cuivre CuO. C'est la raison pour laquelle on parle de cuprates supraconducteurs. L'origine de leur supraconductivité n'est pas encore comprise et reste une des énigmes les plus importantes et difficiles de la physique moderne et ils sont pour cette raison classés parmi les *supraconducteurs non conventionnels*.

Les cuprates contiennent dans leurs structures un ou plusieurs plans à base de cellules CuO₂ qui fournissent les porteurs de charge supraconducteurs. Entre ces plans (nommés plans ab) s'intercalent d'autres plans à base de cations. La structure comporte principalement deux types de cations dont le couple détermine les propriétés du composé. Les plus étudiés et les premiers découverts sont à base des couples (Y, Ba), (La, Sr) et (Bi, Sr) [25].

II.2. Structure cristalline des supraconducteurs à haute température critique SHTC

La diffraction des neutrons et des rayons X a montré que la structure des SHTC est dérivée de la structure pérovskite cubique ABO₃ (figure II.1). La séquence d'empilement est AO-BO₂-AO. La maille primitive de la pérovskite est constituée d'un octaèdre d'oxygène (BO₆) inclus dans un cube dont les sommets sont occupés par l'atome A (souvent un élément alcalino-terreux) et le centre par l'atome B (un métal de transition de valence plus élevée) [26].

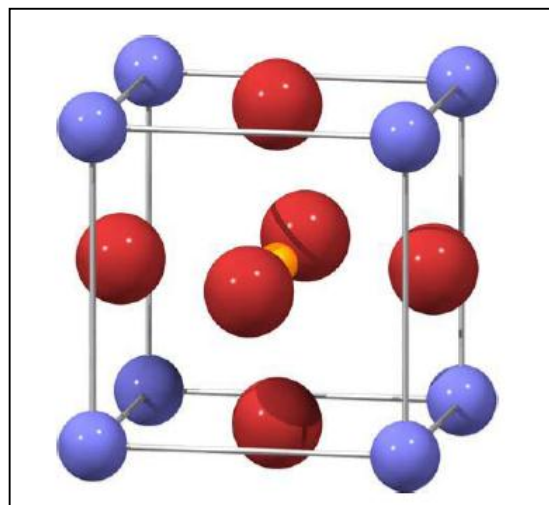


Fig. II.1. Maille élémentaire de la structure pérovskite du cristal CaTiO₃-structure cubique

(• Ti, • O et • Ca) [26].

Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

L'essentiel de la physique se passe dans les plans CuO_2 , mais des paramètres comme la nature des cations des plans réservoirs [27] ainsi que le nombre de plans CuO_2 par maille ont une influence sur la température critique. Les composés sont ainsi classés en famille suivant le nombre de plans CuO_2 :

- **Un plan** : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$; $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, où les plans CuO_2 sont tous équidistants.
- **Deux plans** : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.
- **Trois plans** : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

Beaucoup de cuprates deviennent supraconducteurs à basse température. Ils peuvent être classés dans quelques groupes suivant l'élément principal intervenant dans la formule (Y, Bi, La, Tl, Hg, etc). La complexité des formules chimiques rend utile l'emploi d'abréviations comme l'illustre le tableau II.1 ci-dessous.

Cuprates	Plans CuO_2	T_C (K)	Abréviation
$\text{La}_{x-2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	1	38	LSCO
$\text{Nd}_{x-2}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	1	24	NCCO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	2	93	YBCO
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	1	12	Bi2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	95	Bi 2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	110	Bi 2223
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	1	95	TI 2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	105	TI 2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	125	TI 2223
$\text{TI Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	3	128	TI1224
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	1	98	Hg1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	128	Hg1212
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	135	Hg1223

Tableau. II.1. Exemple d'abréviations utilisées pour quelques cuprates [28].

II.3. Structure Cristalline des cuprates à base de bismuth

Ces composés ont pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ où n qui détermine le nombre de plans CuO_2 varie de 1 jusqu'à 3 et δ est l'excès d'oxygène dans la maille élémentaire qui joue un rôle fondamental sur les propriétés supraconductrices.

La famille, notée par le terme BSCCO, comporte 3 phases supraconductrices de symétrie orthorhombique : Bi2201, Bi2212 et Bi2223 avec une température critique variant de 12 K à 110 K selon la valeur du nombre n [29].

- **$n = 1$** : la phase correspondante est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ nommée Bi-2201. Elle possède une température critique variant de 12K à 20K avec : $a=5.36 \text{ \AA}$, $b=5.37 \text{ \AA}$ et $c=24.62 \text{ \AA}$, elle est formée par un ordre d'empilement de $\text{BiSrO}_2\text{-CuO}_2\text{-BiSrO}_2$ avec une simple couche pérovskite formée d'octaèdres CuO_6 . Les paramètres de maille peuvent varier légèrement selon les substitutions cationiques et la teneur en oxygène [30].

- **$n = 2$** : la phase correspondante est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, nommée Bi-2212 avec $T_c = 80 - 90\text{K}$, elle est formée par un ordre d'empilement de $\text{BiSrO}_2\text{-Ca(CuO}_2)_2\text{-BiSrO}_2$ avec des paramètres de maille élémentaire : $a=5.395 \text{ \AA}$, $b=5.39 \text{ \AA}$, $c=30.65 \text{ \AA}$. Cette structure comporte des feuillets de pyramides CuO_5 séparés par un plan de calcium. Les paramètres de maille peuvent varier légèrement selon les substitutions cationiques et la teneur en oxygène [31].

- **$n = 3$** : la phase correspondante est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, nommée Bi-2223 avec $T_c = 110\text{K}$, Elle est formée par un ordre d'empilement de $\text{BiSrO}_2\text{-Ca}_2(\text{CuO}_2)_3\text{-BiSrO}_2$. Les paramètres de la maille élémentaire de la phase Bi2223 sont : $a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 37 \text{ \AA}$. La structure contient un plan carré CuO_4 encadré par deux plans de calcium et deux couches de pyramides CuO_5 .

Dans les deux dernières phases (Bi2212) et (Bi2223), Les plans de calcium s'intercalent entre deux plans CuO_2 . La structure lamellaire implique une forte anisotropie des propriétés électroniques [32]. Le nombre de plans CuO_2 a une corrélation directe avec les propriétés supraconductrices. De manière générale, la température critique T_c augmente lorsque le nombre n de couches CuO_2 augmente [33]. On résume dans le tableau II.2 [34] les paramètres de mailles et la T_c des trois phases de la famille BSCCO.

Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

La figure II. 2 est une représentation schématique des structures cristallographiques des trois phases. Le rôle des atomes de cuivre et d'oxygène dépend de leur position dans la maille élémentaire.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	T _C max(K)
Bi2201	5.362	5.374	24.6	12-20
Bi2212	5.414	5.418	30.7	80-90
Bi2223	5.414	5.418	37.1	110

Tableau II.2. Paramètres de mailles et T_C des trois phases de la famille BSCCO [34].

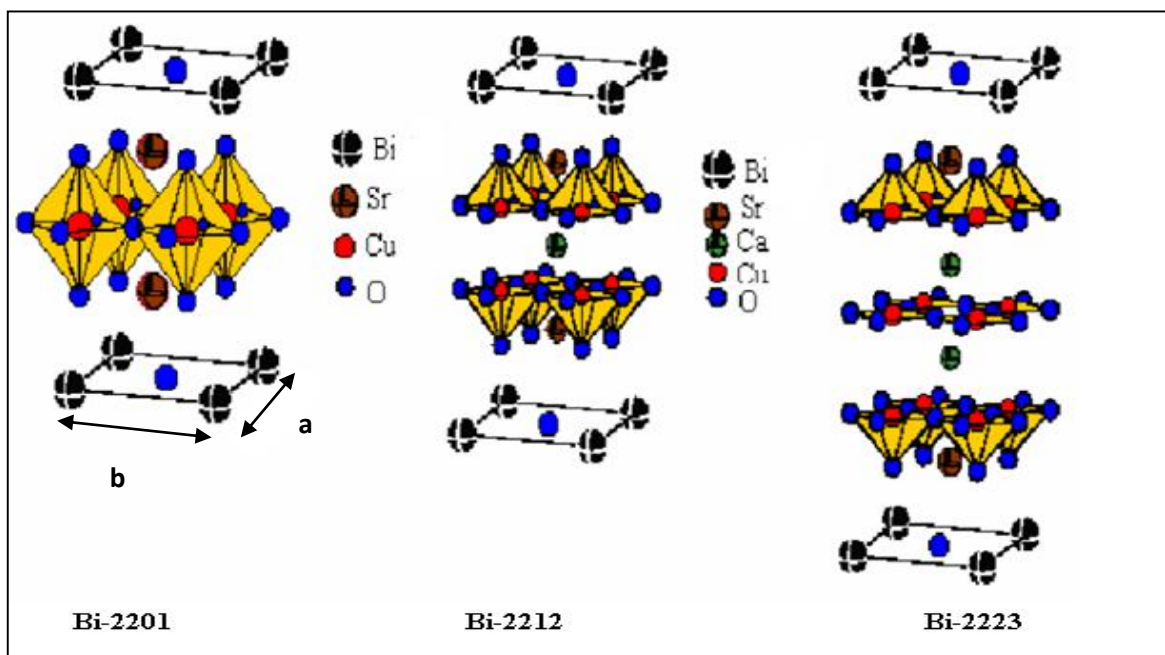


Fig. II.2. Structure cristallographique des 3 premiers éléments n = 1, 2 et 3 de la famille



II. 4. Champ magnétique critique dans les SHTC

Les supraconducteurs à haute température critique sont tous des supraconducteurs de type II. Ainsi, dans le cas des SHTC, il existe deux champs critiques H_{C1} et H_{C2} . Brièvement, on a vu que :

- Pour $H < H_{C1}$, le matériau est diamagnétiquement parfait et l'induction magnétique est nulle au cœur de l'échantillon.
- Pour $H_{C1} < H < H_{C2}$, le matériau est dans l'état mixte : le champ magnétique pénètre dans l'échantillon sous forme de tubes de flux, appelés *vortex*, qui transportent chacun un quantum de flux magnétique.
- Pour $H > H_{C2}$, le matériau retrouve un état normal.

II.5. Effet des différentes substitutions et dopages dans la phase Bi2201

II.5.1. Effet du dopage en trous

Pour que le composé puisse devenir conducteur, il faut le « doper ». Le dopage est donc l'opération qui modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans CuO_2 . Il existe deux façons pour doper le composé ;

- On peut par exemple insérer dans la structure x atomes d'oxygène supplémentaires (cas de $\text{Y Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$) ;
- Ou remplacer (substituer) du La^{3+} par du Sr^{2+} (cas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) : ceci a pour effet de retirer des électrons du plan CuO_2 , donc d'y introduire des charges positives (trous). Les trous peuvent passer d'un site à l'autre sans avoir à payer le prix de l'interaction répulsive. Le dopant peut :

1- Apporter un trou positif ou un électron à l'oxyde supraconducteur ;

2- Améliorer la formation de la phase désirée ;

3- Créer des centres de piégeage des vortex.

La substitution et le dopage dans les cuprates à base de bismuth par des éléments de terres rares influent sur les propriétés microstructurales et physiques de ces composés ainsi que sur leur température critique. La substitution peut se réaliser sur les sites des atomes de Bi et Sr de la phase Bi2201. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des dopages chimiques cationiques par le Zirconium sur les sites de Sr des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$.

II.5.2. Le composé Bi-2201 sur dopé

La phase normale des cuprates supraconducteurs (SHTC) présente des propriétés inhabituelles attribuées à une structure électronique très particulière, elle même à l'origine de la supraconductivité à haute température. En comparaison avec les phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223), la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201) a des avantages significatifs :

- Le composé Bi-2201 (figure. II. 3) est naturellement sur-dopé ;
- La préparation de la phase Bi-2201 n'exige pas une température de calcination élevée;
- Haute stabilité de phase ;
- Permettant ainsi l'étude de la phase normale sur une large gamme de température.

Malheureusement, sa température critique de transition de la supraconductivité T_C est basse (12-20 K) à cause de la présence d'un excès d'oxygène dans les plans BiO ce qui limite son application et développement [36,37]. La teneur en oxygène ($6+\delta$) est intrinsèquement liée au nombre de porteurs par plans CuO_2 . Des travaux énormes ont été consacrés pour augmenter la T_C de la phase Bi-2201.

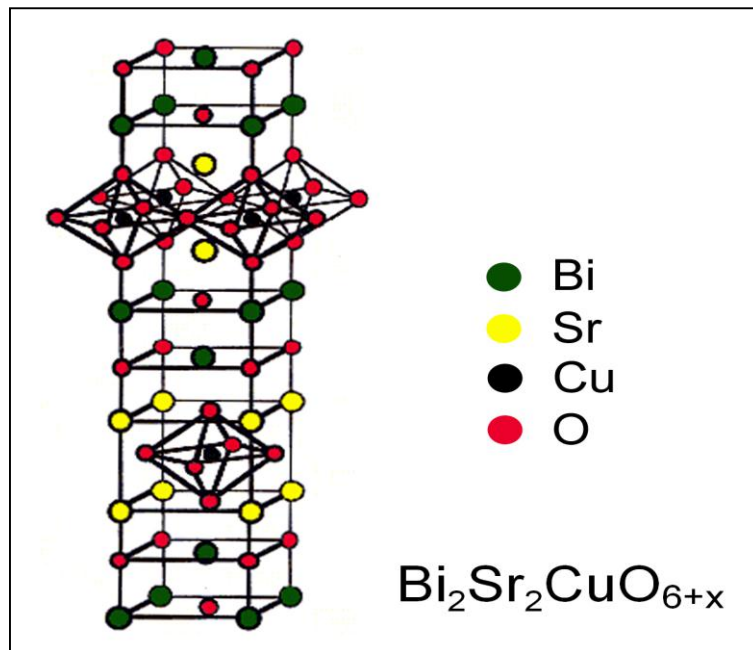


Fig.II.3. Structure cristalllographique du cuprate Bi-2201.

La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, nommée phase A, a été observée pour la première fois par Raveau et al [36]. Elle est d'une symétrie monoclinique avec $a = 24.451 \text{ \AA}$, $b = 5.425 \text{ \AA}$, $c = 21,954 \text{ \AA}$, $\beta = 105.41^\circ$ et un groupe d'espace $C2/m$ ou Cm . Les conditions optimales pour préparer cette phase monoclinique est de démarrer par un chauffage jusqu'à 800°C des oxydes Bi_2O_3 et Sr_2CuO_3 avec des fractions molaires 1 :1 pendant 24h. L'oxyde Sr_2CuO_3 se prépare par la réaction de 2SrCO_3 et CuO sous une température comprise entre 1000°C et 1100°C pendant 24h [37]. La phase A se compose d'un empilement des plans Cu-O et elle est très stable lorsque le composé est élaboré à l'air, mais elle peut être disparue lorsque le composé subit un traitement sous oxygène à des pressions très élevées ou moyennes.

La phase supraconductrice B, nommée phase de Raveau se produit uniquement lors d'une déficience en Sr. Les deux phases A et B sont facilement distinguées sur le diagramme de diffraction de RX. La phase de Raveau (phase B) a deux pics indexables à $2\theta \approx 7.1-7.2^\circ$ et à $2\theta \approx 25.75^\circ - 25.79^\circ$, représentés par les raies (002) et (113), respectivement.

Cependant la phase A ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$) n'a pas de réflexions à ces positions mais elle a un pic à $2\theta \approx 7.5^\circ$ représenté par la raie (200) et un deuxième pic à $2\theta \approx 26.75^\circ - 26.76^\circ$ représenté par la raie (-315).

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu par R. S.Roth et al [37] de cette phase est représenté dans la figure (II. 4).

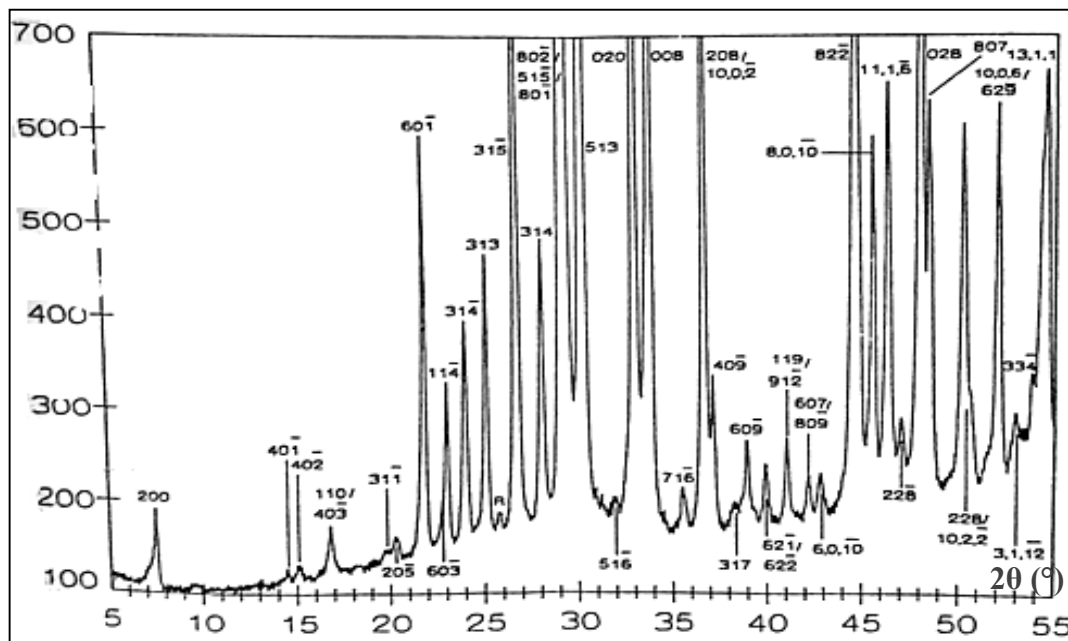


Fig. II. 4. Diagramme de diffraction de RX de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (phase A) obtenu par R. S.Roth et al préparée à partir de la composition : $\text{SrO} : \frac{1}{2} \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{CuO} = 40:41:19$ à 900°C [37].

II.5.3. Effet des substitutions cationiques dans le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

II.5.3.1. Substitution dans le site Sr

II.5.3.1.1. Substitution de Sr par Eu

Le travail effectué par A. Amira et al [38] en ce qui concerne la substitution de Sr^{2+} par Eu^{3+} dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CuO}_y$ ($0 < x < 0.4$) a révélé une diminution remarquable de la résistivité de l'état normal en fonction du dopage comme le montre la figure (II. 5).

Le remplacement de l'élément bivalent Sr^{2+} par l'élément trivalent Eu^{3+} provoque une augmentation de la stoechiométrie en oxygène. Ces résultats sont en accord avec ceux des phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [39] et $\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6+\delta}$ [40]. Les paramètres de maille a et b présentent une augmentation avec le dopage en Eu^{3+} , alors que le paramètre c diminue. Cette diminution de c est reliée au faible rayon ionique de Eu^{3+} ($R_i = 0.947 \text{ \AA}$) par rapport à celui de Sr^{2+} ($R_i = 1.18 \text{ \AA}$).

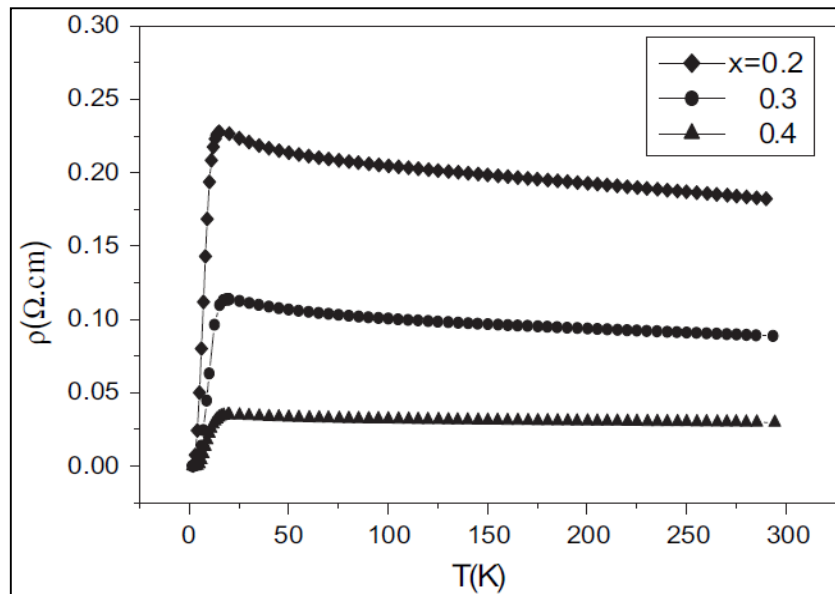


Fig. II. 5 .Variations de la résistivité en fonction de la température des composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0.2, 0.3$ et 0.4) dans la gamme de la température de chambre 2K [38].

Le diagramme de RX de l'échantillon non dopé ($x = 0$) préparé dans les mêmes conditions, montre que les raies observées correspondent à la phase A, résultat confirmé par la présence du pic (-315) et l'absence du pic (113) caractérisant la phase B de Raveau. Quand Eu est incorporé sur le site de Sr et pour $x \geq 0.2$, les échantillons convergent totalement à la phase B comme le montre la figure (II.6).

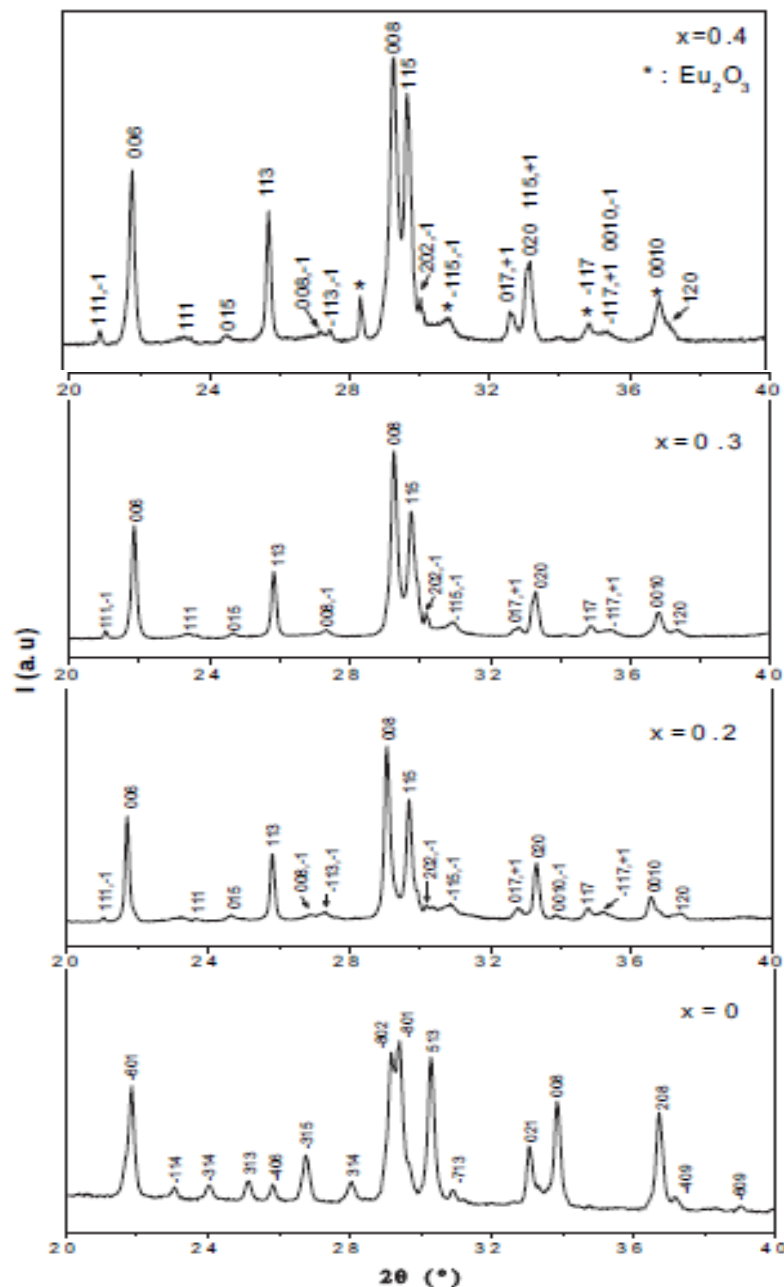


Fig. II.6. Diagrammes de DRX des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CuO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.4$) [38].

II.5.3.1.2. Substitutions de Sr par Bi

La substitution hétérovalente de Sr^{2+} par Bi^{3+} ($R_i = 0.96\text{Å}$) dans les composés

$\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ [41] a conduit à une augmentation du paramètre a de la maille élémentaire accompagnée d'une réduction de la valence du cuivre. Une contraction de structure selon l'axe c a été observée quand le taux Bi/Sr est augmenté. Ce remplacement a aussi provoqué une augmentation de la stœchiométrie en oxygène. L'augmentation dans la valeur de δ est compatible avec la décroissance de la période de modulation ($1/a_s$) selon l'axe a . Cependant,

les valeurs de δ et de a_s ne sont pas les mêmes quantitativement, particulièrement pour les composés $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ ayant un faible x . Cela peut être expliqué par l'apparition des lacunes d'oxygène dans les plans (SrO).

II.5.3.1.3. Substitutions de Sr par La

Un remplacement partiel de Sr^{2+} par un cation La^{3+} ($R_i = 1.032 \text{ \AA}$) de rayon ionique plus large que celui de Bi^{3+} dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ synthétisés à 740°C sous oxygène [42], conduit à une augmentation de la teneur en oxygène inséré, et par conséquent à une diminution de la période de modulation. Les propriétés supraconductrices de ces composés sont influencées par deux facteurs : la concentration des trous et l'arrangement structural des plans CuO_2 .

Comme il est mentionné plus haut, la concentration nécessaire de charges est créée par l'oxygène additionné dans les plans (BiO). Dans le cas des supraconducteurs à base de bismuth, où la valence de Cuivre n'est pas affectée par le changement de la teneur en oxygène sur une large gamme. La substitution hétérovalente est un moyen important pour modifier la concentration des porteurs de charges [43].

L'étude des séries $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ révèle une dépendance semble parabolique entre T_C et la valence du cuivre, ce qui est en bon accord avec les études précédentes [42].

Les substitutions hétérovalentes de Sr^{2+} par Bi^{3+} ou La^{3+} réduisent le nombre d'oxydation de cuivre, et les plans CuO_2 prendront un arrangement structural moins déformé qui convient à l'existence de la supraconductivité.

II.5.3.1.4. Substitution de Sr par Ca

Une étude très spécifique a été effectuée sur les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_6$ ($0 < x < 1$) [44] préparés par la méthode de sol-gel afin de voir l'effet du dopage de Ca^{+2} ($R_i = 1.14 \text{ \AA}$) dans les sites de Sr^{+2} sur la microstructure et la température critique de transition T_C . Cette étude a montré que les atomes de Ca occupent partiellement les sites de Sr, ce qui conduit à une diminution primaire dans les paramètres c et b du réseau puis restent constants avec l'augmentation de Ca.

L'introduction de Ca jusqu'à $x = 0.6$ provoque une augmentation de T_C et de la longueur de modulation. Lorsque le taux de dopage en Ca atteint la valeur $x = 0.7$, une fraction des impuretés apparaît progressivement, ce qui conduit à une diminution de T_C . Yoshizaki et al [45]

dans leur étude sur les monocristaux des composés $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_y\text{CuO}_{6+\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$ et $0.05 < y < 0.6$) préparés par la méthode de la zone flottante (floating-zone (FZ)), ont montré qu'une substitution partielle de Sr par Ca (Ca-BSCCO) fait augmenter la $T_{C \text{ max}}$ des composés BSCCO qui se situe entre 80 et 90 K. Les auteurs ont trouvé une dépendance presque linéaire de $T_{C \text{ max}}$ et la distance entre Cu et les oxygène apicaux [la distance Cu-O(2)] dans la gamme de températures $T_C < 100$ K.

Cette corrélation entre $T_{C \text{ max}}$ et la distance Cu- O(2) est attribuée aux effets suivants :

- La modulation de structure selon l'axe b : le plan CuO_2 n'est plus plat [46].
- Le dopage isovalent de l'élément Ca^{2+} : ce dopage doit supprimer le désordre du potentiel aux sites cristallographiques de Sr.

II.6. Modulation de structure dans la phase Bi-2201

Les SHTC à base de bismuth présentent une structure modulée. L'origine de cette modulation est attribuée à une déformation (*mismatch*) de la maille élémentaire entre les plans BiO et CuO_2 . Sa périodicité est intimement liée au dopage par l'oxygène. Une étude détaillée de ce phénomène dans les trois phases à base de Bi, a été présentée par Gao [47].

L'onde de modulation est définie dans l'espace réciproque par un vecteur d'onde \vec{q} tel que:

$$\vec{q} = a_s \vec{a}^* + b_s \vec{b}^* + c_s \vec{c}^* \quad (\text{II.1})$$

Où a_s , b_s et c_s sont les paramètres de la maille du réseau réciproque. Si au moins un des facteurs a_s , b_s ou c_s est irrationnel, la modulation est dite *incommensurable* avec la maille de base dans la direction considérée.

Comme conséquences de la modulation de structure, des raies supplémentaires peuvent apparaître sur les diagrammes de diffraction de rayons X à côté des pics principaux [48, 49]. Une identification de ces raies a été reportée par Onoda et al. [48]. Dans le but de prendre en considération la contribution de ces raies, les auteurs utilisent quatre indices (h,k,l, m) au lieu de trois. Le vecteur de la maille réciproque s'écrira alors :

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q} \quad (\text{II.2})$$

Les raies (hkl,0) correspondent aux raies principales classiques. A coté de ces dernières et pour $m = \pm 1$, les raies dues à la modulation peuvent être calculées et identifiées sur les diagrammes de DRX. Pour $m = \pm 2, \pm 3 \dots$, les intensités des raies sont faibles pour être détectables.

Le vecteur de modulation de la phase Bi-2201 a deux composantes selon les deux directions a et c :

$$\vec{q} = a_s \vec{a}^* + c_s \vec{c}^* \quad (\text{II.3})$$

II.7. Modes de conduction électronique dans les semiconducteurs cristallins- Modèles

VRH de Mott

Le désordre dans les solides cristallins se traduit en particulier par l'apparition d'états électroniques localisés. Ces états sont caractérisés d'une part par une fonction d'onde, dont l'amplitude décroît très rapidement à partir d'un site géographique bien déterminé, et d'autre part par une mobilité extrêmement faible en comparaison de celle des états étendus des bandes de conduction ou de valence. Dans le cas des semi-conducteurs ces états se situent dans ce qui était la bande interdite du cristal (le gap) ; lorsque la densité de ces états est importante, le mode de conduction diffère profondément de celui qui est observé dans les semi-conducteurs cristallins, le transport électronique étant assuré par des sauts thermiquement activés d'un état localisé à un autre. En étudiant ce phénomène, Mott[50] a prévu théoriquement l'existence de deux régimes de conduction suivant la valeur de la température :

- Dans la gamme des hautes températures, les sauts ont lieu entre proches voisins par activation thermique, le trou peut sauter donc sur le site voisin sans égard à la différence d'énergie entre sites et l'expression de la résistivité en fonction de la température peut se mettre sous la forme :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 4})$$

Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

E_a est dite énergie d'activation, elle représente l'énergie moyenne dont un trou a besoin pour se déplacer jusqu'au site voisin, et ρ_0 une constante dépendant de la nature du matériau (nommée résistivité résiduelle).

- Pour les basses températures, si l'énergie $k_B T$ est insuffisante pour permettre à un électron localisé d'accéder à un état localisé proche voisin, cet électron ne peut trouver d'état énergétique accessible que dans des états localisés plus éloignés. C'est le saut à porté variable (à distance variable) de Mott où la résistivité électrique suit une loi de forme :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}} \quad (\text{II. 5})$$

T_0 est un paramètre dépendant de la densité des états localisés au niveau de Fermi et d est la dimensionnalité du système.

- Pour $d = 2$, $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$ 2D-VRH de Mott (II. 6)

Avec :

$$T_0 = \frac{27}{4\pi k_B \cdot N(E_F)} \frac{1}{a_H^2} \quad (\text{II. 7})$$

$N(E_F)$: est la densité des états au niveau de Fermi, $N(E_F) \in [0.18, 0.43]$ état/eV/Å² par plan de CuO₂ pour ce modèle [46].

a_H : la longueur de localisation des porteurs de charge.

K_B : est la constant de Boltzmann ($K_B \approx 1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹).

La valeur de a_H est estimée, à partir des résultats expérimentaux.

- Pour $d = 3$, $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$ 3D-VRH de Mott (II. 8)

Avec:

$$T_0 = \frac{16}{k_B \cdot N(E_F)} \frac{1}{a_H^3} \quad (\text{II. 9})$$

et

$N(E_F) \in [2.25, 5.62] \times 10^{-2} \text{état/eV/A}^2$ par plan de CuO_2 pour ce modèle [46].

- Le troisième régime observé dans la littérature est celui d'Efros-Shklovskii avec un exposant 1/2 [51, 52], correspond aux très basses températures ($< 4,2 \text{ K}$) où la différence d'énergie entre le site initial et le site final est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction coulombienne entre les états localisés.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Efros-Shklovskii} \quad (\text{II. 10})$$

.