

Synthèse des échantillons et méthodes de caractérisation

III.1. Introduction

Il existe plusieurs formes d'oxydes fonctionnels polycristallins : poudres, céramiques compactées, couches minces ou épaisses...etc.

Dans tous les cas, l'objectif d'une méthode d'élaboration donnée consiste à maîtriser les tailles de cristallites, les surfaces spécifiques et les joints de grains afin de définir au mieux les propriétés supraconductrices.

La méthode solide la plus couramment utilisée pour synthétiser une phase céramique dite conventionnelle, consiste à mélanger dans des proportions adéquates des précurseurs commerciaux, sous forme de poudres (oxydes et carbonates), et à les calciner après broyage. La phase, si elle est thermodynamiquement stable, se forme alors naturellement à partir d'une certaine température, par diffusion des espèces à l'état solide ou semi-liquide entre les grains précurseurs (calcination). Ces précurseurs finissent par disparaître au profit de la phase homogène recherchée. La simplicité de ce procédé fait qu'il est encore très répandu pour la synthèse des phases Bi2201, Bi2212 et Bi2223 du système BSCCO.

III.2. Méthode de synthèse des composés de la phase Bi-2201**III.2.1. Le choix de la méthode par voie solide**

La méthode d'élaboration utilisée dans notre travail, est la méthode de réaction à l'état solide ou voie sèche. La facilité de mise en œuvre ainsi que le peu de moyen en matériels nécessaires justifie le choix de cette méthode par rapport aux autres méthodes connues (sol-gel, coprécipitation, spray.....).

La synthèse par voie sèche (méthode céramique) est réalisée par combinaison des oxydes simples selon une réaction de type solide –solide qui s'effectue à haute température. L'obtention d'un précurseur de grande pureté demande une série de traitements thermiques qui nécessitent des temps de réaction longs. Cette technique comprend le mélange mécanique des quantités adéquates des composés de départ suivi par des traitements de calcination et broyages pour former les phases désirées. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients :

❖ En premier lieu, elle met en jeu les hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie. En outre, la phase ou le composé désiré peut être instable ou se décomposer à des températures élevées.

❖ Le second inconvénient est la lenteur des réactions à l'état solide.

III.3.Élaboration des échantillons

La réaction à l'état solide utilisée pour la préparation de nos échantillons est la plus utilisée pour la synthèse des supraconducteurs céramiques. Cette méthode d'élaboration implique opérations suivantes :

- Une pesée des oxydes et carbonates de départ en quantités appropriées (stœchiométriques) ;
- Le mélange des poudres pesées ;
- Le broyage plus ou moins long du mélange obtenu ;
- Une calcination pour évacuer les éléments volatils tels que le carbone pour obtenir la phase désirée ;
- Un broyage suivi d'une mise sous forme de pastilles de masse d'environ 2 g, de diamètre d'environ 13 mm et d'épaisseur de 1-3mm à une pression variant de 3 à 5 tonnes/Cm² ;
- Un nombre de frittages pour augmenter la fraction volumique de la phase désirée. Des broyages et mises sous forme de pastilles, sont faits entre deux frittage successifs.

La préparation des supraconducteurs à base de Bismuth est difficile. Cette difficulté est causée par l'existence de trois phases, ou plus, ainsi que par l'existence de défauts se produisant pendant la synthèse. Dans ces conditions, il devient difficile d'isoler une phase supraconductrice. Pour le système BSCCO, la préparation des phases Bi2201 ($T_c = 12 - 20$ K) et Bi2212 ($T_c = 85$ K) est relativement plus simple que celle de la phase Bi2223 ($T_c = 110$ K). Les deux phases Bi2201 et Bi2212 apparaissent juste après quelques heures de frittage aux environs de 820-830 °C et de 860-870 °C, respectivement. Par contre la phase Bi2223 est formée après un long temps de réaction de plus d'une semaine à environ 870 °C [53].

III.3.1. Procédure d'élaboration des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$)

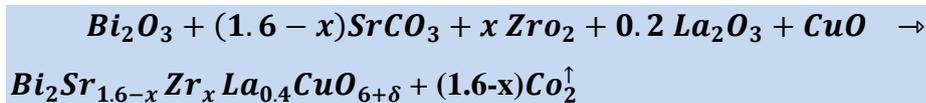
III.3.1.1. Préparation des mélanges

La première étape du cycle d'élaboration des échantillons supraconducteurs, consiste à peser les produits de départ suivants : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CuO , La_2O_3 et ZrO_2 comme source du Zirconium avec une pureté de 0.99 avant être mélangés dans les mêmes conditions pour obtenir les stœchiométries des différentes compositions. La pesée des produits de départ a été effectuée dans le laboratoire LEM de l'université de Jijel à l'aide d'une balance électronique à verre de montre avec une précision de 10^{-4} g (figure III.1).



Fig. III.1. Balance électronique à verre de montre utilisée pour la pesée des réactifs de départ.

Les masses pesées sont dans les proportions : Bi / Sr / Zr / La / Cu correspondant à : $2 / 1.6-x / x / 0.4 / 1$. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



Avec : $x = 0, 0.2, 0.4$ est le taux du dopage en Zr donnant la formule nominale générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$.

III.3.1.2. Mélange et broyage

Dans cette opération, les divers constituants : Bi_2O_3 , SrCO_3 , ZrO_2 , La_2O_3 et CuO sont mélangés. Le mélange obtenu est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène (figure III.2). Le broyage manuel semble plus pratique mais

souffre d'un manque de reproductibilité [54]. Celle – ci peut être obtenue dans le broyage manuel en augmentant le temps de broyage, à condition d'avoir un mortier et un pilon de dimensions adaptées au volume à broyer. Le broyage peut être répété plusieurs fois au cours de l'élaboration d'un échantillon afin d'obtenir une bonne répartition des réactifs utilisés.

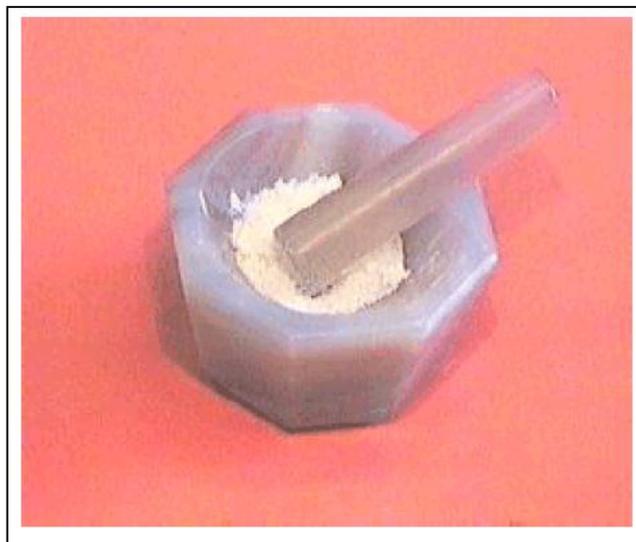
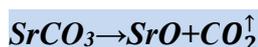


Fig. III.2. Mortier et pilon en agate utilisés dans le broyage manuel.

III.3.1.3. Calcination

La calcination est la troisième étape d'élaboration, elle consiste à chauffer l'échantillon (la poudre obtenue après broyage) sous air ou dans une certaine atmosphère à haute température sans arriver à l'état de fusion [55]. Le but principal de l'opération est celui de décomposer les carbonates en éliminant le CO_2 et pour cela, la poudre est non compactée pour faciliter le dégagement du CO_2 . Sur la figure III.3, nous présentons le cycle thermique utilisé pour la calcination de nos échantillons à 800°C pendant 20 heures dans des creusets en alumine (Al_2O_3).

Au cours de la calcination, les carbonates se décomposent selon les réactions suivantes :



L'opération de calcination, lorsqu'elle est effectuée à une température assez proche de celle de fusion, permet d'obtenir la phase désirée.

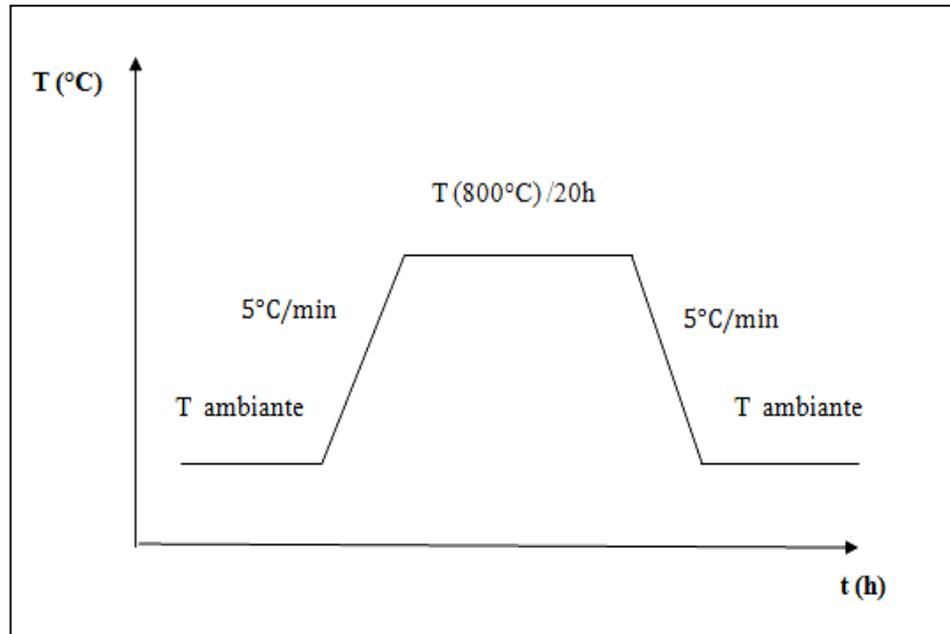


Fig.III.3. Programme thermique du cycle de calcination des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$).

III.3.1.4. La mise en forme

Avant d'aller au frittage, les poudres broyées sont compressées avec une presse hydrostatique dans un moule cylindrique fabriqué d'une matière inoxydable pour obtenir des pastilles cylindriques de 13-14 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur (figure III.4). La pression utilisée est de 3 tonnes/cm². Il faut noter dans cette étape que le nettoyage du moule avec après le pastillage de chaque échantillon est nécessaire pour éviter la contamination. Le but de cette opération est de rapprocher les grains des différentes phases pour diminuer la distance de diffusion des différentes espèces chimiques. Cela permet ainsi une augmentation de la fraction de la phase désirée. Quand il s'agit d'un frittage, l'opération favorise aussi une augmentation de la taille des grains en diminuant la porosité.

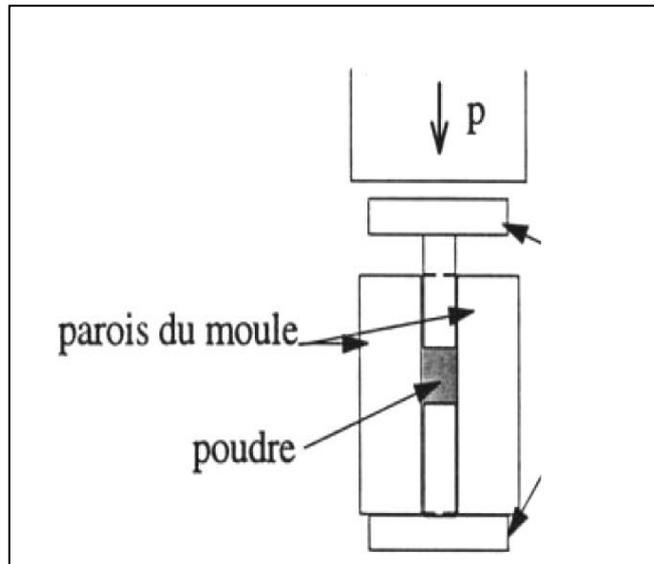


Fig. III.4. Schéma d'un moule de pressage uniaxiale.

La mise en forme des pastilles est rarement utilisée avant la calcination, elle permet d'obtenir une cohésion de la masse. Nous avons effectué le pastillage de nos échantillons dans le laboratoire LEM de l'université de Jijel à l'aide d'une pastilleuse hydrostatique de type MEGA photographiée dans la figure III.5.



Fig.III.5 . Presse hydrostatique utilisée pour pastiller les composés

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) (Laboratoire LEM – Université de Jijel).

III.3.1.5. Frittage :

Le frittage est un traitement thermique, dans des fours en atmosphère contrôlée, de la poudre compactée. Cette opération permet d'obtenir une cristallisation solide [56]. Généralement, on distingue deux types de frittage : en phase solide et en phase liquide.

- ✓ En phase solide : tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage ;
- ✓ En phase liquide : au moins un des constituants est en phase liquide et au moins un des constituants reste en phase solide.

Le frittage de nos échantillons a été effectué en phase solide dans les mêmes conditions dans un creuset en alumine sous air. 3 températures de frittage ont été choisies avec des temps de maintien égaux: 810 °C/ 20 h , 820 °C/ 20 h , 850 °C / 20 h . Le cycle thermique utilisé pour le frittage de nos échantillons est présenté dans la figure III.6.

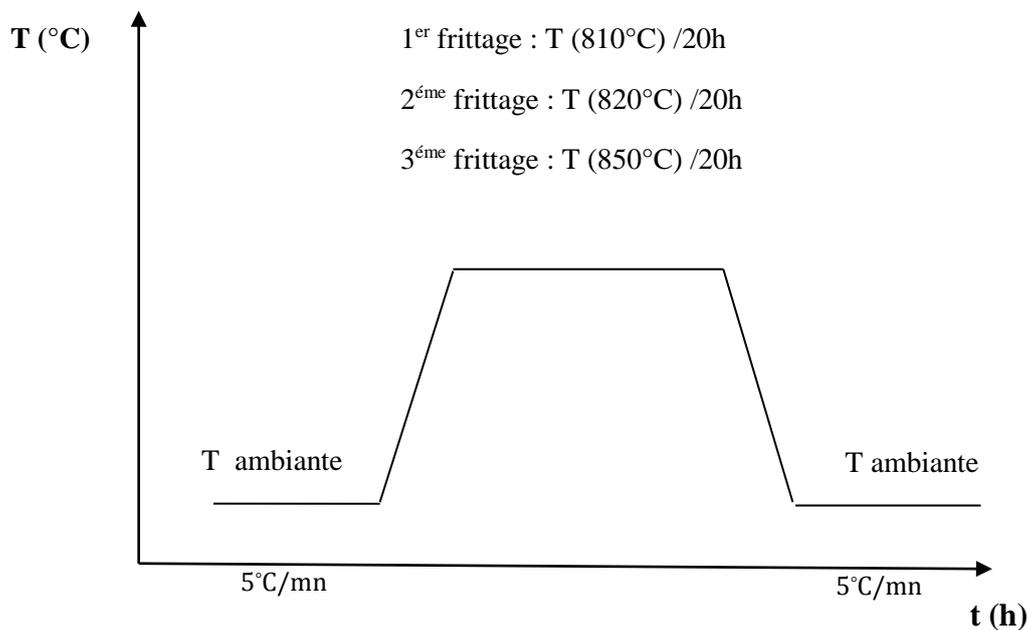


Fig. III.6. Programme thermique du cycle de frittage des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$

($x = 0, 0.2, 0.4$).

L'organigramme représenté dans la figure III.7 résume les différentes étapes d'élaboration des échantillons. Les méthodes de caractérisation utilisées sont aussi représentées. Une description détaillée de ces techniques sera présentée plus loin.

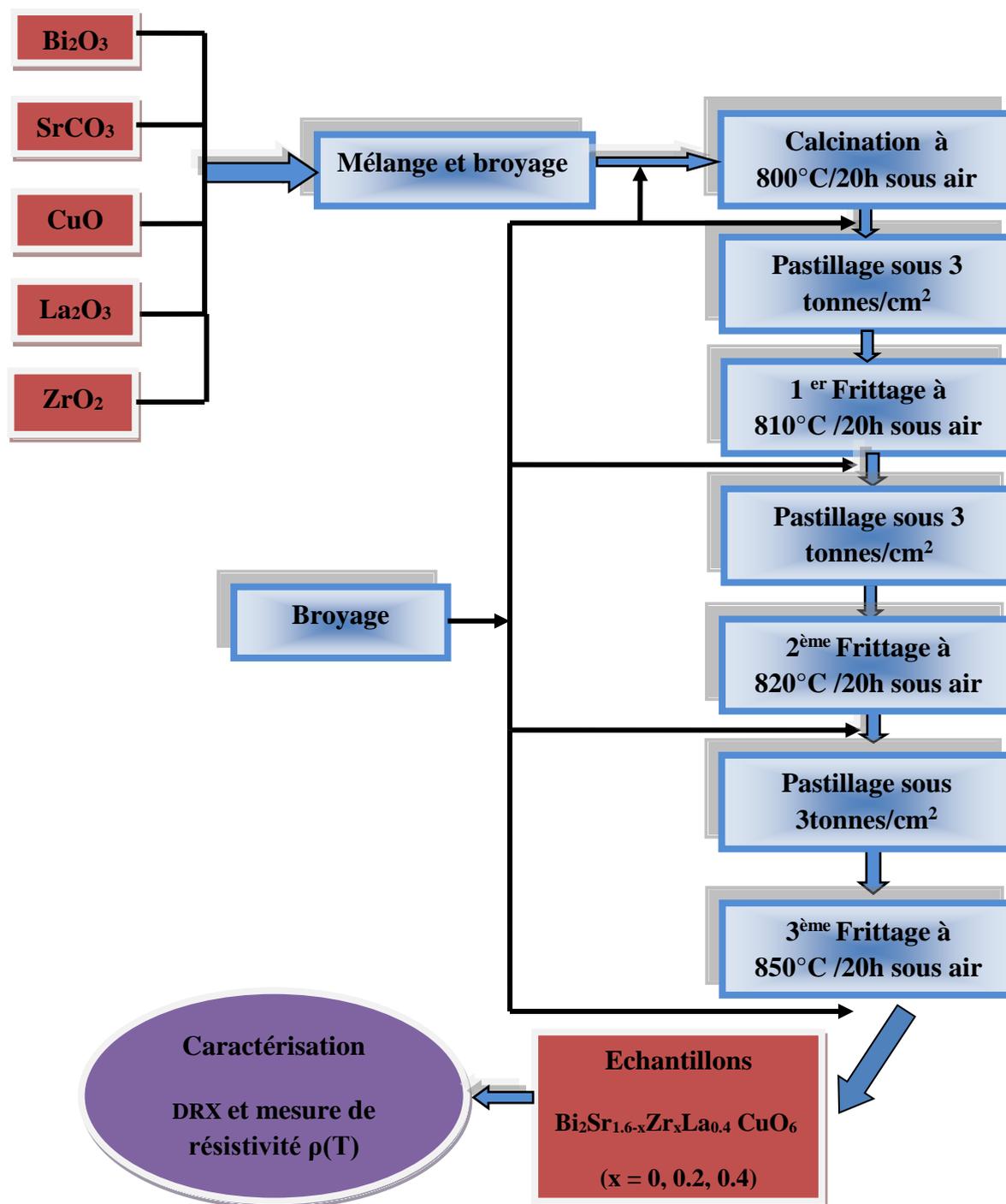


Fig.III.7. Etapes d'élaboration et de caractérisation des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$).

III. 4. Techniques de caractérisation

Pour déterminer la structure, les différentes phases formées, les propriétés électriques des échantillons élaborés, nous avons utilisé les deux techniques de caractérisations suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX);
- Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$ par la méthode des quatre pointes.

III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'identifier et de déterminer la structure cristalline des phases présentes dans les échantillons étudiés, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX). Cette dernière est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudres ou de dépôts.

En laboratoire, la diffraction des RX est principalement appliquée aux matériaux : inorganiques, minéraux, métaux, alliages, céramiques...etc. Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide, l'analyse quantitative du mélange des phases, l'affinement de structures cristallographiques en s'appuyant éventuellement sur des hypothèses structurales, la mesure de la taille des cristallites, la mesure des contraintes locales et l'analyse de textures.

Lorsque les rayons X arrivent sur le cristal, ils provoquent une accélération du mouvement des électrons grâce à la composante électrique de leurs champs électromagnétiques [57, 58]. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faibles dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome.

III.4.1.1. Loi de Bragg

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par W. H. Bragg et W. L. Bragg vers 1915 [59].

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (Figure. III.10), des interférences constructives sont observées si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

$n=1,2,\dots$ est l'ordre de diffraction.

On peut observer des phénomènes de diffraction si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms). Dans les cristaux ces paramètres sont de quelques angströms, ce qui est compatible avec la longueur d'onde des rayons X.

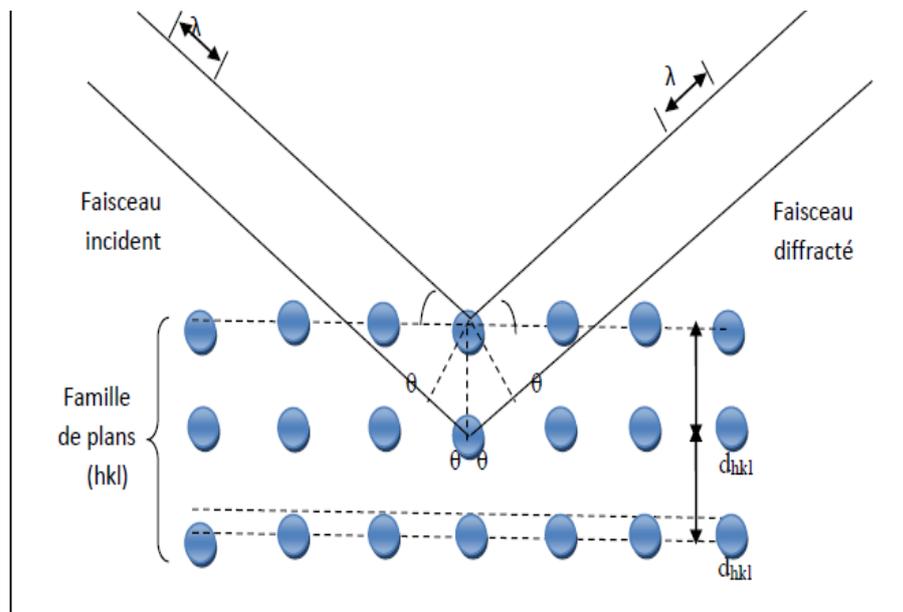


Fig. III. 8. Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [59].

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme. L'analyse des pics de ce diagramme permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes ;
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes ;

- Intensité des pics : estimation de la fraction des phases, analyse quantitative, orientation préférentielle.

III.4.1.2. Diffractomètre DRX

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des composés solides cristallisés. L'analyse par DRX de nos échantillons a été effectuée à l'université *Abant İzzet Baysal* de Bolu en Turquie en utilisant le diffractomètre **Rigala Multi Flex (Rigaku D/Max-III C)** à goniomètre automatique (Figure III.9). Les conditions d'enregistrement sont :

- Anticathode en cuivre utilisant les radiations **K α ₁** ($\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$) et **K α ₂** ($\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$) séparée au moyen d'un monochromateur arrière en graphite courbé.
- Fente de divergence et anti diffusion programmable.
- Diffractogrammes des échantillons enregistrés sur un domaine angulaire de : **3 - 80° (2 θ)** par un pas de **0.02°** avec un temps de comptage de **5 s** par pas.
- Goniomètre vertical **0-20** en géométrie **Bragg Brentano**. Détecteur à scintillation.



Fig. III. 9. Photographie d'un diffractomètre Rigaku du laboratoire de supraconductivité de l'université Abant İzzet Baysal de Bolu-Turquie qui permet la mesure de diffractogramme $0-2\theta$ par diffraction de rayons X.

III.4.2. Mesure de la résistivité électrique

Bien que la vraie nature de l'état supraconducteur se révèle plus clairement par ses propriétés magnétiques, la conductivité infinie est la caractéristique la plus évidente de la supraconductivité. La mesure de la résistivité en fonction de la température permet de déduire un paramètre important des matériaux supraconducteurs : la température critique qui caractérise la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. La technique la plus utilisée est celle de quatre pointes.

La qualité des mesures dépend fortement de la réalisation des contacts. Le choix du matériau diffusant est très important du fait de la formation d'une couche d'oxyde à l'interface entre le métal et l'échantillon supraconducteur. L'argent, qui présente une très faible énergie libre de formation d'oxyde est le plus performant après l'or. Son coût modéré le fait un bon candidat dans la plupart des utilisations. Les échantillons sont préparés comme suit:

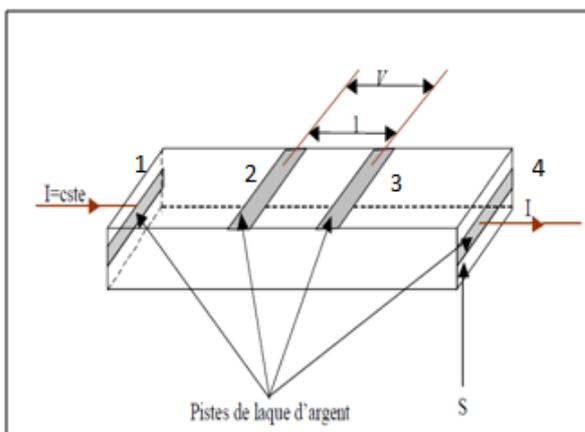
- Découpe des échantillons sous forme de parallélépipèdes ;
- Préparation de quatre pistes par un léger décapage mécanique de la surface, deux aux extrémités (1,4) pour l'injection de courant et deux sur la surface (2,3) pour la mesure de la tension, (Figure. III.10) ;
- Dépôt de laque d'argent sur les quatre pistes ;
- Collage avec de la laque d'argent des fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure. Les connexions se font par des fils de cuivre ;
- Vérification de la résistance de contacts à l'aide d'un multimètre.

La détermination de la résistivité à partir de la tension mesurée est fait en injectant un courant continue d'environ **1 mA** par une source de courant. La résistivité électrique est calculée par la relation suivante :

$$\rho = R_{\text{éch}} \times \frac{S}{l} \quad (\Omega.\text{cm}) \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Avec : } R_{\text{éch}} = \frac{V_{2-3}}{I_{1-4}} \quad (\Omega) \quad (\text{III.2})$$

Où **I** (mA) est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section **S** (cm²), **V** (mV) est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de **l** (cm) (Figure. III.10).



Réalisation pratique

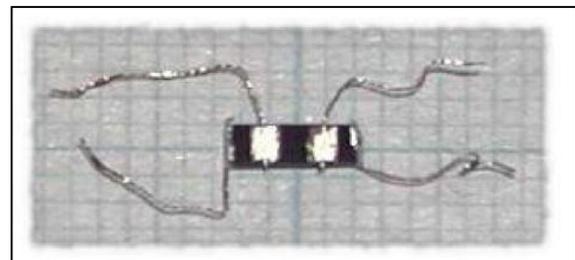


Fig.III.10. Représentation schématique d'une mesure de résistivité par la méthode des quatre fils (ou des quatre pointes).

La mesure de la résistivité en fonction de la température se fait dans un dispositif qui permet de contrôler et de mesurer la température, ces résultats ont été effectués au laboratoire de supraconductivité de l'université de Bolu, Turquie. La résistivité électrique est mesurée par la méthode des quatre pointes dans un cryostat de **Cryodine CTI**-cryogénie à cycle fermé pour des températures qui varient de 10 K à 300 K (figure III.11) et sous champs magnétique qui pouvant atteindre 7 Tesla.



Fig. III.11 : Photographie d'un Cryostat (laboratoire de supraconductivité de l'université de Bolu, Turquie).

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et Discussions

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré d'une part, à la présentation de nos résultats expérimentaux structuraux et supraconducteurs des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x= 0, 0.2$ et 0.4) obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites au troisième chapitre de ce manuscrit et d'autre part, aux discussions correspondantes de ces résultats en comparant ceux-ci aux autres de la littérature effectués sur la même phase Bi-2201 de la famille BSCCO.

L'analyse structurale par la diffraction de rayons X (indexation des raies de diffraction et affinement des paramètres de maille) des échantillons/composés, permet de déterminer leur structure cristalline. La mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$ des échantillons/composés élaborés permet de déterminer d'un côté, les propriétés supraconductrices de ceux-ci (température critique de transition T_C , température critique du début de transition $T_{C,On}$, température critique de fin de transition $T_{C,Off}$ et la largeur supraconductrice ΔT_C) et d'un autre côté, le mode de conduction électrique dans les composés.

Dans ce qui suit nous désignerons par les abréviations Zr00, Zr0.2 et Zr0.4 les composés/échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x=0$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.4}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x=0.2$) et $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x = 0.4$), respectivement.

IV.2. Etude structurale

IV.2.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Sur la figure (IV.1) sont illustrés les diffractogrammes de diffraction des rayons X des composés/échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($x = 0, 0.2$ et 0.4) synthétisés dans les mêmes conditions thermiques obtenus après le dernier frittage sous air à 850°C . Ces diffractogrammes sont enregistrés sur un domaine de variation de 2θ de 3° à 65° .

Cette figure montre que, les raies de diffraction de diffractogrammes de DRX de l'échantillon non dopé ou parent nommé Zr00 sont référées à la phase supraconductrice Bi-2201 connue par la **phase B** ou **phase Raveau**[36], cela est confirmé par la présence des pics principaux caractéristiques de cette phase qui sont : (002), (004), (006), (113), (008), (115), (200), (020) et autres. Ces pics sont les plus intenses du diffractogramme observé. Les deux pics (002) et (113) caractérisant la phase de Raveau ou la phase supraconductrice Bi-2201(B) sont

détectés respectivement, à la position angulaire $2\theta = 7.2^\circ$ et à la position $2\theta = 25.80^\circ$ sur le diagramme de diffraction de l'échantillon parent Zr00. Ce résultat est en très bon accord avec la littérature [60]. On marque aussi, l'apparition de plusieurs pics satellites de faible intensité représentés en rouge sur les diffractogrammes de DRX des différents échantillons qui peuvent être attribués à la modulation de structure. Une absence totale des raies caractéristiques de l'oxyde de ZrO_2 (la zirconie) sur le diffractogramme de DRX de l'échantillon Zr00 indiquant une incorporation totale du zirconium dans la matrice.

Sur la même figure sont représentés les diffractogrammes de DRX des échantillons dopés par le zirconium Zr0.2 et Zr0.4 où la structure est complètement différente. Cette fois –ci, les diffractogrammes de DRX des échantillons dopés sont référés à la phase semiconductrice Bi-2201(A). Ce résultat est justifié par l'apparition des pics caractéristiques de la phase Bi-2201(A) connus dans la littérature [37].

Comme nous avons dit précédemment dans le deuxième chapitre du manuscrit, il est très facile de distinguer les deux phases A et B de Bi-2201 à partir des diffractogrammes de DRX de celles –ci. La 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 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). Dans notre cas, le pic (200) est détecté à la position angulaire $2\theta = 7.4^\circ$ et le pic (-315) est observé à la position angulaire $2\theta = 26.77^\circ$ sur le diagramme de DRX des deux échantillons dopés au zirconium Zr0.2 et Zr0.4.

Un dopage primaire par un taux de zirconium $x = 0.2$, a conduit à une transformation totale de la structure de la phase Bi-2201(B) supraconductrice à la phase Bi-2201(A) semiconductrice. Cette transformation de la structure peut être due à l'insertion d'un excès de l'oxygène dans les plans BiO à cause de la substitution ($Sr^{2+} \rightarrow Zr^{4+}$) dans la structure.

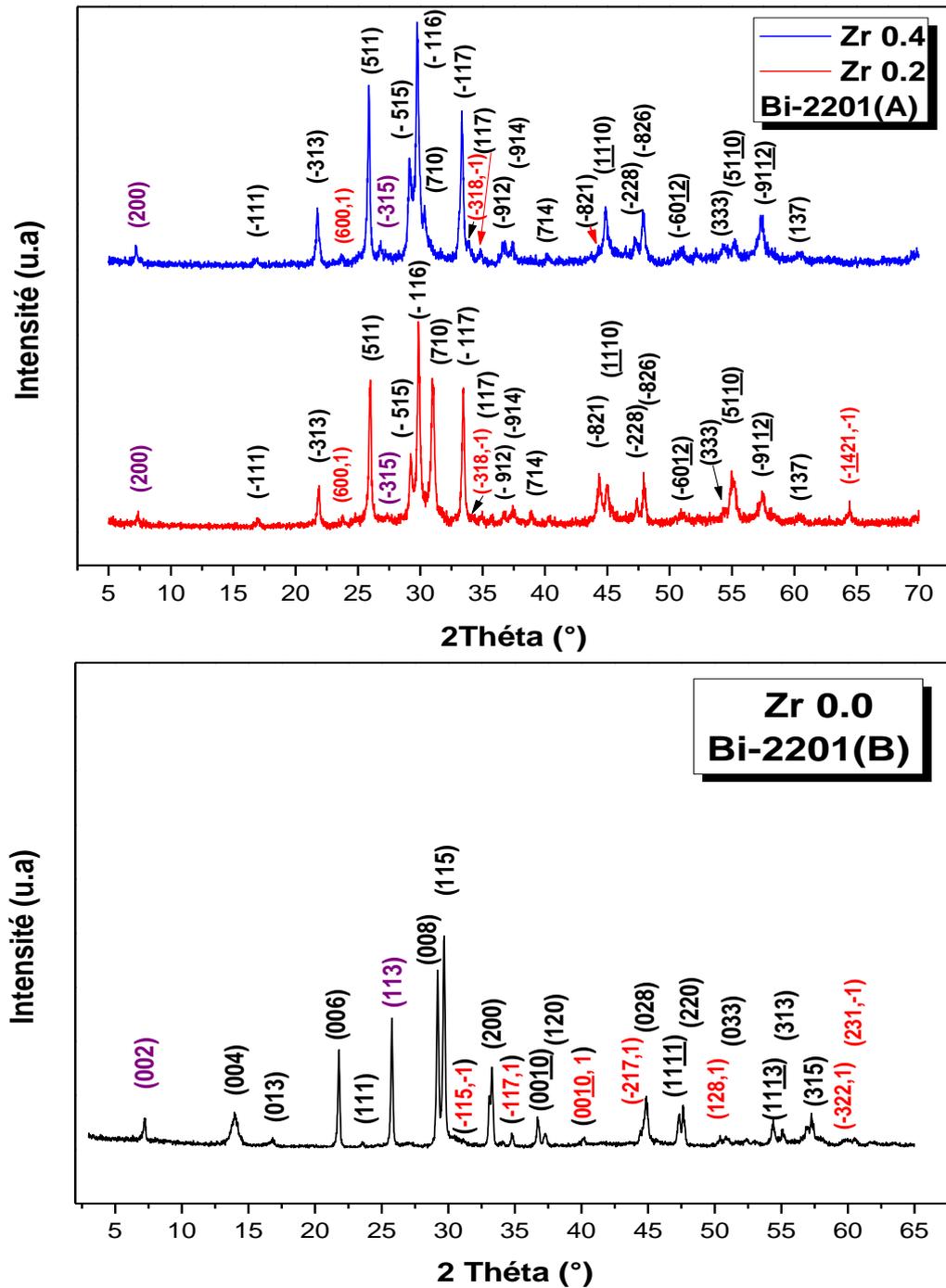


Figure IV.1 : Diagrammes observés de DRX des échantillons Zr00, Zr0.2 et Zr0.4 après le dernier frittage à 850°C. Les pics marqués par les symboles (hkl) en noir et (hkl, ±1) en rouge, correspondent aux pics principaux de la phase Bi-2201 et aux pics satellites de la modulation structurale, respectivement.

La superposition des diffractogrammes de DRX des échantillons dopés Zr0.2 et Zr0.4 représentée sur la figure (IV.2), permet d'avoir une idée sur l'influence de la substitution de strontium par le zirconium sur les propriétés structurales de ces derniers.

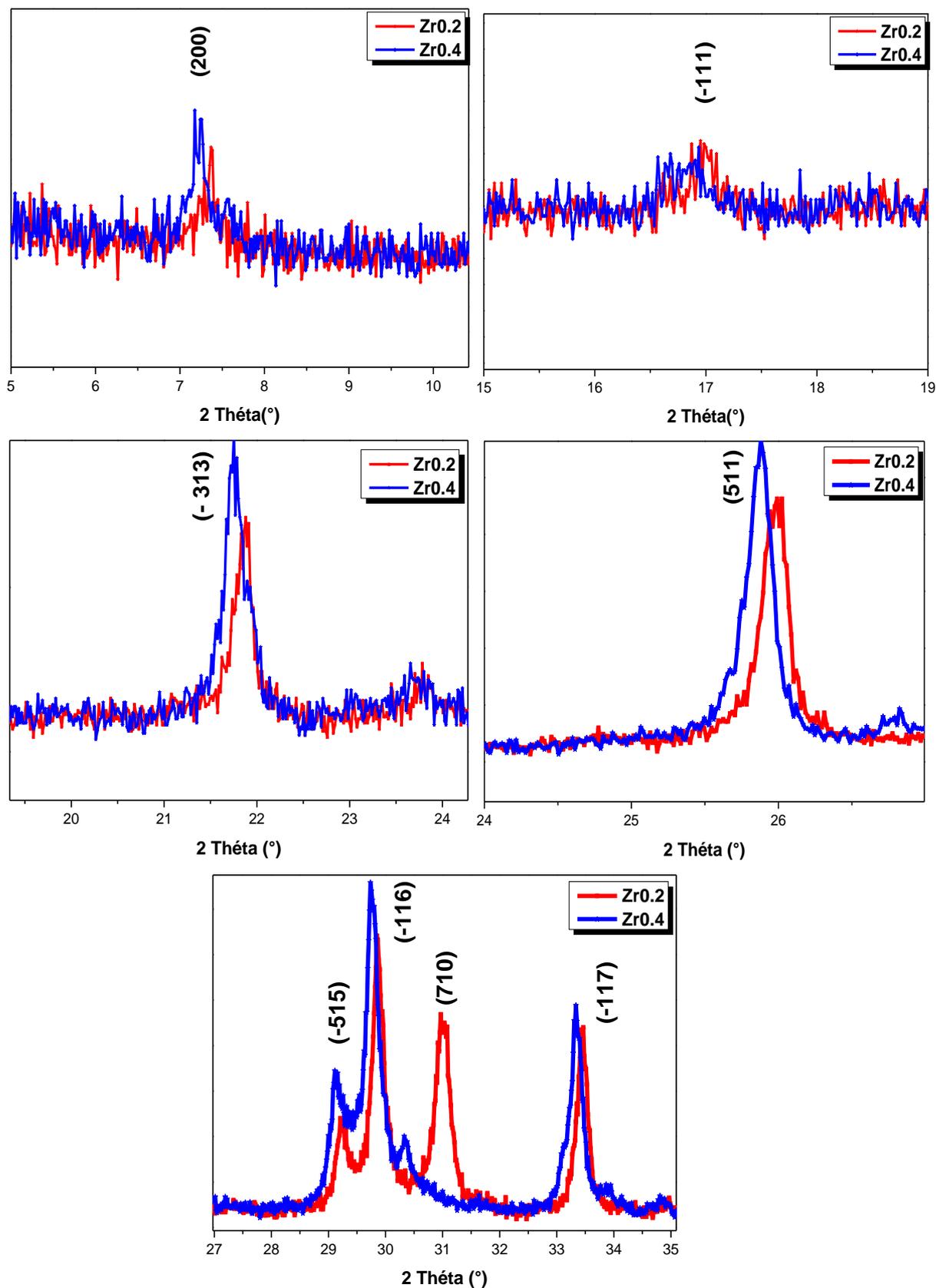


Figure IV.2 : Superposition des raies : (200), (-111), (-313), (511), (-515), (-116), (710) et (-117) des échantillons dopés Zr_{0.2} et Zr_{0.4} pour mettre en évidence leurs déplacements relatifs.