



HAL
open science

Caractérisation de composites supraconducteurs aléatoires - phases au bismuth/argent : contribution à l'étude des jonctions faibles dans ces matériaux

Laurent Antunes

► **To cite this version:**

Laurent Antunes. Caractérisation de composites supraconducteurs aléatoires - phases au bismuth/argent : contribution à l'étude des jonctions faibles dans ces matériaux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT: . tel-00163366

HAL Id: tel-00163366

<https://theses.hal.science/tel-00163366>

Submitted on 17 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1891

THESE

PRESENTEE A
L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Laurent ANTUNES

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES JONCTIONS FAIBLES
DANS LES COMPOSITES SUPRACONDUCTEURS ALEATOIRES
PHASES AU BISMUTH / ARGENT.**

Thèse soutenue le 28 Mai 1998

Après avis de : Mme. **P. PEYRAL**
 M. **G. DESGARDIN**

Devant la commission d'examen formée de :

M	J. ETOURNEAU	Professeur	- ICMCB -	Président
Mme	P. PEYRAL	Professeur	- INSA -	Rapporteur
MM	G. DESGARDIN	Professeur	- CRISMAT - ISMRa -	Rapporteur
	F. CARMONA	Professeur	- CRPP -	Examineur
	S. FLANDROIS	Directeur de recherche	- CRPP -	Examineur
	J.M. HEINTZ	Chargé de recherche	- ICMCB -	Examineur
	J.P. ISSI	Professeur	- UPCPM -(B)	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), et le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU qui m'a accueilli à l'ICMCB et qui a présidé le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame P. PEYRAL, professeur à l'INSA de Rennes, et Monsieur G. DESGARDIN, Professeur au laboratoire CRISMAT – ISMRa de Caen, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur J.P. ISSI, Professeur à l'université catholique de Louvain-la-Neuve, pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur F. CARMONA (CRPP) et Monsieur J.M. HEINTZ, Chargé de Recherche à l'ICMCB, pour avoir dirigé ces travaux et pour m'avoir supporté pendant quatre années.

Je tiens à remercier Monsieur S. FLANDROIS, Directeur de Recherche au CRPP, pour ses conseils dans la partie «magnétisme» de cette étude mais aussi pour son amabilité.

Je tiens à remercier Monsieur J.F. SILVAIN, Chargé de Recherche à l'ICMCB, pour sa contribution à la partie «XPS» de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur R. CANET pour sa contribution à une très large part des mesures résistives et Madame A. FEVRIER-BOUVIER, pour ses mesures de diffraction X mais aussi pour son joli sourire et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier Monsieur E. MARQUESTAUT pour les mesures magnétiques et résistives effectuées à l'ICMCB et Madame E. SELIER pour l'étude EDS.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du groupe C2M2 de l'ICMCB, et du groupe matériaux du CRPP pour leur soutien constant lors de ce travail.

L'accomplissement de ce travail aurait été encore plus difficile si je n'avais trouvé, dans mon entourage, une certaine complicité durant ces quatre années. Je l'ai trouvée auprès d'ALAIN, BERNARD, HERVE, et PASCAL. Je les en remercie chaleureusement. Salut.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1- LA SUPRACONDUCTIVITE.....	7
I.1.1- Aspect expérimental.....	7
I.1.2- Aspect théorique.....	8
I.1.3- L'effet Meissner.....	8
I.1.4- Limites de la supraconductivité.....	9
I.1.5- Supraconducteur de type I.....	10
I.1.6- Supraconducteur de type II (notion de vortex).....	10
I.2- LES SUPRACONDUCTEURS A TEMPERATURE CRITIQUE ELEVEE.....	13
I.2.1- Structures de basse dimensionnalité.....	13
I.2.1.1- Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.....	13
I.2.1.2- Les phases au bismuth.....	14
I.2.2- Propriétés supraconductrices.....	16
I.2.2.1- Les plans CuO_2.....	16
I.2.2.2- Caractéristiques supraconductrices intrinsèques.....	18
I.2.2.2a- Anisotropie.....	18
I.2.2.2b- Longueur de cohérence.....	19
I.2.2.3- Granularité.....	19
I.2.2.3a- Effet tunnel et jonction Josephson.....	19
I.2.2.3b- Les différents niveaux de granularité.....	20

I.3- LES COMPOSITES SUPRACONDUCTEURS.....	21
I.3.1- Théorie de la percolation.....	21
I.3.1.1- Les amas de percolation.....	21
I.3.1.2- La longueur de corrélation de percolation ϵ_p.....	22
I.3.2- Percolation et supraconductivité.....	22
I.3.2.1- Les composites aléatoires.....	22
I.3.2.2- Les composites supraconducteurs granulaires.....	23
I.3.2.3- Les composites supraconducteurs granulaires à température critique élevée.....	24
 Bibliographie.....	 26

**CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PRÉLIMINAIRE
DES PHASES $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (n=2 ou 3)**

II.1- INTRODUCTION.....	31
 II.2-SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PRÉLIMINAIRE DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE AU BISMUTH 2223.....	 31
II.2.1- Bibliographie.....	31
II.2.1.1- Les différentes voies de synthèses.....	32
II.2.1.1a- Frittage réactif de mélanges d'oxydes.....	32
II.2.1.1b- Voies liquides.....	32
II.2.1.2- Les différents paramètres de synthèse.....	35
II.2.1.2a- Influence de la composition.....	35
II.2.1.2b- Température et temps de synthèse.....	38
II.2.1.2c- Atmosphère de synthèse.....	40
II.2.1.3- Qualité des échantillons.....	40
II.2.1.4- Choix des méthodes de synthèse.....	41
II.2.2- Synthèse et caractérisation.....	41
II.2.2.1- Protocole opératoire.....	41

II.2.2.1a- Voie solide.....	41
II.2.2.1b- Voie "sol-gel".....	41
II.2.2.2- Analyse par diffraction des rayons X.....	44
II.2.2.2a- Voie solide.....	44
II.2.2.2b- Voie "sol-gel".....	46
II.2.2.3- Cinétique de réaction.....	46
II.2.3- Caractérisation des céramiques obtenues à partir des poudres 2223S et 2223SG	
II.2.3.1- Caractérisations morphologiques.....	47
II.2.3.1a- Mesure de la masse volumique apparente des céramiques.....	47
II.2.3.1b- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
II.2.3.2- Comportements résistif et magnétique.....	49
II.2.3.2a- Résistivité.....	49
II.2.3.2b- Susceptibilité magnétique alternative (effet d'écran).....	52
II.2.4- Conclusion.....	54
II.3-SYNTHESE ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE DE LA PHASE AU BISMUTH 2212.....	55
II.3.1- Synthèse.....	55
II.3.1.1- Choix de la méthode de synthèse.....	55
II.3.1.2- Mode opératoire.....	57
II.3.2- Caractérisation.....	58
II.3.2.1- Diffraction des rayons X.....	58
II.3.2.2- Mesure de la masse volumique apparente et microscopie électronique à balayage.....	60
II.3.2.3- Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS).....	60
II.3.2.4- Comportement résistif.....	62
II.3.3- Conclusion.....	62
II.4-CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	63
Bibliographie.....	64

**CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE
DE COMPOSITES GRANULAIRES ALEATOIRES 2212/Ag.**

III.1- LES CONSTITUANTS DU COMPOSITE.....	69
III.1.1- Poudres supraconductrices utilisées.....	69
III.1.2- Choix de la matrice.....	69
III.1.3- Rappels sur le métal argent.....	70
III.2- PREPARATION DES COMPOSITES.....	71
III.2.1- Ag₂O précurseur de l'argent métallique.....	71
III.2.2- Composition volumique nominale.....	71
III.2.3- Mélange des constituants.....	72
III.2.4- Mise en forme.....	72
III.2.5- Frittage.....	73
III.3- CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES COMPOSITES.....	74
III.3.1- Perte de masse.....	74
III.3.2- Réactivité du système 2212/Ag.....	74
III.3.3- Porosité et fraction volumique réelle.....	76
III.3.4- Analyse morphologique.....	80
III.3.4.1- Granulométrie.....	80
III.3.4.2- Microscopie électronique à balayage.....	84
III.3.4.3- Dispersion des constituants.....	87
III.4- CONCLUSION.....	88
Bibliographie.....	89

CHAPITRE IV : PROPRIETES RESISTIVES

IV.1- INTRODUCTION.....	93
IV.2- COMPORTEMENTS RESISTIFS DES CERAMIQUES Pb 2212 ET H 2212.....	93
IV.2.1- Résultats expérimentaux.....	93
IV.2.2- Analyse phénoménologique de la transition des céramiques Pb 2212 et H 2212.....	94
IV.3- COMPORTEMENTS RESISTIFS DES COMPOSITES Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.....	98
IV.3.1- Résultats expérimentaux.....	98
IV.3.1.1- Analyse de la résistivité à température ambiante.....	98
IV.3.1.2- Comportement aux fortes concentrations en 2212.....	100
IV.3.1.2a- Composites Pb 2212/Ag.....	100
IV.3.1.2b- Composites H 2212/Ag.....	102
IV.3.1.2c- Discussion.....	103
IV.3.1.3- La transition de percolation supraconductrice.....	105
IV.3.1.3a- Composites Pb 2212/Ag.....	105
IV.3.1.3b- Composites H 2212/Ag.....	106
IV.3.1.3c- Discussion.....	108
IV.3.2- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites 2212/Ag.....	111
IV.3.2.1- Le modèle de B. Ropers (YBaCuO/Ag) et de S. Dubois (YBaCuO/CuO).....	111
IV.3.2.2- Application de ce modèle aux composites 2212/Ag.....	114
IV.3.2.2a- Résistivité de référence pour les composites 2212/Ag.....	114
IV.3.2.2b- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites Pb 2212/Ag....	116
IV.3.2.2c- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites H 2212/Ag (méthode B de mélange).....	117
IV.3.2.2d- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites H 2212/Ag (méthode A de mélange).....	119
IV.3.2.2e- Domaine de validité du modèle.....	119
IV.3.2.2f- Comparaison des résultats.....	122

IV.4- CONCLUSION.....	123
Bibliographie.....	124

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES

V.1-INTRODUCTION.....	129
V.2-RAPPELS SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES ET DES COMPOSITES YBaCuO/Ag.....	129
V.2.1- L'effet d'écran.....	129
V.2.2- Corrélation entre liens faibles et effet d'écran dans les supraconducteurs à température critique élevée.....	131
V.2.3- Evolution des propriétés magnétiques supraconductrices dans des composites à base d'YBaCuO.....	132
V.3-PROPRIETES MAGNETIQUES DES CERAMIQUES 2212 (résultats expérimentaux).....	136
V.3.1- La céramique Pb 2212.....	136
V.3.1.1- Aimantation en fonction du champ, à température fixée.....	136
V.3.1.1a- Comportement en champs faibles.....	136
V.3.1.1b- Comportement en champs forts et cycle d'hystérèse.....	136
V.3.1.2- Aimantation en fonction de la température, à champ fixé.....	138
V.3.2- La Céramique H 2212.....	140
V.3.3- Discussion.....	142
V.4-PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSITES 2212/Ag.....	146
V.4.1- Les composites Pb 2212/Ag.....	146
V.4.2- Les composites H 2212/Ag.....	150
V.4.3- Discussion.....	152
V.4.4- Synthèse des comportements.....	153

V.4.5- Discussion.....	161
V.5- CONCLUSION.....	163
Bibliographie.....	164

**CHAPITRE VI : ETUDE DES JONCTIONS INTERGRANULAIRES
 PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X**

VI.1- INTRODUCTION.....	167
VI.2- PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	168
VI.3- RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	168
VI.4- ANALYSE DES RESULTATS DES SPECTRES DE PHOTOEMISSION X.....	176
VI.5- DISCUSSION.....	178
VI.6- CONCLUSION.....	180
Bibliographie.....	181

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE.....	185
-------------	-----

INTRODUCTION GENERALE :

En 1911, à Leiden, le physicien hollandais Kammerlingh Onnes, ayant réussi trois ans auparavant à liquéfier l'hélium, entreprend l'étude de la résistivité des métaux à basse température. Un de ses élèves, constate alors que la résistance du mercure (seul métal aisément purifiable, à l'époque) chute brutalement à zéro lorsque la température passe précisément de 4,25 à 4,15 K. Très vite, la supraconductivité apparut comme un phénomène en tous points remarquable.

Par la suite, de nombreux métaux supraconducteurs furent découverts mais toujours pour des températures très basses, le record de température en ce qui concerne les éléments simples, étant détenu par le niobium avec 9,3 K. Une température particulière dite température critique constitue une première limite à la supraconductivité. Ce n'est pas la seule limite car il existe un seuil de densité de courant (densité de courant critique) ainsi qu'un seuil de champ magnétique (champ magnétique critique) au-delà desquels le matériau transite vers l'état métallique.

Les supraconducteurs de type I, dont font partie les éléments simples, ont un champ magnétique et une densité de courant critique assez faibles. Les applications technologiques pour créer des champs magnétiques intenses sont réservées aux supraconducteurs de type II (alliages métalliques). Le seul inconvénient de ces dispositifs est qu'ils fonctionnent à la température de l'hélium liquide, très cher à produire.

Après quatre-vingts années de tâtonnement, la communauté scientifique appuyée par la théorie de Bardeen, Cooper, et Schriffer (1957) commençait à croire à l'existence d'un plafond pour la température critique proche des 23 K qu'atteignait le composé Nb_3Ge . Quel ne fut pas le regain d'intérêt lorsque en 1986, Bednorz et Müller dépassèrent cette limite en explorant une nouvelle famille de composés, les oxydes à valence mixte du cuivre ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $T_c = 34$ K). Dans les mois qui suivirent, furent découverts $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c = 92$ K), les cuprates alcalino-terreux contenant du bismuth ($T_c^{\text{max}} = 110$ K), du thallium ($T_c^{\text{max}} = 125$ K) et, plus récemment du mercure ($T_c^{\text{max}} = 133$ K).

Les nouveaux supraconducteurs à température critique élevée ont la particularité de posséder une faible longueur de cohérence supraconductrice à l'origine de la nature granulaire de leurs propriétés physiques, ainsi qu'une anisotropie plus ou moins marquée. Sur le plan fondamental, l'étude des mécanismes de la supraconductivité dans ces matériaux continue à susciter de nombreux travaux. Au niveau des applications à la température de l'azote liquide, les caractéristiques intrinsèques de la supraconductivité corrélées à la nature fragile de ces céramiques posent d'énormes problèmes.

La notion de composite, alliant les propriétés supraconductrices à de meilleures propriétés mécaniques (ductilité) vient alors naturellement à l'esprit. Cependant, la mise au point de ces matériaux n'est pas simple en raison de la sensibilité des propriétés

supraconductrices aux joints de grains. La physique de ces systèmes hétérogènes dépend de deux longueurs caractéristiques : la longueur de cohérence supraconductrice et la longueur de corrélation de percolation. Les matériaux hétérogènes aléatoires comportant une phase supraconductrice à température critique élevée permettent de mettre en évidence des propriétés physiques originales issues de la superposition des transitions supraconductrices et de percolation.

Les travaux réalisés dans le groupe "matériaux" du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) sur les composites aléatoires $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{CuO}$ ont permis de mettre en évidence l'importance de la granularité dans ces systèmes et la richesse des comportements macroscopiques qui en découle. Une approche phénoménologique de la transition supraconductrice a pu être développée. Une propriété macroscopique des composites (la résistivité) permet de remonter à une propriété microscopique, la fonction de distribution des températures de couplage entre grains supraconducteurs. L'influence de la granulométrie d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de la matrice sur la fonction de distribution ayant été abordées dans ces composites aléatoires, il était intéressant d'envisager le rôle de la phase supraconductrice dans ces matériaux.

L'objectif principal de cette étude est donc l'élaboration de matériaux composites aléatoires comportant une autre phase supraconductrice à température critique élevée afin d'en étudier les propriétés magnétiques et de transport. Notre choix s'est porté sur les phases supraconductrices au bismuth car elles ont des températures critiques élevées ($T_c^{\text{max}} = 110 \text{ K}$) et une toxicité moindre que les phases au thallium ou au mercure. De plus, elles possèdent une anisotropie de morphologie et des propriétés supraconductrices beaucoup plus importantes que celles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui pourrait contribuer à une différence de comportement.

Cependant, la chimie des oxydes supraconducteurs est complexe. Notre premier objectif a donc été d'acquérir une bonne maîtrise de la synthèse de ces phases. Pour cela une collaboration entre le CRPP et le groupe "céramiques et composites à matrice métallique" (C2M2) de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) a été instaurée.

Ensuite, le second objectif de ces travaux a été d'essayer de relier le comportement des jonctions supraconductrices décrit par la fonction de distribution à la chimie de ces jonctions.

Ce manuscrit est donc ainsi organisé :

- le premier chapitre a pour objet quelques généralités sur la supraconductivité qui permettent une meilleure compréhension de ce mémoire.

- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation préliminaire des phases au bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{10+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+\delta}$ susceptibles d'être les matériaux de base pour la fabrication des composites.

- Le troisième chapitre détaille l'élaboration des composites et leur caractérisation microstructurale.

- Le quatrième chapitre présente l'étude des propriétés de transport. Il inclut principalement des mesures de résistivité en fonction de la température et de la composition des composites, suivies de l'interprétation que nous proposons.

- Le cinquième chapitre traite des propriétés magnétiques et de leur interprétation. Les variables seront le champ magnétique et la température pour les céramiques et, le champ magnétique et la composition pour les composites.

- Le dernier chapitre aborde l'étude de nos céramiques et composites par la spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Nous tentons, par cette méthode d'analyse de surface, de corréler les propriétés physiques des jonctions à leurs caractéristiques chimiques.

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1- LA SUPRACONDUCTIVITE

I.1.1- Aspect expérimental

I.1.2- Aspect théorique

I.1.3- L'effet Meissner

I.1.4- Limites de la supraconductivité

I.1.5- Supraconducteur de type I

I.1.6- Supraconducteur de type II (notion de vortex)

I.2- LES SUPRACONDUCTEURS A TEMPERATURE CRITIQUE ELEVÉE

I.2.1- Structures de basse dimensionnalité

I.2.1.1- Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

I.2.1.2- Les phases au bismuth

I.2.2- Propriétés supraconductrices

I.2.2.1- Les plans CuO_2

I.2.2.2- Caractéristiques supraconductrices intrinsèques

I.2.2.2a- Anisotropie

I.2.2.2b- Longueur de cohérence

I.2.2.3- Granularité

I.2.2.3a- Effet tunnel et jonction Josephson

I.2.2.3b- Les différents niveaux de granularité

I.3- LES COMPOSITES SUPRACONDUCTEURS

I.3.1- Théorie de la percolation

I.3.1.1- Les amas de percolation

I.3.1.2- La longueur de corrélation de percolation ϵ_p

I.3.2- Percolation et supraconductivité

I.3.2.1- Les composites aléatoires

I.3.2.2- Les composites supraconducteurs granulaires

I.3.2.3- Les composites supraconducteurs granulaires à température critique élevée

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1- LA SUPRACONDUCTIVITE :

I.1.1- Aspect expérimental :

En-dessous d'une certaine température dite température critique T_C , et en l'absence de champ magnétique appliqué, certains matériaux présentent une transition de second ordre vers un état ordonné supraconducteur. Celui-ci est caractérisé par une résistance nulle (figure I.1), et par un phénomène d'expulsion des lignes de champ magnétique du volume du matériau massif plongé dans un faible champ magnétique, appelé effet Meissner (figure I.2).

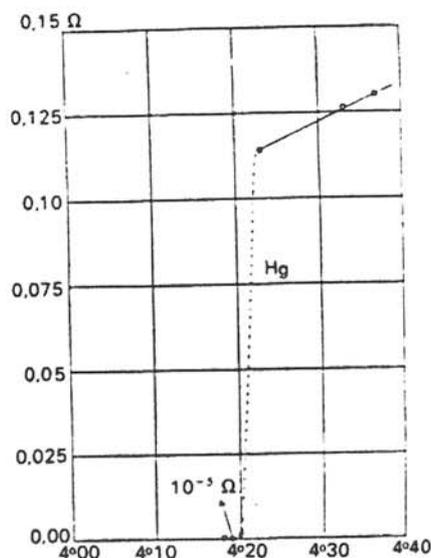


Figure I.1 : Résistance électrique du mercure en fonction de la température [1].

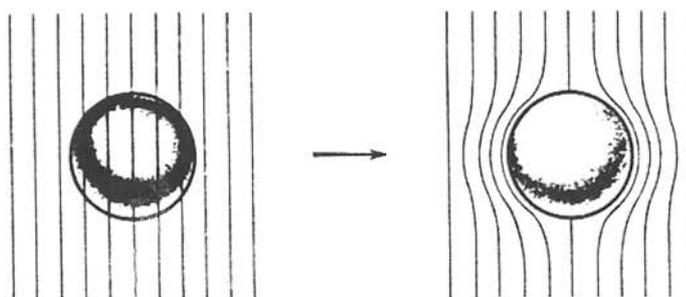


Figure I.2 : Effet Meissner dans une sphère supraconductrice refroidie dans un champ magnétique [1].

(a) état normal ; (b) état supraconducteur.

I.1.2- Aspect théorique :

La théorie de Bardeen, Cooper, Schrieffer [2] (1957), connue plus simplement sous le sigle BCS, constitue aujourd'hui une référence essentielle en matière de supraconductivité. Malgré sa complexité, elle va permettre une description des notions de base de la supraconductivité utile à une meilleure compréhension de ce mémoire. La théorie BCS est basée sur l'interaction attractive de deux électrons de conduction par l'intermédiaire d'un phonon (vibration élémentaire du réseau cristallin). C'est une interaction quantique ne possédant donc pas d'analogie mécanique exacte, mais pouvant être schématisée de la manière suivante : le premier électron déforme lors de son passage, le réseau cationique ; le second est attiré par la polarisation engendrée par le premier. Ces deux électrons ainsi liés constituent une paire que l'on appelle "paire de Cooper". Ils se trouvent dans des états de spin opposés et de quantité de mouvement égales, c'est-à-dire dans un état ordonné qui n'interagit plus avec le reste du système, d'où la disparition de toute résistance électrique. La longueur de cohérence correspond à la distance entre deux électrons d'une paire de Cooper. La transition de l'état normal à l'état supraconducteur constitue un phénomène parfaitement réversible.

Le passage de l'état normal à l'état supraconducteur en l'absence de champ magnétique est une transition de second ordre. Ginzburg et Landau, ont défini un paramètre d'ordre $\Psi(r) = |\Psi(r)| \cdot e^{i \cdot \phi(r)}$ dont le carré de l'amplitude, $|\Psi(r)|^2$, est proportionnel à la densité (n_S) d'électrons condensés en paires, et dont la phase $\phi(r)$ est reliée au supercourant dans le matériau

I.1.3- L'effet Meissner :

Dans un supraconducteur massif placé dans un faible champ magnétique apparaît un courant supraconducteur de surface induisant au sein du matériau une aimantation égale et opposée au champ magnétique appliqué. L'induction magnétique à l'intérieur du matériau est donc nulle. Ainsi, on a la relation :

$$B = H_a + 4 \pi M = 0 \quad (\text{en unités CGS}) \quad (1)$$

où B est l'induction magnétique à l'intérieur du matériau supraconducteur, H_a le champ extérieur appliqué, et M l'aimantation induite à l'intérieur du matériau. Un supraconducteur massif se comporte donc comme un matériau diamagnétique parfait. Le courant superficiel circule sur une faible épaisseur appelée longueur de pénétration de

London, notée λ . Sur cette longueur de pénétration de London, le champ décroît exponentiellement de l'extérieur vers l'intérieur du matériau.

I.1.4- Limites de la supraconductivité :

Les électrons de la paire de Cooper restent sensibles aux conditions de température, de champ magnétique et de densité de courant imposées. Il existe donc une température critique $T_C(J, H)$, un champ magnétique critique $H_C(T, J)$, et une densité de courant critique $J_C(H, T)$ au-dessus desquels la supraconductivité est détruite. La variation relative de ces trois caractéristiques est représentée à la figure I.3 pour différents composés supraconducteurs. La surface formée par les trois courbes de chaque composé sépare l'état supraconducteur, en dessous, de l'état normal, au dessus.

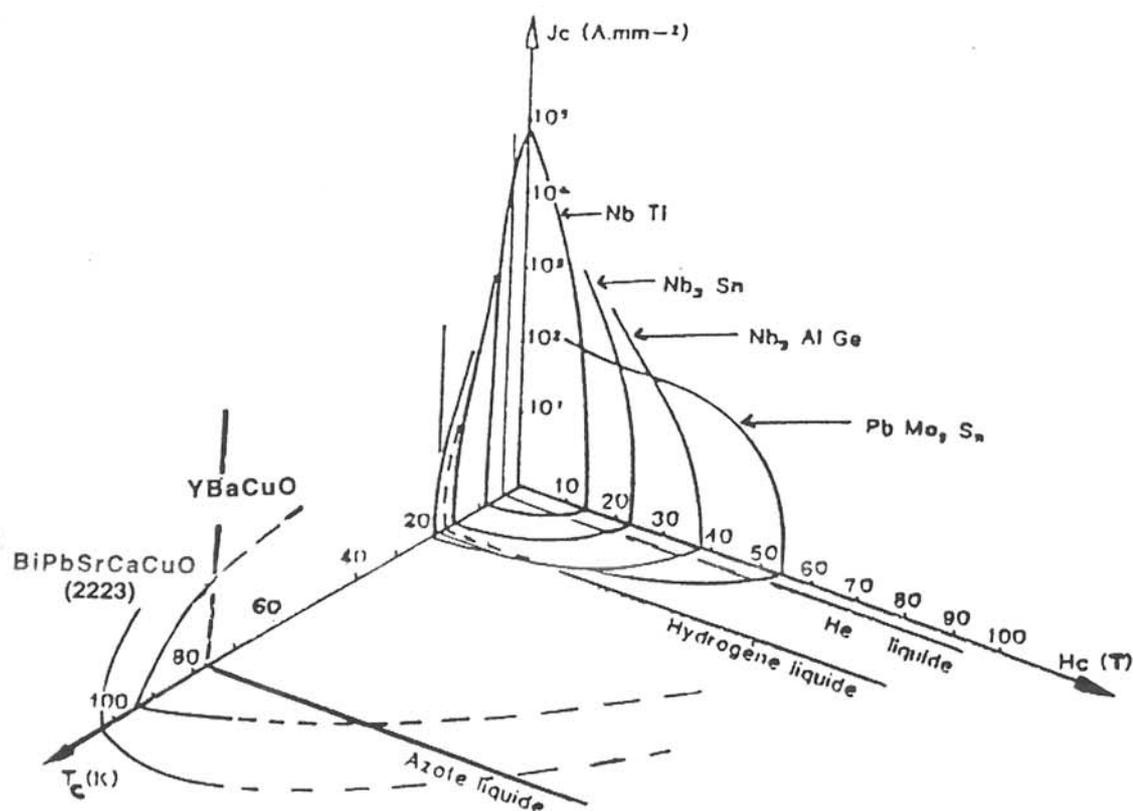


Figure I.3 : Domaine d'existence de la supraconductivité pour les principaux matériaux supraconducteurs [3].

I.1.5- Supraconducteur de type I :

Les supraconducteurs de type I présentent un effet Meissner complet pour des valeurs de champ magnétique appliqué inférieures à un champ critique caractéristique noté H_{c1} . Au-dessus de H_{c1} , le champ pénètre brutalement et complètement dans tout le volume du matériau, la supraconductivité disparaît totalement (figure I.4).

Les supraconducteurs de type I sont souvent des métaux purs (Hg, Pb, V, La,...). Leurs valeurs de H_{c1} excèdent rarement 1000 Gauss, et leurs températures critiques de transition sont très faibles (quelques Kelvin). Ces caractéristiques supraconductrices limitent considérablement leur intérêt technologique.

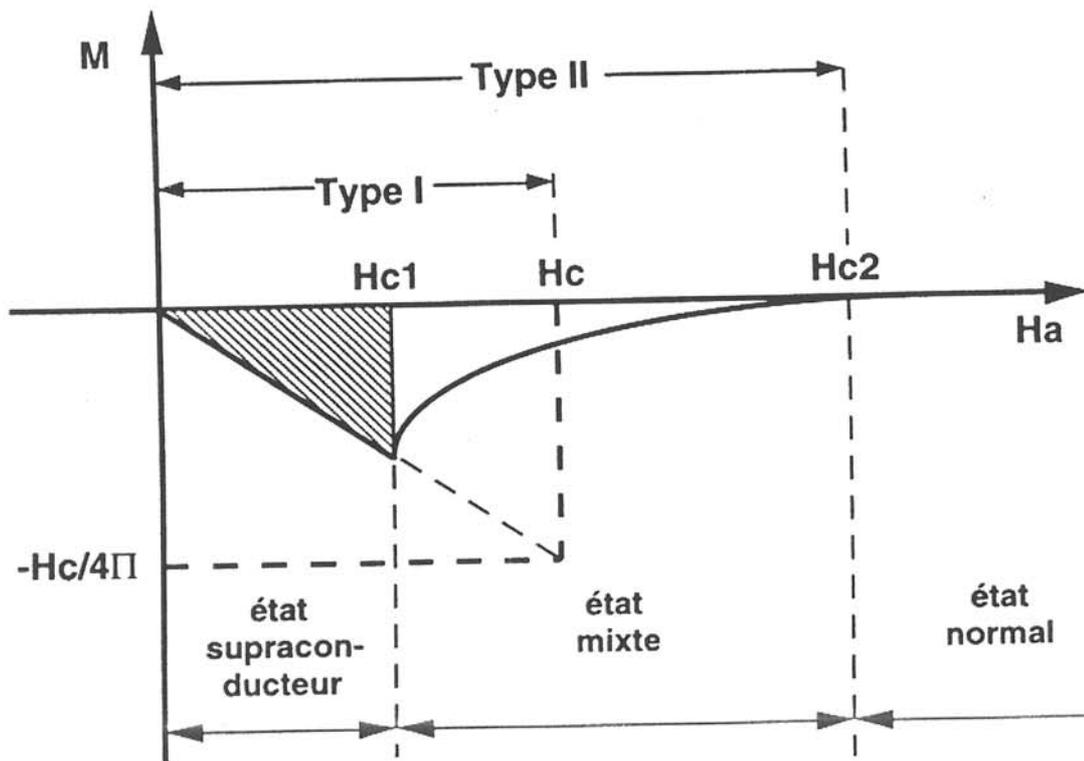


Figure I.4 : Courbe d'aimantation idéale d'un supraconducteur de type II. Comparaison avec un supraconducteur de type I (courbe délimitant le triangle hachuré) [1].

I.1.6- Supraconducteur de type II (notion de vortex) :

Les supraconducteurs de type II possèdent aussi un champ magnétique critique H_{c1} en-dessous duquel le flux est totalement expulsé du matériau, mais-au dessus duquel le flux pénètre progressivement sous forme de lignes de flux appelées vortex (figure I.4). L'effet Meissner est alors dit incomplet, le matériau comportant des zones dans l'état normal, et des zones dans l'état supraconducteur. Cet état mixte stable subsiste jusqu'au

champ critique H_{c2} . Le cœur de chaque vortex est normal, son diamètre est approximativement égal à la longueur de cohérence. Par contre le flux magnétique pénètre progressivement autour du vortex dans un rayon de l'ordre de λ (figure I.5). Quand les vortex envahissent complètement le matériau, la distance entre les vortex est égale à ξ (cas isotrope) et le champ critique H_{c2} est atteint. Au delà de cette valeur, le flux pénètre complètement dans le matériau.

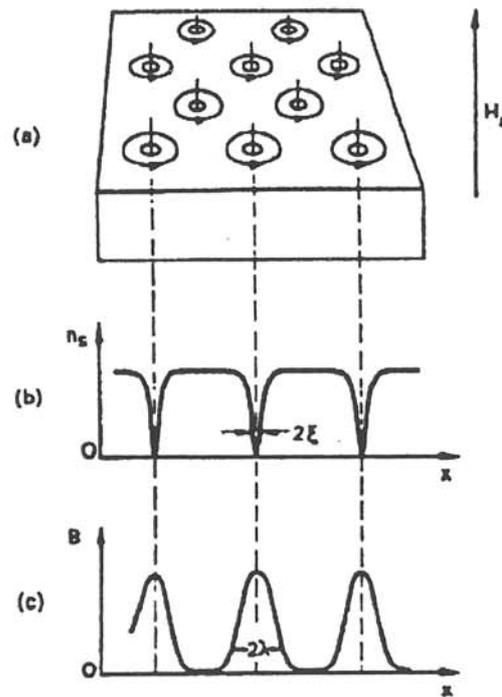


Figure I.5 : État mixte d'un supraconducteur de type II sous un champ magnétique appliqué supérieur à H_{c1} [4].

(a) Visualisation du réseau de vortex et de leurs cœurs.

(b) Variation dans l'espace de la concentration en paires de Cooper.

(c) Variation de la densité de flux.

Les vortex interagissent entre eux afin de minimiser l'énergie libre du système, et s'organisent en un réseau hexagonal d'Abrikosov. En raison du gain d'énergie qui en résulte, les vortex sont naturellement "piégés" sur les zones normales et sur les défauts dont la taille est comparable à la longueur de cohérence. Les courbes d'aimantation des supraconducteurs de type II, présentent toujours une irréversibilité. Cette irréversibilité est due à l'existence des forces d'ancrage ou pinning (F_A) des vortex. Les vortex soumis à la

force de Lorentz (F_L) ne peuvent se déplacer que si cette dernière dépasse le seuil critique F_a .

Pour des courants et champs magnétiques faibles, $F_L < F_a$, les centres d'ancrage sont actifs, et la réponse du matériau à une variation du champ magnétique est irréversible : il y a piégeage du flux (flux pinning).

L'excitation thermique des lignes de flux au dessus des barrières du potentiel de piégeage peut permettre le mouvement des vortex : c'est le phénomène de "reptation" du flux ou flux creep.

Si le courant et le champ magnétique sont trop grands, alors $F_L > F_a$, les vortex se déplacent et diffusent dans le matériau : c'est le phénomène de diffusion du flux ou flux flow.

Le déplacement des vortex induit une variation de flux à l'intérieur du matériau, et donc une tension électrique E non nulle. Le matériau ne transporte plus le courant sans perte. Le courant critique est donc déterminé par l'énergie de piégeage des vortex et il est atteint lorsque $F_L = F_a$. On a alors $J = J_c$ (densité de courant critique) ce qui correspond au modèle de l'état critique décrit par C. P. Bean en 1964 [5].

Dans un cristal parfait, l'énergie de piégeage est nulle par suite de l'absence de défauts, par contre un matériau "imparfait" contient des défauts sur lesquels vont s'ancrer les vortex. La qualité et la densité des centres d'ancrage augmentent la force de piégeage, et donc directement le courant critique.

Les mécanismes de supraconductivité sont identiques pour les supraconducteurs de type I et de type II. La différence essentielle entre les deux types réside dans la valeur du libre parcours moyen des électrons de conduction dans l'état normal.

Si la longueur de cohérence ξ est supérieure à la profondeur de pénétration λ , le supraconducteur est de type I. Mais si le libre parcours moyen est faible, la longueur de cohérence est courte et la profondeur de pénétration est grande ; le supraconducteur est alors de type II.

La plupart des supraconducteurs de type II découverts avant 1986 sont des alliages métalliques tels que Nb_3Sn . Le niobium-titane est le seul matériau supraconducteur à avoir atteint le stade industriel. Ses propriétés métallurgiques autorisent la fabrication de brins multifilamentaires avec des densités de courant critiques très élevées (1000 A/mm^2 à 4,2 K et 5 Tesla).

L'inconvénient de ces supraconducteurs est que leur température critique, trop faible, impose une cryogénie à l'hélium liquide extrêmement onéreuse. C'était l'alliage métallique Nb_3Ge qui détenait encore début 1986 le record de température critique avec 23,2 K.

I.2- LES SUPRACONDUCTEURS A TEMPERATURE CRITIQUE ELEVÉE :

En 1986, Bednorz et Müller ont annoncé la découverte de la supraconductivité à 38 K dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [6]. Cette découverte ouvre l'ère d'une nouvelle génération de matériaux supraconducteurs : "les supraconducteurs à température critique élevées". Un an plus tard, la température critique de ces nouveaux oxydes supraconducteurs dépasse la température de liquéfaction de l'azote liquide avec le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7] ($T_c = 93$ K). Depuis, elle ne cesse de progresser avec respectivement 110 K, 125 K, puis 133 K dans les cuprates de bismuth, de thallium, et de mercure. On atteint même 160 K sous pression dans les composés supraconducteurs au mercure [8, 9].

Le but de cette "course au T_c " est bien entendu la température ambiante permettant d'envisager des applications industrielles sans le coût de la cryogénie. Ce dernier a été considérablement réduit avec l'utilisation de l'azote liquide. Malgré tout, la découverte de ces matériaux a soulevé de nouveaux problèmes liés à leur caractéristiques supraconductrices corrélées à leur nature "céramique".

I.2.1- Structures de basse dimensionnalité :

Les oxydes supraconducteurs à température critique élevée sont tous marqués par une forte bidimensionnalité. Ils peuvent être classés en deux catégories selon leur arrangement structural : pérovskite "simple" ou intercroissance de couches pérovskites et de type NaCl.

Dans le cadre de ce mémoire, seuls seront détaillés les deux cas particuliers que sont $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (pérovskite simple) et les cuprates de bismuth (alternance pérovskite-NaCl).

I.2.1.1- Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBaCuO) :

La figure I.6 présente la structure cristalline (b) du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ainsi que la triple maille pérovskite (a) dont elle dérive. Les atomes d'oxygène marqués d'une croix en (a) disparaissent dans la structure du supraconducteur. Cette disparition engendre un léger déplacement des atomes de cuivre par rapport à leur position initiale. Ce déplacement conduit à une maille orthorhombique de groupe d'espace P_{mnn} et de paramètres cristallins $a = 3,8198 \text{ \AA}$; $b = 3,8849 \text{ \AA}$; $c = 11,6762 \text{ \AA}$ [11]. Il existe deux sites non équivalents d'atomes de cuivre. Le premier Cu (1), possède une coordinence 4, plan carré CuO_4 , et forme des chaînes le long de l'axe b de la maille. Le deuxième Cu (2) possède une

coordinnence 5 (pyramide à base carrée en O5). La séparation des couches de polyèdres en O5 par des couches d'ions yttrium confère au matériau son caractère bidimensionnel.

Pour $\delta = 0$, la valence formelle moyenne des atomes de cuivre est $\text{Cu}^{2,33+}$, correspondant à un mélange de deux ions Cu^{2+} et un ion Cu^{3+} . Lorsque la stœchiométrie en oxygène n'est pas assurée ($7-\delta < 7$), il se crée des lacunes d'oxygène dans les sites O (4).

Pour $6,5 \leq 7-\delta \leq 7,0$, la structure est orthorhombique et le matériau est supraconducteur.

Lorsque $7-\delta \leq 6,5$, il se produit une transition de phase de la structure orthorhombique à une structure quadratique, le composé n'est alors plus supraconducteur. On observe une décroissance de T_c lorsque δ augmente [12].

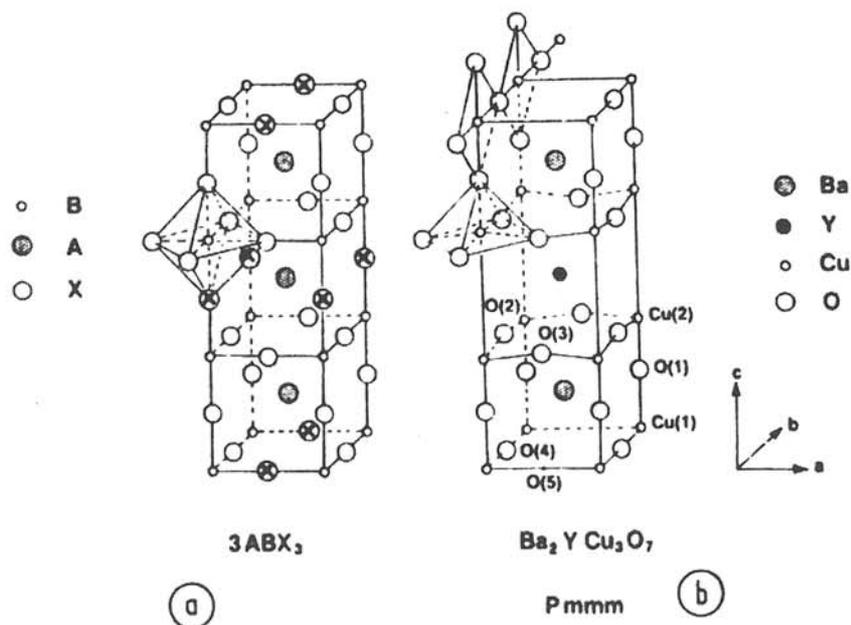


Figure 1.6 : Structure du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (b). La figure (a) représente la triple maille pérovskite dont elle dérive [10].

1.2.1.2- Les phases au bismuth (BiSrCaCuO) :

La structure de base des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ est isotype de celle des composés supraconducteurs au thallium. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$. Elle dérive directement de celle de la pérovskite avec intercroissance de couches de type NaCl. Ces dernières sont formées de deux feuillets Bi-O où le bismuth se trouve en site octaédrique distordu. La séquence $\text{SrO}-(\text{CuO}_2-\text{Ca})_{n-1}-\text{CuO}-\text{SrO}$ constitue le bloc pérovskite. Le nombre n représente le nombre de plans cuivre dans la maille élémentaire, deux plans cuivre successifs étant séparés par un plan calcium. Suivant la déficience en oxygène de la

couche pérovskite, l'environnement du cuivre peut être octaédrique, pyramidal ou plan carré. Chaque empilement est décalé d'une demi-longueur de maille suivant **a** et **b**. Ce décalage intervient entre les deux feuillets de bismuth. Il oblige à un doublement de la maille selon **c** pour une description complète de la symétrie. Il existe trois phases supraconductrices dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O. Elles correspondent aux composés pour lesquels $n = 1, 2, 3$ dans la formulation générale. Leur structure simplifiée est représentée en figure 1.7.

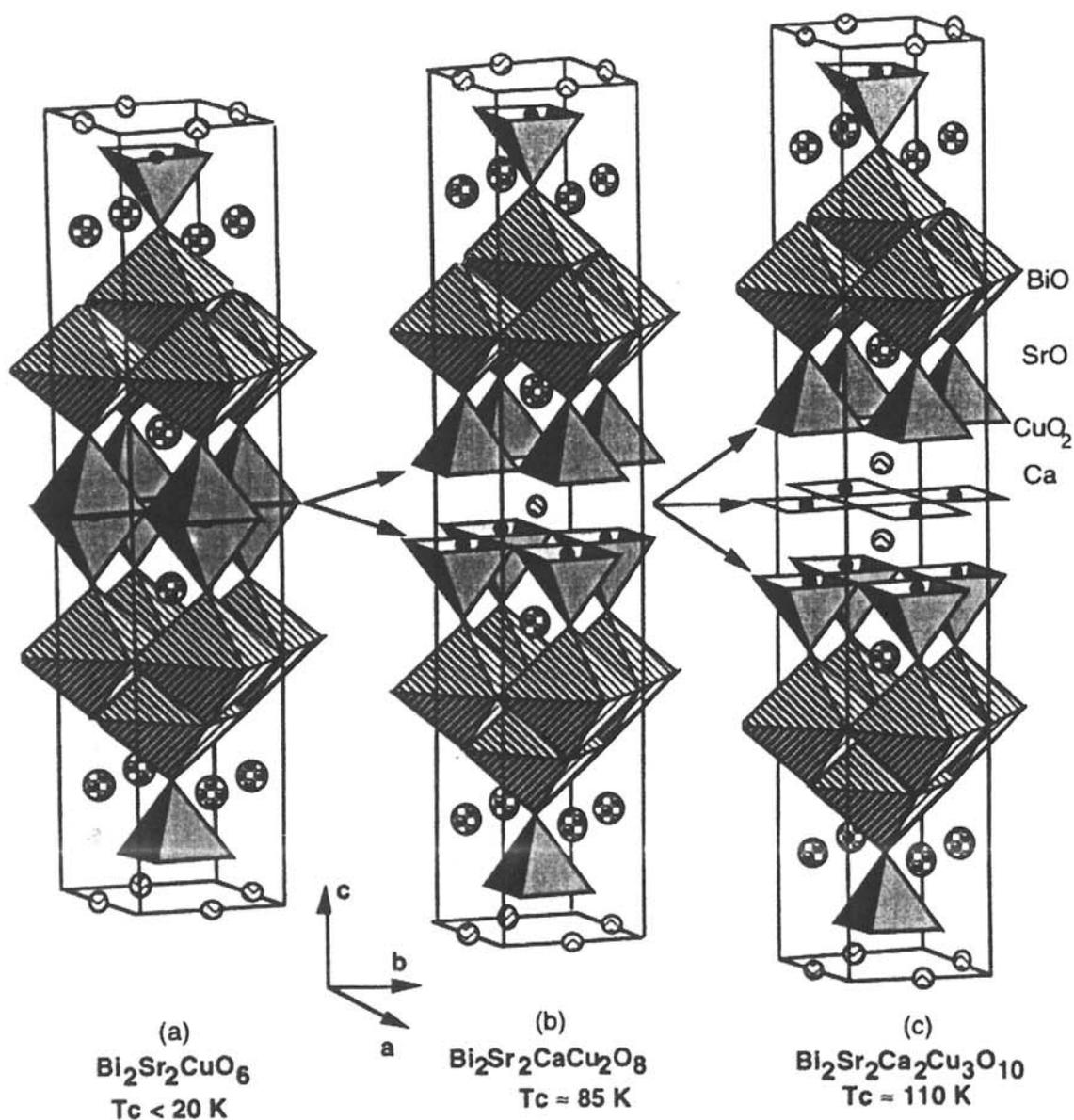


Figure 1.7 : Structure cristallographique des phases a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [3].

Le terme $n = 1$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (communément désigné sous l'appellation 2201) correspond à une simple couche pérovskite formée d'octaèdres en CuO_6 . Ce composé découvert par l'équipe de B. Raveau [13] présente une température critique de l'ordre de 20 K. La symétrie est orthorhombique, et les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 5,371 \text{ \AA}$; $b = 5,372 \text{ \AA}$; $c = 24,59 \text{ \AA}$.

Le terme $n = 2$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) correspond à une double couche pérovskite formée de pyramides CuO_5 dont la cohésion est assurée par un plan d'ions calcium. La température critique de ce composé, découvert par Maeda et al. [14] est d'environ 85 K. La symétrie est orthorhombique, et les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 5,4095 \text{ \AA}$; $b = 5,4202 \text{ \AA}$; $c = 30,9297 \text{ \AA}$ [15].

Le terme $n = 3$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) correspond à une triple couche pérovskite formée d'un plan CuO_4 , encadré par deux couches pyramidales CuO_5 . Cette phase, découverte par Tarascon et al. est particulièrement difficile à synthétiser. La température critique est de l'ordre de 110 K, sa structure apparaît quadratique avec les paramètres de maille $a \approx b \approx 5,39 \text{ \AA}$ et $c = 37,1 \text{ \AA}$ [16].

En fait, les structures réelles des composés du système Bi-Sr-Ca-Cu-O sont plus complexes. Elles présentent de nombreux défauts structuraux, tels que des défauts d'intercroissance liés à la facilité d'adaptation des structures les unes par rapport aux autres [17], des défauts de substitution, d'insertion, et des phénomènes de modulation.

L'existence de ces défauts couplée aux difficultés de caractérisation explique la grande disparité des résultats expérimentaux concernant les paramètres cristallographiques, leurs auteurs caractérisant souvent des matériaux très différents.

Dans la partie bibliographique du chapitre II, nous développerons plus précisément les problèmes liés à la synthèse de ces phases (surtout de la phase 2223), qui sont sans doute parmi les plus complexes de toutes les phases supraconductrices à température critique élevée.

I.2.2- Propriétés supraconductrices :

Les supraconducteurs à température critique élevée appartiennent à la famille des supraconducteurs de type II avec des propriétés supraconductrices différentes de celle des supraconducteurs classiques à basse température.

I.2.2.1- Les plans CuO_2 :

Dans les cuprates supraconducteurs, le mécanisme élémentaire de condensation des paires de Cooper est mal connu. Il s'effectue dans les plans CuO_2 , la structure

électronique de ces plans joue un rôle important dans les propriétés supraconductrices de ces oxydes.

* Cas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent lors de la description structurale, la non-stœchiométrie en oxygène (δ) intervient directement au niveau de la structure même des plans CuO_2 . Elle influence donc énormément les propriétés électroniques de ces plans. Les propriétés supraconductrices dépendent alors largement du taux d'oxygène dans la structure comme le montre la figure I.8 qui représente le diagramme de phase.

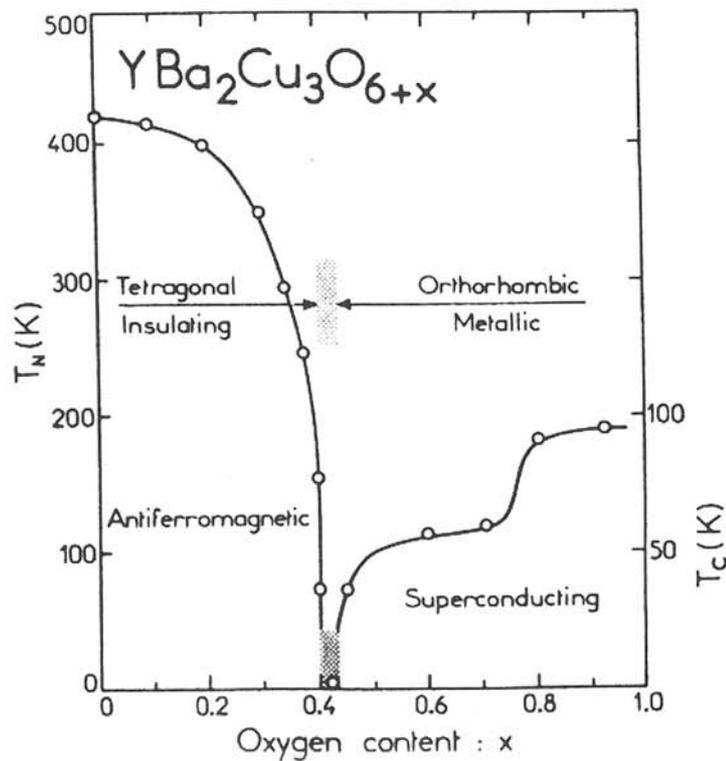


Figure I.8 : Diagramme de phase schématisé d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($6+x = 7-\delta$) [18].

* Cas des phases au bismuth :

Le calcul des charges formelles sur ces composés montre que le cuivre possède la valence la plus courante : +2. Les propriétés supraconductrices de ces matériaux dépendent principalement du nombre de porteurs de charge (trou) dans les plans CuO_2 . Cependant, les phases au bismuth ne sont stables que si elles comportent un léger excès d'oxygène inséré dans les plans $(\text{BiO})_2$ [19, 20]. Cet excès d'oxygène, responsable de la

modulation incommensurable de ces structures suivant l'axe b [21, 22], contribue aussi à augmenter le nombre de porteurs de charge dans les plans CuO₂ [19].

I.2.2.2- Caractéristiques supraconductrices intrinsèques :

I.2.2.2a- Anisotropie :

La structure quasi-bidimensionnelle de la majorité des composés supraconducteurs à température critique élevée induit une forte anisotropie de leurs propriétés physiques. La conductivité électrique est très grande le long des feuillets (dans le plan ab) alors qu'elle est beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire. Cette anisotropie marque de la même façon les propriétés supraconductrices. Les champs critiques sont plus élevés dans la direction des feuillets que dans la direction perpendiculaire. Il faut alors considérer une longueur de cohérence plus grande et une profondeur de pénétration de London plus courte suivant le plan ab (ξ_{ab} , λ_{ab}) par rapport à celle de l'axe c (ξ_c , λ_c).

Le paramètre d'anisotropie Γ de ces supraconducteurs est défini, d'après Kadowaki [23], comme le rapport de la longueur de cohérence suivant l'axe c à celle suivant le plan ab, ou encore, comme le rapport de la profondeur de pénétration de London dans le plan ab à celle suivant l'axe c :

$$\Gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \quad (2)$$

Le tableau I.1 ci-dessous montre qu'il est naturellement plus faible dans un matériau classique comme Nb₃Sn que dans les supraconducteurs YBaCuO ou BiSrCaCuO. L'anisotropie des phases au bismuth est très supérieure à celle des composés YBaCuO.

Matériaux supraconducteurs	Facteur d'anisotropie Γ [23]
Nb ₃ Sn	1
YBaCuO	5
BiSrCaCuO	55

Tableau I.1 : Facteur d'anisotropie de quelques phases supraconductrices

I.2.2.2b- Longueur de cohérence :

La longueur de cohérence supraconductrice ξ , caractéristique de l'ordre supraconducteur, se déduit dans un supraconducteur de type II des mesures du deuxième champ critique H_{C2} par la relation suivante :

$$\xi^2 = \phi_0 / 2\pi H_{C2} \quad (3)$$

où la grandeur ϕ_0 représente le quantum de flux.

Dans le cas des supraconducteurs à température critique élevée, H_{C2} est si grand qu'il ne peut être mesuré (seulement estimé). Les longueurs de cohérence supraconductrices sont donc beaucoup plus faibles que dans le cas des supraconducteurs classiques. Elles sont du même ordre de grandeur que les paramètres cristallins.

Cette faible longueur de cohérence implique que des défauts de très petites tailles pourront servir de centres d'ancrage pour les vortex (ce qui autorisera de très fortes densités de courant critiques comme nous l'avons vu au début de ce chapitre) mais qu'ils pourront aussi constituer un obstacle au passage du courant supraconducteur.

I.2.2.3- Granularité :

I.2.2.3a- Effet tunnel et jonction Josephson :

* Effet tunnel :

Considérons deux métaux séparés par un isolant. L'isolant agit comme une barrière qui s'oppose au flux des électrons d'un métal à l'autre. Si la barrière est suffisamment fine (moins de 10 à 20 Å), il existe une probabilité non nulle qu'un électron qui frappe la barrière la traverse passant ainsi d'un métal à l'autre.

* Effets tunnels supraconducteurs de Josephson :

Dans certaines conditions, on observe des effets remarquables associés au passage par effet tunnel de paires d'électrons d'un supraconducteur à un autre supraconducteur à travers un isolant. C'est une jonction Josephson.

Les effets sont très différents de l'effet tunnel d'une seule particule, ils comprennent :

- l'effet Josephson continu. Un courant continu franchit la jonction en l'absence de champ électrique ou magnétique, jusqu'à une intensité I_C .

- L'effet Josephson alternatif. Une tension continue appliquée de part et d'autre d'une jonction s'accompagne, en plus du courant continu, d'un supercourant alternatif de fréquence $2 eV / h$ et d'amplitude égale au courant maximum en l'absence de tension (I_C).

- L'interférence quantique macroscopique à longue distance. Un champ magnétique continu appliqué à un circuit supraconducteur contenant deux jonctions entraîne des effets d'interférence du supercourant maximum en fonction de l'intensité du champ magnétique. Cet effet est utilisé pour réaliser des magnétomètres ultra-sensibles.

1.2.2.3b- Les différents niveaux de granularité :

Dans un supraconducteur à haute température critique (SHTC), certains défauts de la structure interne des plans CuO_2 peuvent "affaiblir" la supraconductivité : si leur épaisseur est de l'ordre de grandeur de la faible longueur de cohérence [24], ces défauts peuvent être assimilables à des jonctions Josephson, barrières supraconductrices extrêmement sensibles au champ magnétique.

Morgenstern [25] a proposé l'existence de trois niveaux de granularité corrélés à la structure et à la nature céramique de ces supraconducteurs (figure 1.9). Le premier correspond à un réseau désordonné de grains supraconducteurs frittés. Le deuxième distingue, à l'intérieur des grains des plans faiblement couplés. Les plans sont eux-mêmes divisés en domaines qui constituent le niveau trois, délimité par de nombreux défauts cristallins (mâcles, lacunes d'oxygène,...). Enfin, à l'intérieur de ces domaines, se développe le mécanisme microscopique de la supraconductivité dans ces matériaux.

Ces différents niveaux de granularité sont mis en évidence par des mesures résistives ou magnétiques comme nous le verrons ultérieurement.

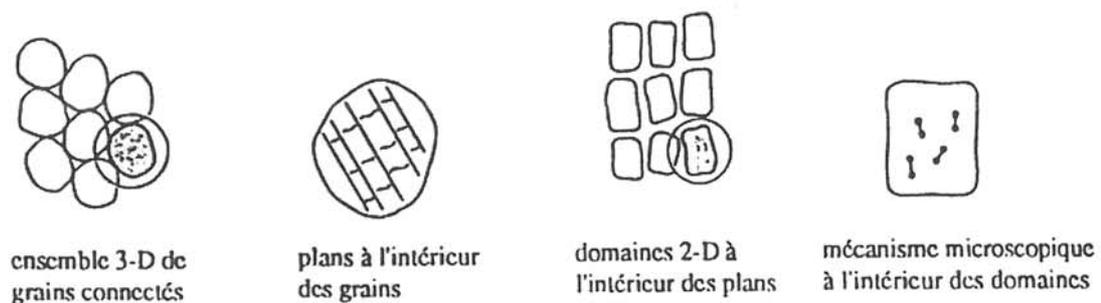


Figure 1.9 : Les différents niveaux de granularité des oxydes supraconducteurs à température critique élevée [25].

I.3- LES COMPOSITES SUPRACONDUCTEURS :

I.3.1- Théorie de la percolation :

Introduit initialement pour décrire la perméation d'un fluide à travers un milieu poreux, le concept de percolation s'est révélé un outil précieux de description statistique de systèmes hétérogènes constitués d'un grand nombre d'objets dispersés aléatoirement et pouvant être connectés entre eux.

Dans de tels systèmes, la communication à grande distance est soit possible, soit impossible suivant le nombre d'objets et de liaisons : il existe un seuil de connectivité à "l'infini", ce seuil est appelé seuil de percolation et il sépare ces deux régimes.

Les analogies de comportement au voisinage du seuil ainsi que l'existence de fluctuations divergentes de la connectivité au seuil, ont permis l'utilisation des méthodes d'analyse et de description des transitions de phase du second ordre. En particulier, les comportements au voisinage du seuil peuvent être décrits en lois de puissance de la variable de composition dont les exposants dits critiques ne dépendent que de la dimensionnalité du système.

Nous n'allons pas détailler ici la théorie de la percolation, et nous nous contenterons de rappeler quelques notions fondamentales qui nous seront utiles pour analyser les comportements expérimentaux propres aux matériaux étudiés.

I.3.1.1- Les amas de percolation :

La théorie de la percolation est un modèle géométrique qui considère un réseau régulier d'étendue infinie et de dimensionnalité d , sur lequel on place aléatoirement en proportion p , soit des sites dits "permis" aux nœuds de réseau (percolation de sites), soit des liaisons "permises" entre deux nœuds adjacents du réseau (percolation de liens). A toute valeur de p , les sites "connectés" (généralement les premiers voisins) et les liaisons "connectées" forment des amas de taille s . La probabilité qu'un site ou une liaison appartienne à un amas de taille s pour une densité d'occupation p est une fonction normalisée de p , $PS(p)$. Il existe pour tout réseau, une valeur critique p_c de p en-dessous de laquelle tous les amas sont de taille finie, et au-dessus de laquelle il existe un amas infini coexistant avec des amas de taille finie : p_c est appelé seuil de percolation. La taille moyenne des amas, S , est une fonction de p ; $S(p)$ diverge au seuil de percolation. La valeur de p_c dépend de la coordinence z du réseau.

I.3.1.2- Longueur de corrélation de percolation, ξ_p :

C'est une grandeur importante de la théorie de la percolation. Elle représente la probabilité pour que deux sites ou liaisons, distants de r , se trouvent dans le même amas. Comme d'autres fonctions propres à la théorie, la longueur de corrélation de percolation ξ_p diverge au seuil, et, pour des valeurs de p voisines de p_c obéit à une loi de puissance de l'écart au seuil, caractérisé par un exposant critique ν ne dépendant que de la dimensionnalité du réseau.

$$\xi_p \sim |p-p_c|^{-\nu} \quad (4)$$

avec $\nu = 1,3$ dans le cas bidimensionnel, et $\nu = 0,88$ dans le cas tridimensionnel.

I.3.2- Percolation et supraconductivité :

Dans le cas d'un mélange supraconducteur/conducteur normal, on attribue aux liaisons permises d'un modèle de percolation de liens une conductivité infinie (ou une résistance nulle) et aux autres liaisons une conductivité finie (R différent de 0). Le système composite ne peut présenter un état supraconducteur (résistivité nulle) que si un amas infini de liaisons supraconductrices existe : il doit exister un "seuil de supraconduction" identifié au seuil de percolation. Ainsi, la conductivité, σ , est finie pour $0 < p < p_c$, et diverge à p_c suivant une loi de puissance : $\sigma \sim (p_c-p)^{-s}$. L'exposant critique s est proche de 0,7 en dimension 3 et de 1,2 en dimension 2.

Dans le cas de milieux hétérogènes réels, au désordre de composition (p) de la théorie de la percolation s'ajoute un désordre de position. On construit alors un modèle de percolation pour ces milieux : la variable de composition est la concentration volumique (pour un milieu tridimensionnel), les comportements en loi de puissance des différentes fonctions de la percolation sont conservés, les valeurs d'exposants critiques prenant ou non les valeurs déduites de la théorie [26].

Expérimentalement, la phase supraconductrice est présente sous forme de grains regroupés en amas et liés les uns aux autres par des liens faibles (jonctions). Suivant la nature de ces jonctions, on peut distinguer deux types de composites : les composites aléatoires et les composites supraconducteurs granulaires [27].

I.3.2.1- Les composites aléatoires :

Les jonctions ne présentent pas de comportements distincts de ceux des grains et les milieux sont alors modélisés par un réseau désordonné de "fils" supraconducteurs. Dans

de tels matériaux, le concept de percolation est directement applicable. Les mélanges les plus représentatifs de ce type de composites sont les films Pb-Ge [28] et In-Ge [29].

L'un des aspects essentiels de ces matériaux est l'existence de deux régimes : le régime homogène et le régime inhomogène. La distinction se fait en comparant la longueur de cohérence effective supraconductrice (ξ_s) et la longueur de corrélation de percolation (ξ_p). De Gennes [30] montre qu'il faut considérer une longueur de cohérence effective (ξ_s) dans un milieu désordonné, différente de la longueur de cohérence supraconductrice ξ_s . Alors que ξ_s ne dépend que de l'écart à la température critique (ΔT), ξ_s dépend de ΔT et de l'écart au seuil de percolation (Δp).

Lorsque $\xi_s < \xi_p$, le matériau est "inhomogène". C'est toujours le cas suffisamment près de p_c , puisque ξ_p diverge et que ξ_s ne peut qu'être diminuée lorsque la concentration de la phase non supraconductrice est augmentée.

Lorsque $\xi_s > \xi_p$, le matériau est dit "homogène".

Expérimentalement, le cas inhomogène est celui qui est le plus couramment observé dans le cas de mélanges binaires proches du seuil de percolation. Le passage du régime homogène au régime inhomogène se traduit par un changement de comportement et notamment par des exposants critiques différents [31].

1.3.2.2- Les composites supraconducteurs granulaires :

Dans ces composites, la périphérie des grains présente des propriétés différentes de celles des grains eux-mêmes et les liens entre grains s'apparentent à des jonctions Josephson. Le milieu est modélisé par un réseau désordonné de jonctions pouvant être identiques ou non. Les propriétés physiques du composite vont dépendre essentiellement de la qualité de ces jonctions et un modèle de percolation doit tenir compte du caractère aléatoire du couplage grain-grain et du désordre de position.

Le système Al-Al₂O₃ est celui qui a suscité le plus d'intérêt puisque les propriétés magnétiques [32], électriques [33], et la chaleur spécifique [34] de ces films ont été étudiées.

Deutscher et al. [34] proposent une description de ce type de matériaux basée sur un modèle de percolation. Le comportement macroscopique du matériau ainsi que les comportements critiques enregistrés sont fortement dominés par les interactions entre grains. En supposant un caractère aléatoire du couplage entre les grains, ils proposent le modèle suivant : deux grains sont couplés lorsque l'énergie de couplage Josephson, E_j , entre ces deux grains est supérieure à l'énergie thermique ($\sim kT$). E_j , d'après Ambegaokar et Baratoff [35], dépend de la température : de plus en plus de grains sont couplés lorsque celle-ci diminue. Le couplage grain-grain s'effectuant de façon aléatoire, la transition de

percolation supraconductrice se produit pour une température donnée lorsqu'un amas "infini" de grains connectés existe au sein du matériau.

I.3.2.3- Les composites supraconducteurs granulaires à température critique élevée :

B. Ropers et al. ont montré que les matériaux hétérogènes aléatoires YBaCuO/Ag [10] se comportent comme des composites supraconducteurs granulaires.

Le comportement résistif des composites aux basses températures peut être interprété sur la base d'un modèle phénoménologique de liens intergranulaires (jonctions ou liens faibles) dont la transition de l'état normal vers l'état supraconducteur dépend de la température [36]. Ce modèle permet de définir une fonction de distribution des températures de couplage entre grains supraconducteurs indépendante de la composition en phase supraconductrice dans une série de composites. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique, après un refroidissement en champ nul des échantillons, mettent en évidence l'existence, à toute température ou toute composition au-dessus de 50 % volumique en supraconducteur, d'un champ critique en-dessous duquel le champ est totalement écranté. La valeur de ce champ est reliée à l'état "initial" (à champ nul), à la "connectivité supraconductrice" du matériau qui dépend de la température, de la composition, et, des champs critiques locaux de jonctions. Au delà de cette valeur, il y a pénétration du champ dans le matériau à partir de la périphérie. Le mécanisme de pénétration du champ est commun à tous les matériaux quelles que soient les conditions expérimentales et, ne semble dépendre que de la géométrie de l'échantillon. Lorsque le champ magnétique atteint un deuxième champ critique, la totalité des espaces intergranulaires du composé sont pénétrés, seuls les grains de la céramique supraconductrice présents dans les composites sont écrantés. La susceptibilité par gramme de céramique est alors constante, la pénétration du champ à l'intérieur des grains se faisant à température plus élevée.

Ces composites apparaissent comme des matériaux à connectivité variable dépendant de la température (en-dessous de T_c), aux propriétés supraconductrices largement dominées par les contacts intergranulaires.

S. Dubois et al. [37, 38], étudient l'influence de la taille des grains d'YBaCuO dans le système YBaCuO/Ag, et de la matrice avec le système YBaCuO/CuO, sur les comportements résistifs et magnétiques de ces matériaux. Les comportements observés sont fondamentalement identiques, avec cependant, une variation de la fonction de distribution des températures de couplage entre grains supraconducteurs suivant la granulométrie d'YBaCuO et la nature de la matrice. Ils caractérisent la granularité de ces

milieux hétérogènes aléatoires par des mesures complémentaires telles que la densité de courant critique, la tension et la susceptibilité alternative.

Ces deux études se rapportent à des composites ayant comme composé supraconducteur, la phase YBaCuO. Il nous a semblé important d'envisager l'influence de la nature de la phase supraconductrice sur le comportement de ces milieux hétérogènes. Nous chercherons, notamment, à vérifier si les approches phénoménologiques citées plus haut restent applicables lorsque l'on utilise d'autres phases supraconductrices. Dans l'affirmative, nous tenterons de relier les comportements statistiques des jonctions "faibles" à leur morphologie et à leur composition chimique. Nous proposons donc l'étude des composites aléatoires BiSrCaCuO/Ag. La différence des caractéristiques intrinsèques de la supraconductivité et, en particulier la différence d'anisotropie entre YBaCuO et les phases au bismuth, est susceptible d'induire de nouveaux comportements au niveau de la connectivité de ces matériaux et de nous permettre ainsi d'approfondir le modèle utilisé pour décrire les propriétés de ces matériaux granulaires.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, Paris, (1988).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108, (1957), 162.
J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108, (1957), 1175.
- [3] J. G. Noudem, *Thèse de l'université Joseph Fourier de Grenoble I*, (1995).
- [4] A. C. Roses-Innes, E. H. Rhoderick, *Introduction to superconductivity*, Pergamon Press.
- [5] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.*, 36, (1964), 31.
- [6] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Physik B*, 64, (1986), 188.
- [7] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Z. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 58, (1987), 405.
- [8] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, X. Y. Xue, *Nature*, 365, (1993), 323.
- [9] M. K. Wu, J. R. Ashborn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. H. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 58, (1987), 908.
- [10] B. Ropers, *Thèse de l'université de Bordeaux I*, n°668, (1992).
- [11] F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro, R. S. Roth, *Phys. Rev. B*, 35, (1987), 8778.
- [12] M. Buchgeister, W. Hiller, S. M. Hosseini, K. Kopitski, D. Wagener, *Physics and materials science of high temperature superconductors*, Nato Asi Series, E 181, (1990), 319.
- [13] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B*, 68, (1987), 421.
- [14] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Eukutumi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (1987), L209.
- [15] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenevas, A. W. Hervat, E. A. Hervat, J. L. Hodeau, M. Morezio, *Physica C*, 156, (1988), 189.
- [16] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. Le Page, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B*, 38, (1988), 8885.
- [17] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, J. Provost, F. Studer, *Earlier and recent aspects of superconductivity*, Springer series in Solid State Sciences, 90, (1990), 66.
- [18] G. Deutscher, *Earlier and recent aspects of superconductivity*, Springer series in Solid State Sciences, 90, (1990), 174.
- [19] H. Zhang, H. Sato, *Physica C*, 214, (1993), 265.
- [20] G. Triscone, J. Y. Genoud, T. Grof, A. Junod, J. Muller, *Physica C*, 176, (1991), 247.

- [21] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, Y. Le Page, K. Remschnig, R. Ramesh, R. Jones, G. Pleizier, G. W. Hull, *Physica C*, 172, (1990), 13.
- [22] C. C. Torardi, E. M. Mc Carron, P. L. Gai, J. B. Parise, J. Ghoroghchian, D. B. Kang, M.-H. Whangbo, J. C. Barry, *Physica C*, 176, (1991), 347.
- [23] K. Kadowaki, Y. Songliu, K. Kitazawa, *Supercond. Sci. Technol.*, 7, (1994), 519.
- [24] J. Mannhart, P. Chaudari, D. Dimos, C. C. Tsuei, T. R. Mc Guire, *Phys. Rev. Lett.*, 61, (1988), 2476.
- [25] P. Morgenstern, *Earlier and recent aspects of superconductivity*, Springer series in Solid State Sciences, 90, (1990), 240.
- [26] P. M. Kogut, J. P. Straley, *J. Phys. C*, 12, (1979), 2151.
- [27] G. Deutscher in *Percolation, Localization and Superconductivity*, edited by A. M. Goldman and S. A. Wolf, Plenum Press, New York, (1984), 95.
- [28] A. Kapitulnik, G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.*, 49, (1982), 1444.
- [29] A. Gerber, G. Deutscher, *Phys. Rev. B*, 35, (1987), 3214.
- [30] P. G. De Gennes in *Percolation, Localization and Superconductivity*, edited by A. M. Goldman and S. A. Wolf, Plenum Press, New York, (1984), 83.
- [31] R. B. Petitt, J. Silcox, *J. Appl. Phys.*, 45, (1974), 2858.
- [32] G. Deutscher, S. A. Dodds, *Phys. Rev. B*, 16, (1977), 3936.
- [33] O. Entin-Wohlman, A. Kapitulnik, K. Hui, *Phys. Rev. B*, 24, (1981), 6728.
- [34] G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, S. Fishman, Y. Shapira, *Phys. Rev. B*, 21, (1980), 5041.
- [35] V. Ambegaokar, A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.*, 10, (1963), 486.
- [36] B. Ropers, S. Flandrois, F. Carmona, *Physica C*, 204, (1992), 71.
- [37] S. Dubois, *Thèse de l'université de Bordeaux I*, n°1150, (1994).
- [38] S. Dubois, F. Carmona, S. Flandrois in *Superconducting materials*, edited by J. Etourneau et al., i. i. t. t, Paris, (1993), 303.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PRELIMINAIRE DES PHASES $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2$ ou 3)

II.1-INTRODUCTION

II.2-SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PRELIMINAIRE DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE AU BISMUTH 2223

II.2.1- Bibliographie

II.2.1.1- Les différentes voies de synthèses

II.2.1.1a- Frittage réactif de mélanges d'oxydes

II.2.1.1b- Voies liquides

II.2.1.2- Les différents paramètres de synthèse

II.2.1.2a- Influence de la composition

II.2.1.2b- Température et temps de synthèse

II.2.1.2c- Atmosphère de synthèse

II.2.1.3- Qualité des échantillons

II.2.1.4- Choix des méthodes de synthèse

II.2.2- Synthèse et caractérisation

II.2.2.1- Protocole opératoire

II.2.2.1a- Voie solide

II.2.2.1b- Voie "sol-gel"

II.2.2.2- Analyse par diffraction des rayons X

II.2.2.2a- Voie solide

II.2.2.2b- Voie "sol-gel"

II.2.2.3- Cinétique de réaction

II.2.3- Caractérisation des céramiques obtenues à partir des poudres 2223S et 2223SG

II.2.3.1- Caractérisations morphologiques

II.2.3.1a- Mesure de la masse volumique apparente des céramiques

II.2.3.1b- Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.2.3.2- Comportements résistif et magnétique

II.2.3.2a- Résistivité

II.2.3.2b- Susceptibilité magnétique alternative (effet d'écran)

II.2.4- Conclusion

II.3-SYNTHESE ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE DE LA PHASE AU BISMUTH 2212

II.3.1- Synthèse

II.3.1.1- Choix de la méthode de synthèse

II.3.1.2- Mode opératoire

II.3.2- Caractérisation

II.3.2.1- Diffraction des rayons X

II.3.2.2- Mesure de la masse volumique apparente et microscopie électronique à balayage

II.3.2.3- Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

II.3.2.4- Comportement résistif

II.3.3- Conclusion

II.4-CONCLUSION DU CHAPITRE II

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PRELIMINAIRE DE PHASES $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2$ ou 3)

II.1-INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à la synthèse des phases au bismuth $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223) et $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ (2212) susceptibles d'être un des éléments des matériaux composites (phases au Bi/Ag). Malgré les très nombreux travaux réalisés dans ce domaine, l'obtention de phases pures reste une difficulté majeure dans ce système chimiquement complexe. Les caractéristiques chimiques et physiques de ces phases sont extrêmement sensibles à la méthode de synthèse utilisée et aux nombreux paramètres associés (composition nominale, température, pression d'oxygène, palier, temps de synthèse, etc...). Il en résulte que les matériaux ainsi obtenus et décrits dans la littérature sont tous notablement différents.

La plupart des auteurs recherchent une amélioration des propriétés supraconductrices du matériau principalement la densité de courant critique. Dans notre cas, c'est la caractérisation de la connectivité entre particules supraconductrices qui a motivé notre étude, et il est bien évident que la pureté et la reproductibilité des poudres de départ sont des conditions nécessaires pour assurer une analyse ultérieure significative des matériaux composites. Bien que ce travail ne soit pas exclusivement consacré à l'étude et au développement d'une synthèse de poudre de phase supraconductrice au bismuth, nous nous sommes attachés à obtenir des poudres homogènes, exemptes de phases secondaires, et surtout reproductibles. L'exposé de ce travail fait l'objet des paragraphes qui suivent.

II.2-SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PRELIMINAIRE DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE AU BISMUTH 2223 :

II.2.1- Bibliographie :

Depuis 1986, un très grand nombre d'articles traitant des nouveaux composés supraconducteurs à température critique élevée a été publié. Pour notre part, nous avons effectué, au départ de ce travail, une recherche bibliographique exhaustive concernant la synthèse de la phase au bismuth 2223. Un grand nombre de références (267) ont ainsi pu être relevées. Ces travaux reflètent l'évolution des connaissances au cours du temps sur

ces matériaux complexes mais ne traitent souvent que partiellement le problème de l'élaboration et de la caractérisation. La première étape de notre travail a donc consisté à faire l'analyse de la bibliographie puis à dégager la méthode et les conditions de synthèse qui nous semblent les plus intéressantes et les plus favorables.

Nous avons classé les publications traitant principalement des problèmes de synthèse en fonction de la méthode proposée (tableau II.1).

II.2.1.1- Les différentes voies de synthèses :

II.2.1.1a- Frittage réactif de mélanges d'oxydes ou de carbonates :

Cette méthode conventionnelle consiste à mélanger les oxydes et/ou les carbonates des différents constituants et à soumettre le mélange obtenu à un traitement thermique afin de former, par diffusion, le composé recherché. La simplicité de ce procédé fait qu'il est encore le plus répandu pour la synthèse de la phase 2223 [1-13].

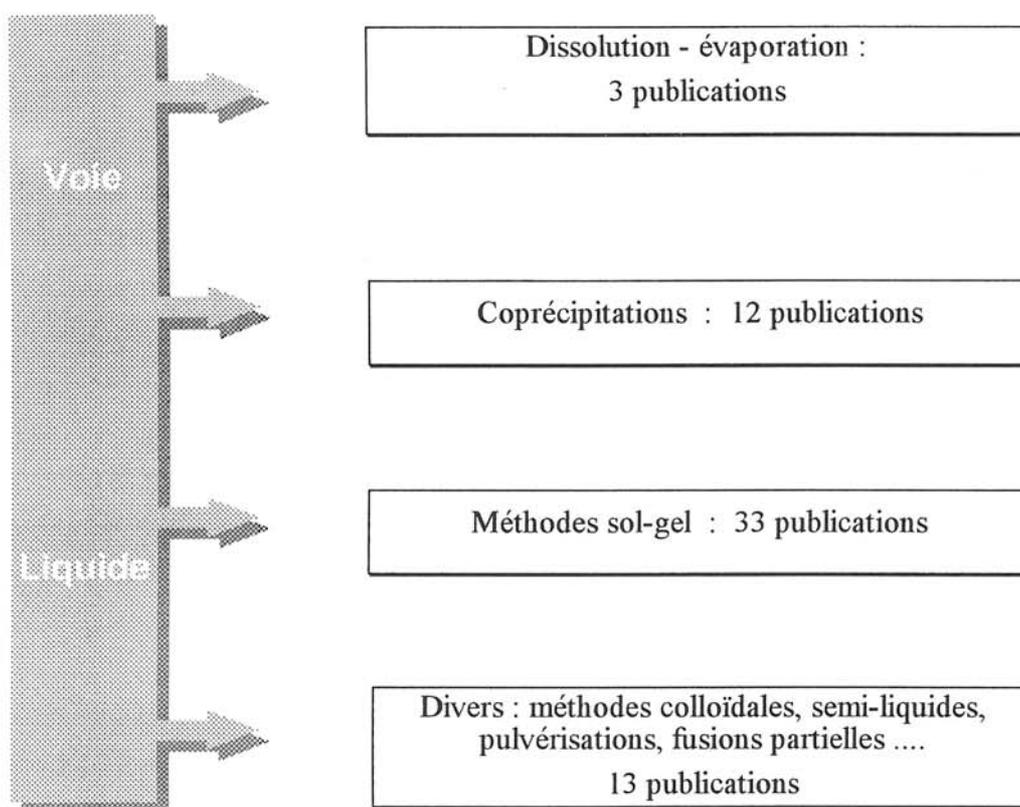
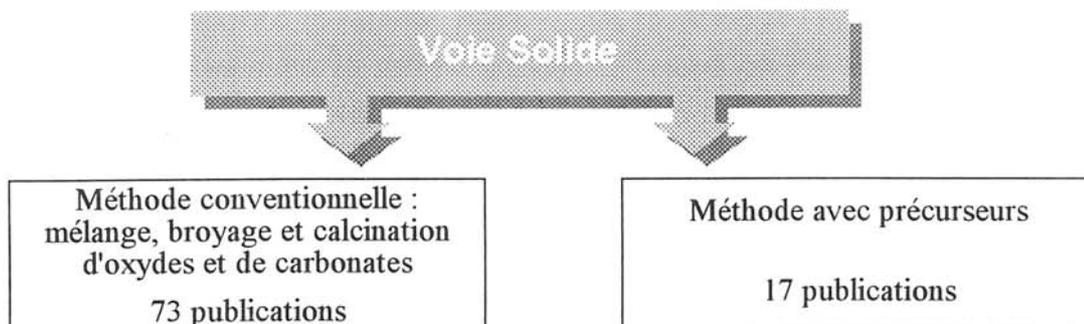
On peut y distinguer deux catégories qui sont les suivantes :

- le mélange de la totalité des oxydes et/ou des carbonates de base [1-3],
- le mélange des précurseurs multiples obtenus par frittage réaction d'une partie des oxydes et/ou des carbonates de bases [4-13]. Ces précurseurs sont en général des intermédiaires de réaction tel que $\text{Bi}(\text{2212})$, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 [8], ou $\text{Bi}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}\text{O}_x$, Sr_2CuO_3 , Ca_2CuO_3 [7].

Ces synthèses, lorsque les paramètres expérimentaux sont optimisés, permettent d'obtenir la phase 2223 avec des taux d'impuretés comparables à ceux des voies liquides beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre. Outre la contamination que peut apporter le broyage, le défaut principal de ces méthodes provient des hétérogénéités chimiques présentes dans les mélanges qui peuvent générer des défauts microstructuraux irréversibles, et donc des propriétés physiques médiocres.

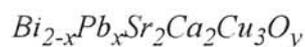
II.2.1.1b- Voies liquides :

L'objectif principal de ces méthodes est de maintenir l'homogénéité chimique statistique que l'on observe dans une solution lors du passage à l'état solide. Des poudres extrêmement fines et réactives sont ainsi obtenues. Nous passons maintenant en revue les différents procédés utilisables :



Les autres travaux rendent compte essentiellement de l'élaboration de films minces, de fibres ou de matériaux texturés.

Tableau II.1 : Résumé des différentes méthodes de synthèse de la phase



* dissolution-évaporation :

La plus simple de ces méthodes permet d'observer une amélioration significative de la réactivité des poudres précurseurs. En général, il s'agit de solutions à base de nitrates dont le solvant est évaporé et la poudre obtenue calcinée [14].

* Sels coprécipités :

Cette méthode consiste à précipiter simultanément les constituants d'une solution, ce qui n'est pas toujours aisément réalisable avec les quatre ou cinq éléments des phases au bismuth. Elle conduit aussi à une meilleure homogénéité chimique par rapport aux voies solides, mais une des difficultés majeures est l'élimination des anions, des acides, ou des bases utilisées pour la coprécipitation [15].

* Méthode "sol-gel" :

Les procédés "sol-gel" sont des méthodes d'élaboration de poudres à partir de précurseurs liquides qui conduisent par réaction d'hydrolyse (M-OH) puis de condensation à la formation d'un réseau de type oxyde (sol puis gel). On regroupe ici sous ce terme des méthodes par voie liquide à trois étapes caractéristiques qui sont :

- dissolution de précurseurs dans un solvant,
- stabilisation de la solution par gélification, complexation ou polymérisation en ajoutant un agent ou en modifiant un paramètre (tel que la température ou le pH),
- évaporation du solvant.

Les sols sont souvent préparés à partir d'oxydes, de carbonates, d'acétates ou d'éthanoates dissous dans de l'acide nitrique ou acétique. On peut aussi dissoudre directement des nitrates dans l'éthylène-glycol [24]. On utilise ensuite l'EDTA [25], l'acide citrique [20] ou l'éthylènediamine [24] comme agent complexant mais aussi des polymères [22]. Ces méthodes sont de plus en plus courantes [16-25]. L'obtention de matériaux de grande pureté, l'augmentation de l'homogénéité chimique, le meilleur contrôle de la morphologie, et l'abaissement de la température de synthèse sont quelques-uns des avantages liés aux voies "sol-gel".

Ces processus ont cependant quelques inconvénients ; en particulier le coût des des réactifs (alcoxydes), les faibles rendements (la décomposition de sels ou d'alcoxydes

implique toujours une forte perte de masse), et la difficulté de mise en œuvre (nombreux paramètres à contrôler tels que le pH, la concentration, taux d'hydrolyse, température...).

* Méthodes spécifiques :

Il existe d'autres méthodes nécessitant des appareillages particuliers comme le "spray dryer" [26], ou de longues mises au point comme la lyophilisation [27].

II.2.1.2- Les différents paramètres de synthèse :

Des trois phases supraconductrices du système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ avec $n = 1, 2, 3$, celle à trois couches de cuivre (2223) est la plus complexe. Elle présente aussi la plus faible stabilité thermodynamique (figure II.1), et une cinétique de réaction extrêmement plus lente [28].

Il en résulte une influence critique des paramètres expérimentaux de synthèse rendant encore plus difficile l'étude complète d'un système quasi-quaternaire (on peut prendre en compte la présence de quatre oxydes ou bien celle de cinq éléments).

II.2.1.2a- Influence de la composition :

La figure II.2 [29] présente le diagramme de phases du système Bi-Sr-Ca-Cu-O traité à 850°C sous air. Dans ces conditions, en partant du mélange des oxydes et/ou des carbonates, la composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ mène en fait, après quelques semaines de synthèse à la présence presque exclusive de la phase 2212 avec seulement 5 à 10% de la phase 2223 [30, 31]. L'utilisation de nouvelles méthodes de synthèse (voie solide avec précurseurs [5], ou lyophilisation [27]) a permis récemment d'améliorer significativement le pourcentage de phase 2223 obtenue à partir de sa composition stœchiométrique.

* Ecart de composition :

Certains écarts à la stœchiométrie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ sont rendus possibles par la flexibilité du squelette cristallographique décrit succinctement au chapitre I

Sastry et coll. [5] utilisent une voie solide avec les précurseurs Bi_2CuO_4 et $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ pour obtenir des composés de type $\text{Bi}_{2+p}\text{Sr}_{2-p-x}\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ avec $-0,2 \leq p \leq 0,5$ et $-0,4 \leq x \leq 0,6$. La température de formation de chaque composition nominale est toujours choisie de manière très précise (environ 2 degrés en-dessous de la température de fusion non-congruente du mélange afin de favoriser la diffusion). Les

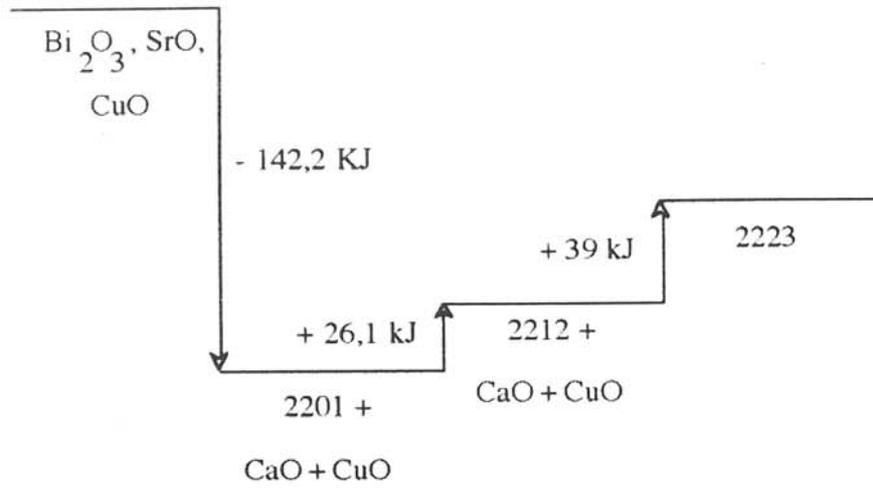


Figure II.1 : Comparaison de la stabilité chimique des différentes phases au bismuth [28].

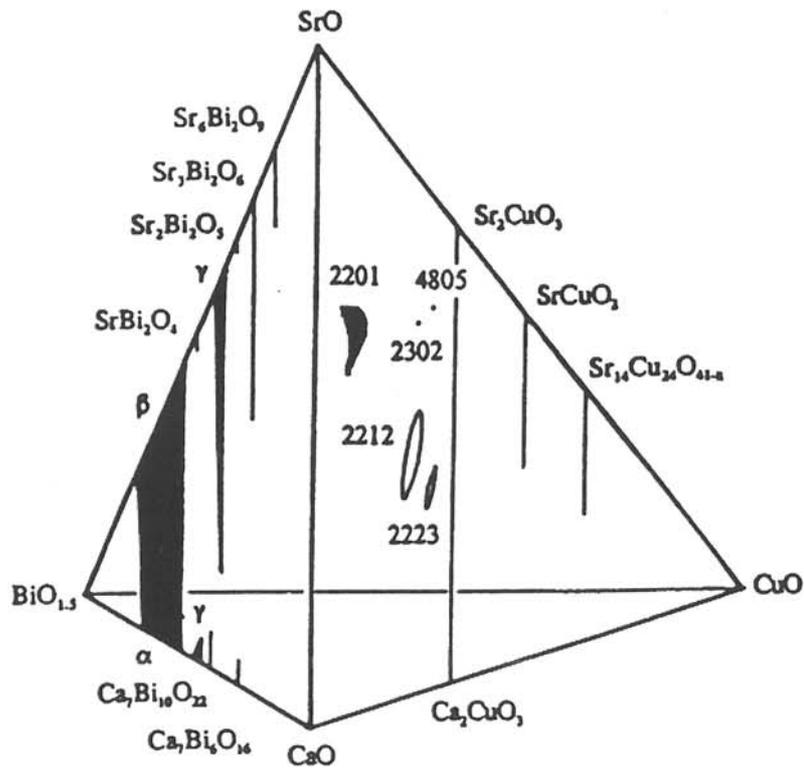


Figure II.2 : Diagramme de phases du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O à 850°C sous air [29].

températures et les durées de synthèse, ainsi que les valeurs de x et de p conduisant à une phase pratiquement pure sont répertoriées dans le tableau II.2. Un léger excès de calcium et de bismuth avec une sous-stœchiométrie en bismuth diminue significativement la durée de synthèse par rapport à la composition stœchiométrique. La synthèse optimisée (composé $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,6}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_y$) nécessite toutefois une durée de 15 jours entrecoupée d'une dizaine de broyages.

x	p	Température(°C)	Temps (jours)
0.0	0.0	883	28
0.1	0.0	880	22
0.2	0.0	878	18
0.3	0.0	876	16
0.4	0.0	874	16
0.0	0.1	880	24
0.0	0.2	878	20
0.0	0.3	876	18
0.1	0.1	880	20
0.1	0.2	878	16
0.2	0.1	876	16
0.2	0.2	875	15

Tableau II.2 : Température et temps de réaction optimum pour l'obtention des compositions $\text{Bi}_{2+p}\text{Sr}_{2-p-x}\text{Ca}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

En plus de la variation en bismuth, strontium et calcium, un excès de cuivre est favorable à la formation de la phase 2223, car il permet l'apparition d'une phase liquide facilitant la diffusion des ions Ca^{2+} . Des compositions nominales telles que $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$ [32], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ [31], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_y$ [31] sont utilisées pour accroître le volume de phase 2223. Toutefois, la présence systématique d'impuretés telles que les phases 2212, $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ et CuO peut être relevée.

Ces travaux mettent clairement en évidence l'influence des écarts de composition sur la cinétique de réaction qui reste le facteur limitant de la formation de la phase 2223.

* Substitution partielle du bismuth par du plomb :

Dans les composés 2201, 2212, 2223, les atomes de bismuth peuvent être remplacés en partie par des atomes de plomb. Cette substitution augmente la stabilité thermodynamique et la cinétique de formation de ces phases [33]. Elle est considérée comme indispensable pour obtenir une phase 2223 pure, et de bonnes propriétés supraconductrices par la majorité des auteurs. La solubilité du plomb dépend de la température de synthèse de la phase 2223 [34] (figure II.3). Un excès de plomb se caractérise par la présence de l'intermédiaire de réaction Ca_2PbO_4 , alors qu'un trop faible

taux ne permet pas la formation totale de la phase 2223 [34, 35]. Stevens et coll. [2] proposent d'introduire un excès de plomb dans la composition nominale pour pallier sa grande volatilité.

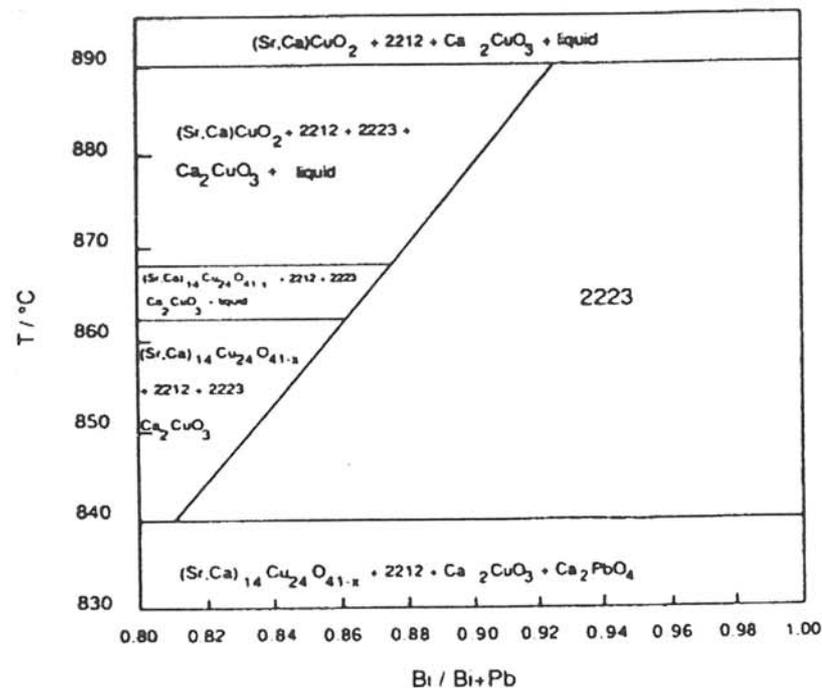


Figure II.3 : Représentation schématique de la section $\text{Pb}_{2+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta} - \text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SrO-CaO-CuO}$. Bi et Pb correspondent respectivement à la concentration en bismuth et en plomb. Le nombre de phases présentes dépend de la concentration en plomb et de la température [34].

Le tableau II.3 donne les conditions expérimentales de trois synthèses aboutissant à une phase 2223 contenant du plomb. Les phases 2223 obtenues sont considérées pures avec comme critère le diffractogramme des rayons X du produit.

II.2.1.2b- Température et temps de synthèse :

La substitution partielle du bismuth par du plomb élargit le domaine de stabilité en température de la phase 2223 et sa température de formation (de synthèse) peut être prise plus éloignée du point de fusion du mélange [36]. De plus, en comparant les tableaux II.2 et II.3, nous remarquons que la température moyenne de réaction des composés au plomb (environ 850°C) est abaissée d'environ 20°C par rapport à ceux sans plomb, et que les temps de synthèse sont largement diminués. Certains auteurs soulignent l'importance d'un palier intermédiaire de décarbonatation à 800°C [18, 22, 24].

Auteurs	Méthode de synthèse	Composition nominale	Palier de dé-carbonatation	Température et temps de synthèse	Atmosphère de synthèse
Stevens [2]	voie solide	$\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	non	845 ± 5 °C 140 h	air
Flükiger [4]	voie solide avec précurseurs	$\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_3,13\text{O}_{10+\delta}$	non	855 °C 24 h (*)	air
Kakihana [22]	Voie Sol-gel (polymère)	$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	800°C, 15 h	850°C 235 h	air
		$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	800°C, 15 h	850°C 180 h	air
		$\text{Bi}_{1,68}\text{Pb}_{0,32}\text{Sr}_{1,75}\text{Ca}_{1,82}\text{Cu}_2,83\text{O}_y$	800°C, 15 h	850°C 204 h	air

(*) : ne sont pas comptabilisés les temps de synthèse des différents précurseurs

Tableau II.3 : Conditions expérimentales de trois synthèses aboutissant à une phase 2223 pratiquement pure.

II.2.1.2c- Atmosphère de synthèse :

La plupart des synthèses des phases 2223 ou Pb 2223 sont réalisées sous air atmosphérique (tableau II.3). Koyama et coll. [37] pensent que la pression partielle d'oxygène optimale est 1/13 de la pression atmosphérique, alors que d'autres auteurs suggèrent que cette pression partielle d'oxygène doit être plus élevée [38]. D'après Stevens [39], ce paramètre n'a pas grande incidence sur les propriétés supraconductrices de 2223 mais une faible pression partielle d'oxygène permet de décomposer les phases $(\text{Sr, Ca})_{1,4}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ et Ca_2PbO_4 et de parfaire la réaction.

II.2.1.3- Qualité des échantillons :

La référence en matière de pureté des échantillons est souvent le diffractogramme des rayons X du produit. Deux problèmes sont liés à l'utilisation de cette technique de caractérisation pour les phases au bismuth.

Les phases 2201, 2212, et 2223 comportant des atomes lourds (Bi, Pb) diffractent davantage (à quantités égales) que certaines impuretés comme $(\text{Sr, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ ou $(\text{Ca, Sr})_2\text{CuO}_3$. De plus, dans le diffractogramme d'un mélange comportant majoritairement la phase 2223, la raie la plus intense correspond au plan (0010) de la phase 2223. Elle correspond à une raie de type (00l). Or, les raies (00l) sont légèrement exaltées par orientation des grains anisotropes des phases au bismuth, phénomène qui va contribuer à "l'écrasement" des pics de diffraction de plus faible intensité d'une phase résiduelle.

Le deuxième problème est directement lié aux mécanismes de formation de la phase 2223. Tous les auteurs s'accordent à dire qu'elle se forme par transformation de la phase 2212. Les différents mécanismes proposés [40-44] peuvent être classés en deux catégories :

- mécanismes entre phases hétérogènes solide-liquide [42, 43],
- mécanismes entre phases homogènes solide-solide [40, 41, 44]

Par exemple, Stevens et coll. [43] ont clairement identifié une phase liquide en microscopie électronique à balayage (MEB) lors de la formation de la phase $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$.

En absence de réaction totale, les impuretés résiduelles, en partie amorphes ne sont alors pas détectables par la technique de diffraction des rayons X [22].

II.2.1.4- Choix des méthodes de synthèse :

L'étude d'une série de composites phase au bismuth/argent sur toute la gamme de composition (0-100%) demande la préparation d'environ 10 g de phase supraconductrice.

Pour cette raison, nous avons choisi une voie solide simple (mélange des oxydes et carbonates) proche de celle développée par Stevens et coll. [2] aux résultats prometteurs. Mais, ne négligeant pas les problèmes de reproductibilité liés à la complexité de ce système chimique, nous avons voulu essayer d'adapter une voie sol-gel par complexation simple [24] avec les paramètres (composition, température, atmosphère) de la voie solide. Nous espérons ainsi améliorer la qualité de la phase supraconductrice par une meilleure homogénéité du mélange de départ.

II.2.2- Synthèse et caractérisation :

II.2.2.1- Protocole opératoire :

II.2.2.1a- Voie solide :

Les oxydes Bi_2O_3 (Prolabo 99%), PbO (Prolabo 99%), CuO (Prolabo 99%) et les carbonates SrCO_3 (Merck 99%) et CaCO_3 (Merck 99%) sont séchés en étuve à 100°C puis mélangés en proportions stœchiométriques dans un mortier en agate pendant 60 minutes. La composition nominale correspond à la formule $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [2]. Le mélange, placé dans une nacelle en alumine, subit un premier traitement thermique de décarbonatation à 800°C sous air atmosphérique pendant 5 heures [24,]. Le solide noir obtenu est broyé puis mis en forme sous pression afin de favoriser les phénomènes de diffusion à l'état solide. Les pastilles de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur ainsi obtenues subissent un deuxième traitement thermique à 845°C sous air [2, 39, 43] pendant 48 heures. La séquence broyage, pastillage, traitement thermique est renouvelée jusqu'à obtention d'une poudre homogène dont le spectre de diffraction X n'évolue plus. La procédure expérimentale est schématisée figure II.4.

II.2.2.1b- Voie "sol-gel" :

Les nitrates $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo 99%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka 99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka 99%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo 99%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka 99%) sont dissous dans l'éthylène glycol dans les proportions suivantes :

$$\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1,7 : 0,3 : 2 : 2 : 3.$$

La solution de couleur bleue est homogénéisée par agitation magnétique. L'éthylène diamine est ensuite ajouté dans un rapport molaire supérieur à 0,625 ($C_2H_8N_2/Cations = 1/1,6$ [24]) de manière à assurer la complexation de l'ensemble des cations. Le pH est légèrement basique (pH environ 8). Il faut qu'il soit toujours supérieur à 7 afin d'éviter la réaction de complexation des ions H_3O^+ par l'éthylènediamine :



La suspension résultante est chauffée entre 140 et 200°C afin d'évaporer le solvant. On obtient alors une résine de couleur marron qui est mise à l'étuve à 100°C. Le produit final est une poudre très fine et homogène qui est calcinée à 800°C pendant 5 heures sous air atmosphérique. L'essentiel de la perte de masse entre 200 et 430°C correspond à la carbonisation des composés organiques et à l'oxydation des groupes amines [24]. La décomposition peut être violente si la rampe de montée en température n'est pas suffisamment lente, ce qui nous a conduit à choisir une vitesse de montée en température de 0,3 °C/min. Le précurseur est ensuite comprimé uniaxialement à 300MPa sous la forme de pastille de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. La réaction est poursuivie pendant 100 heures à 845°C sous air (conditions expérimentales de la voie solide). Un traitement thermique supplémentaire de 150 heures dans les mêmes conditions a été nécessaire pour parfaire la réaction. La procédure expérimentale est schématisée figure II.5.

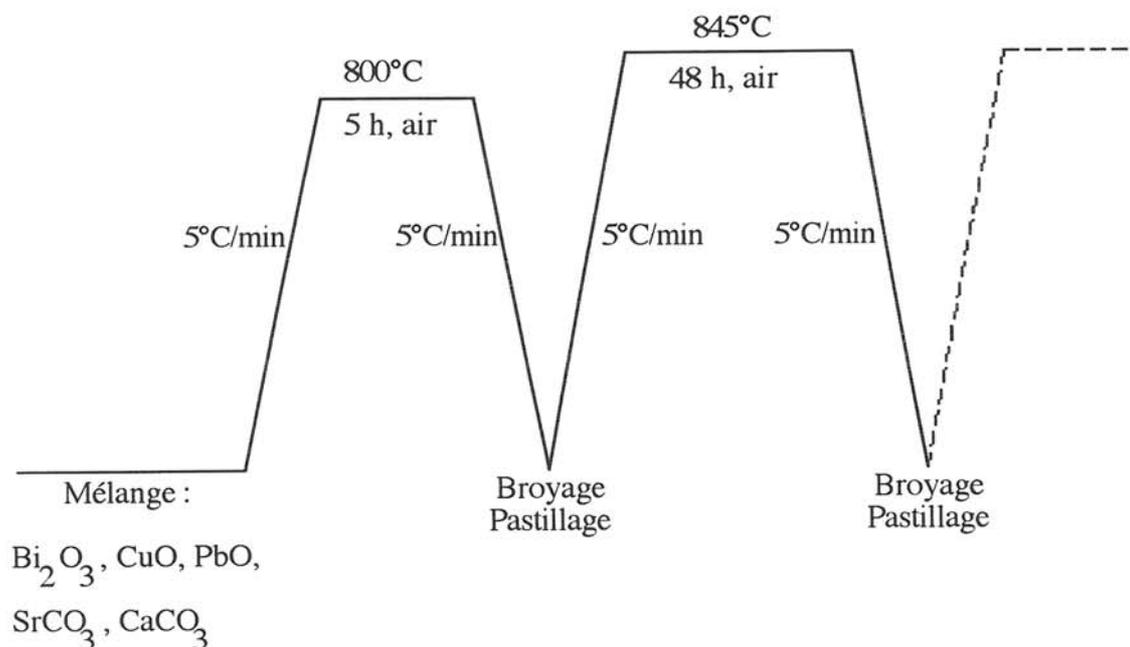


Figure II.4 : Procédure expérimentale de synthèse de la phase Pb 2223S.

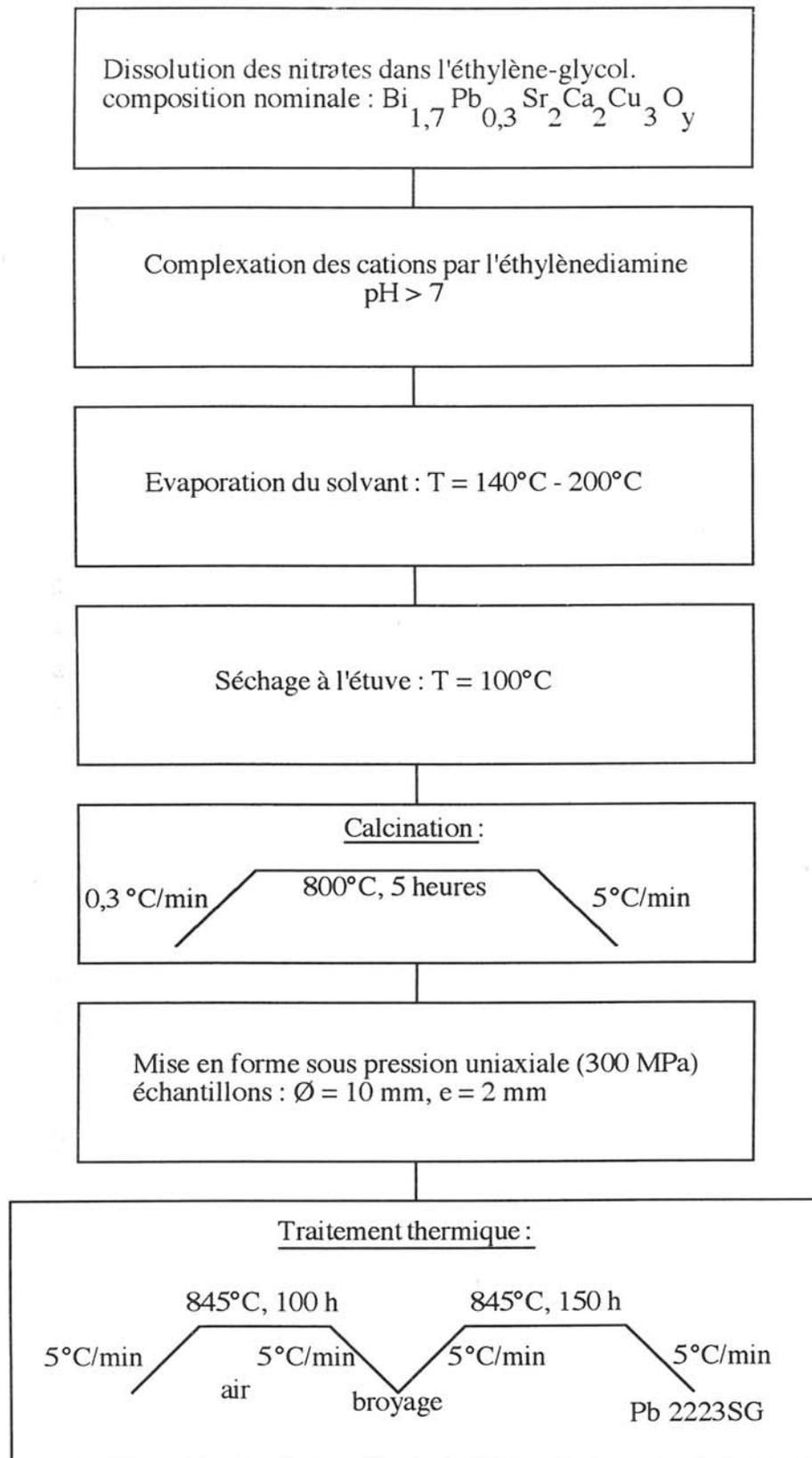


Figure II.5 : Procédure expérimentale de synthèse de la phase Pb 2223SG

II.2.2.2- Analyse par diffraction des rayons X :

II.2.2.2a- Voie solide :

Le diffractogramme X de la figure II.6 correspond au produit obtenu après 700 heures de réaction à 845°C sous air par la voie solide (Pb 2223S). Les pics de la phase de composition nominale $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ synthétisée par voie solide ont pu être indexés en considérant un système quadratique de paramètres $a = b = 5,42 \text{ \AA}$ et $c = 37,35 \text{ \AA}$. Malgré la présence majoritaire de cette phase, un certain nombre d'impuretés apparaissent sur ce diffractogramme et, notamment, la phase 2212. Le pic d'angle de diffraction $2\theta = 36,10^\circ$ est quant à lui vraisemblablement attribuable au composé Ca_2CuO_3 . Plus précisément, il doit s'agir d'un composé dont le calcium est partiellement substitué par le strontium comme il est régulièrement mentionné dans la littérature [9]. Stable dans les conditions thermodynamiques de synthèse, il permet de faire la balance pour la stœchiométrie du calcium et du cuivre compte tenu de la présence de la phase 2212. Pour les mêmes raisons, la phase CuO est présente en faible quantité.

Certaines publications signalent la présence résiduelle de la phase $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [4, 43]. Les angles de diffraction des pics principaux de cette phase sont les suivants : $2\theta = 31,9^\circ ; 33,8^\circ ; 27,7^\circ$ [4]. Fréquemment, les deux premiers pics se superposent avec ceux correspondant respectivement aux raies 119 ($31,8^\circ$) et 0014 ($33,6^\circ$) de la phase 2223 alors que le troisième est superposé à la raie 115 ($27,4^\circ$) de la phase 2221, ce qui rend très difficile la détection de cette phase. Il semblerait que sur ce diffractogramme (Figure II.6), le pic de faible intensité à $2\theta = 27,7^\circ$ soit effectivement attribuable à la phase $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, car il n'y a que peu de phase 2212.

La phase Ca_2PbO_4 est une autre impureté fréquemment rencontrée dans le système en particulier lorsqu'un excès de plomb est introduit [1, 2, 7, 35]. Nous n'avons toutefois pas trouvé trace de cette dernière phase dans nos poudres, ce qui laisse à penser que la composition nominale de départ en plomb était correcte.

Finalement, un traitement thermique à 800°C sous argon (qualité U) a été effectué sur le produit obtenu pour éliminer la phase $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ en tenant compte des travaux de Stevens et coll. [43]. Cela s'est traduit par une décomposition de la phase Pb 2223S par fusion partielle. La stabilité thermodynamique de la phase 2223 en fonction de la pression partielle d'oxygène reste donc difficile à maîtriser.

Malgré cela et une faible cinétique, les conditions thermodynamiques de synthèse que nous avons choisies apparaissent favorables à la formation de la phase 2223.

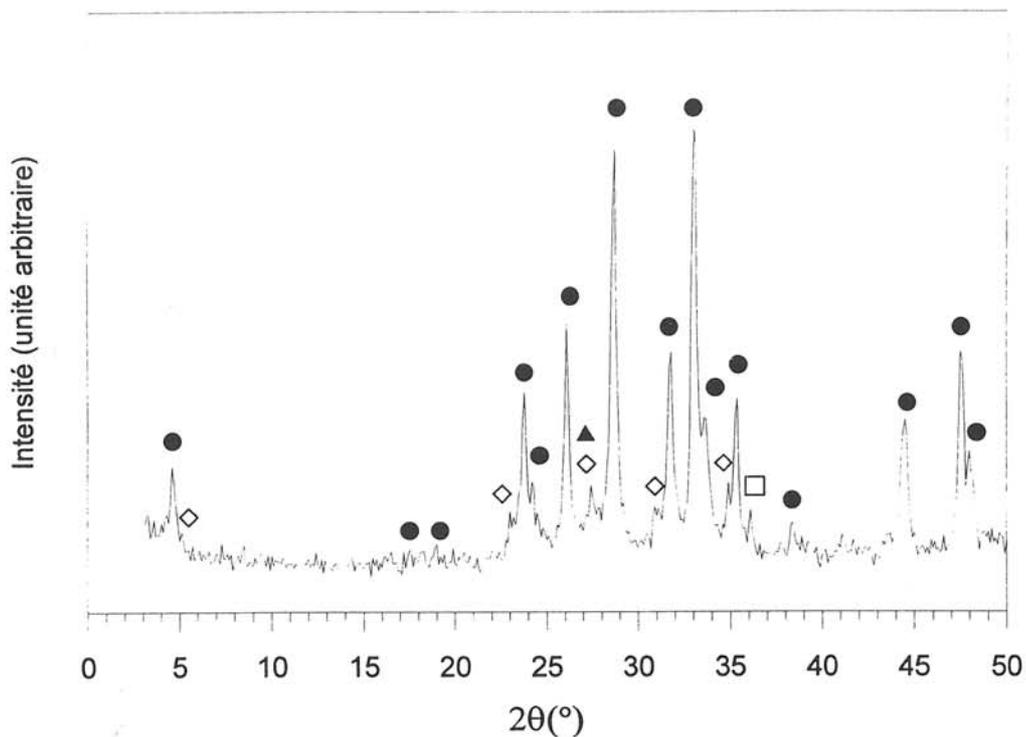


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons X du produit obtenu par voie solide après 700 h de réaction à 845°C sous air. Les principales phases en présence sont : (●) Pb 2223S (◇) 2212 (□) Ca_2CuO_3 ; (▲) $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

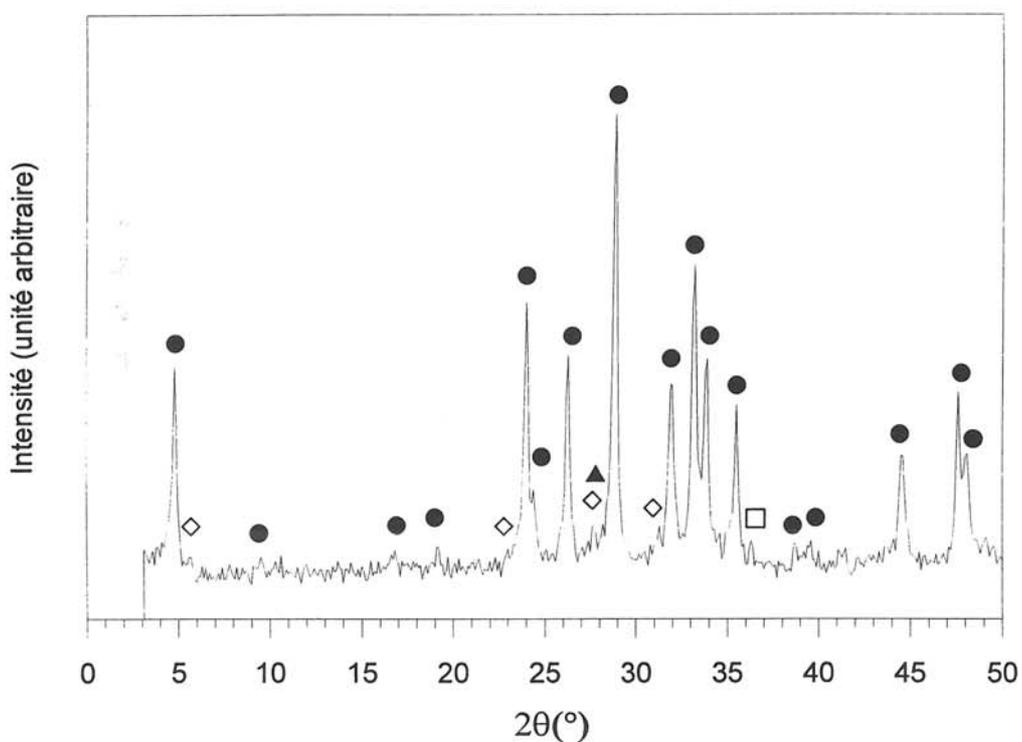


Figure II.7 : Spectre de diffraction des rayons X du produit obtenu par voie sol-gel après 250 h de réaction à 845°C sous air. Les principales phases en présence sont : (●) Pb 2223SG ; (◇) 2212 (□) Ca_2CuO_3 ; (▲) $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

II.2.2.2b- Voie "sol-gel" :

La figure II.7 présente le diffractogramme X d'une poudre de composition nominale $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ obtenue par voie "sol-gel" (Pb 2223SG). Les pics de diffraction de la phase Pb 2223SG ont pu être indexés en considérant une structure quadratique avec $a = b = 5,39 \text{ \AA}$ et $c = 37,039 \text{ \AA}$, paramètres légèrement inférieurs à ceux de la phase Pb 2223S. Ceci pourrait correspondre à un taux plus élevé de plomb présent dans la phase Pb 2223SG comme l'ont noté Stevens et al. [39]. Les impuretés 2212, $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, sont présentes comme dans le cas de la synthèse de Pb 2223S mais en quantités encore plus faibles puisque pratiquement en limite de détection de nos mesures de diffraction des rayons X.

Ce diffractogramme est tout à fait identique à ceux présentés dans la littérature et considérés par leurs auteurs comme correspondant à des phases majoritairement acceptables du point de vue de la pureté chimique.

II.2.2.3- Cinétique de réaction :

Une estimation de la fraction volumique de phase 2223 par rapport à celle de la phase 2212 peut être calculée par le facteur H donné par la relation suivante [45] :

$$H = \frac{I_{115} + I_{002}}{I_{115} + I_{002} + I'_{115} + I'_{002}} \quad (1)$$

où I_{hkl} et I'_{hkl} sont les intensités des pics d'indice hkl respectivement des phases 2223 et 2212. La figure II.8 représente l'évolution de la valeur de ce facteur en fonction du temps de réaction pour les deux types de synthèses étudiées (solide et "sol-gel"). La courbe correspondant à la voie solide tend asymptotiquement vers la valeur de 90% de la phase Pb 2223S après 500 heures, alors que la courbe correspondant à la voie "sol-gel" atteint 95% dès 250 heures de synthèse.

Ce résultat montre bien l'intérêt des méthodes par voie "sol-gel" en terme de cinétique de réaction. Le passage par une étape en milieu liquide où une grande dispersion des différentes espèces est observée, se traduit effectivement par une meilleure homogénéité chimique des grains au niveau du xerogel. La diminution des distances de diffusion qui en résulte diminue alors d'autant la durée de formation de la phase 2223.

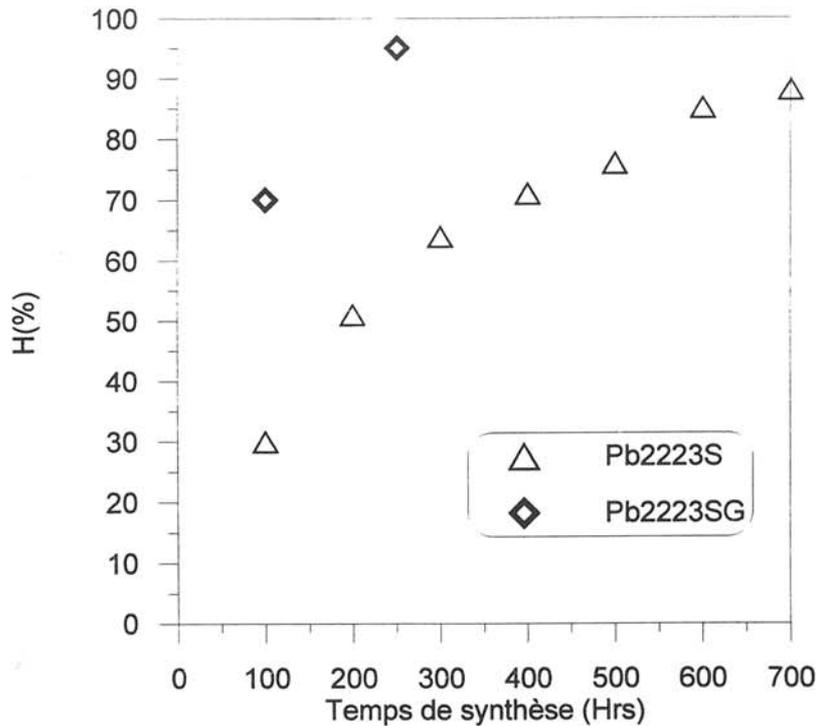


Figure II.8 : Evaluation de la quantité de phase 2223 en fonction du temps pour les synthèses par voie solide et sol-gel.

II.2.3- Caractérisation des céramiques obtenues à partir des poudres Pb 2223S et Pb 2223SG :

Les poudres décrites dans le paragraphe précédent sont mises en forme à froid par pressage uniaxial (400 MPa) avant d'être frittées pendant 5 heures à 845°C sous air. Ces conditions de traitement thermique, identiques à celle de la synthèse, évitent toute décomposition de la phase supraconductrice, tout en assurant une tenue mécanique minimale à la céramique (frittage).

II.2.3.1- Caractérisations morphologiques :

II.2.3.1a- Mesure de la masse volumique apparente des céramiques :

Elle correspond au rapport de la masse sur le volume extérieur du matériau. Elle permet de donner une estimation de la porosité globale (ouverte et fermée). Les valeurs trouvées pour les céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG sont respectivement de 4,9 et 4,8 g/cm³. Leur compacité, déduite de la normalisation de ces masses volumiques apparentes par celle théorique de la phase 2223 (6,1 g/cm³) est respectivement de 80 et 78,5% ± 3%. Le volume poreux est donc important et relativement proche dans ces deux céramiques.

II.2.3.1b- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure II.9 représente les clichés de MEB correspondant à des fractures des deux céramiques précédentes. Ils confirment la porosité relativement importante. Elle apparaît constituée de nombreux petits pores et de quelques-uns de plus grandes tailles répartis de manière aléatoire. La présence de zones poreuses est liée dans les deux cas à la croissance anisotrope des grains désordonnés (plaquettes) de la phase 2223. La taille des plaquettes dans l'échantillon Pb 2223S est notablement plus importante (environ $3 \times 3 \times 0,3 \mu\text{m}^3$: photo 9712) que celle de la céramique Pb 2223SG (environ $2 \times 2 \times 0,2 \mu\text{m}^3$: photo 9617). La microstructure de ce dernier échantillon apparaît un peu plus hétérogène c'est-à-dire constitué d'une alternance de zones denses et de plaquettes individuelles. En fait, les zones denses correspondent à une forte texturation du matériau (agglomération de plaquettes orientées).

Finalement, la voie "sol-gel" favorise donc une microstructure formée de petits grains texturés.

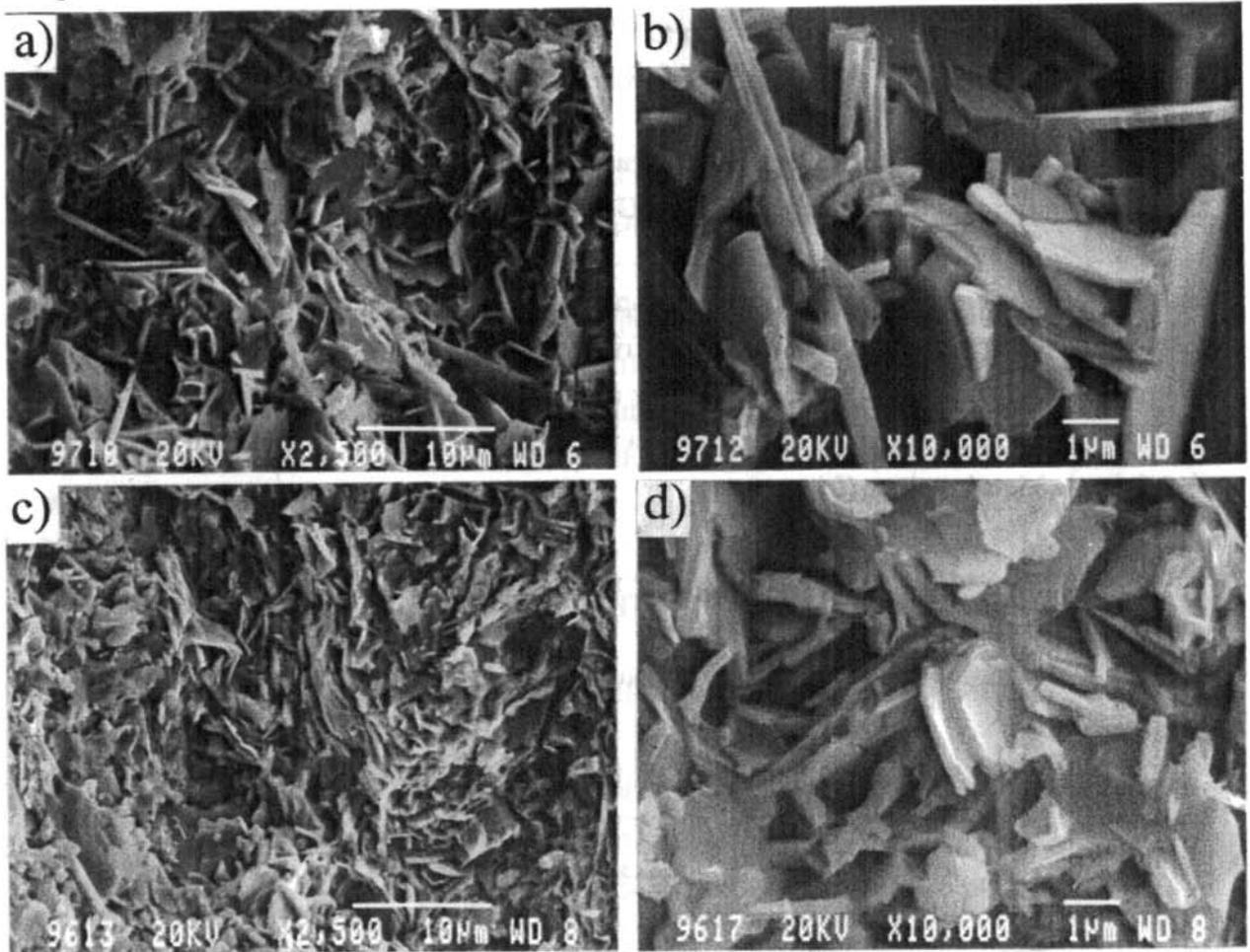


Figure II.9 : Clichés de microscopie électronique à balayage de fractures des céramiques Pb 2223. a) et b) Pb 2223S, c) et d) Pb 2223SG.

II.2.3.2- Comportements résistif et magnétique :

Ce paragraphe a pour objet l'analyse comparative des propriétés supraconductrices des céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG par des mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique alternative. Cette analyse, qualitative, repose sur la classification des différents niveaux de granularité proposée par Morgenstern (cf paragraphe I.2.2.3b), c'est-à-dire que le comportement des jonctions Josephson aux joints de grain est considéré a priori comme prédominant (1). Les transitions résistives et magnétiques en fonction de la température peuvent être scindées en deux transitions distinctes à haute et basse température [46]. Dans le cadre de l'hypothèse (1), la transition à température élevée correspond à la transition granulaire, alors que celle à basse température peut être attribuée à la transition intergranulaire. Ce schéma sera discuté plus en détail dans les chapitres IV et V.

II.2.3.2a- Résistivité :

La figure II.10 présente les courbes des transitions résistives en fonction de la température des céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG.

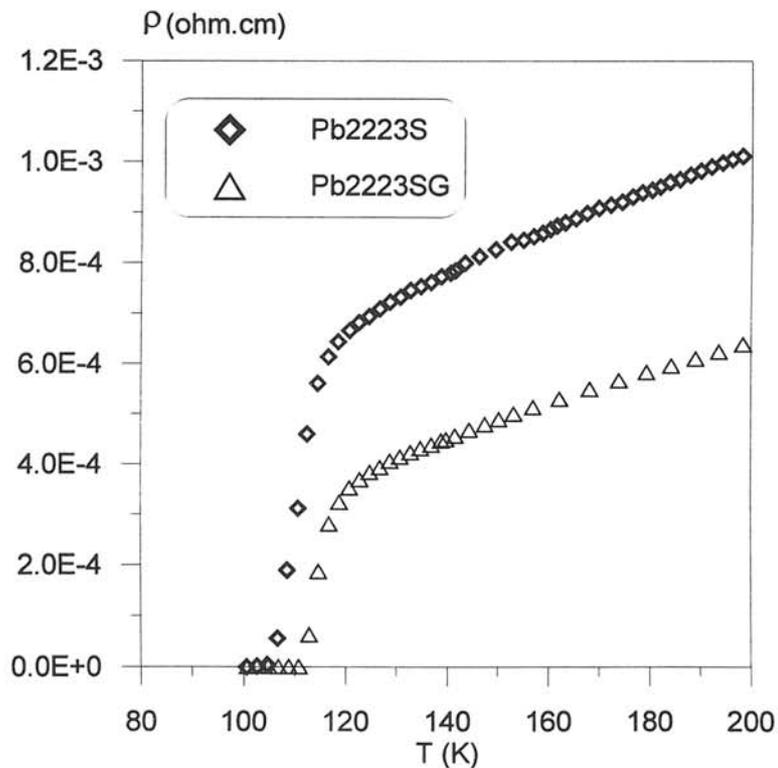


Figure II.10 : Transitions résistives en fonction de la température des céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG.

La température de début de transition (T_{c}^{onset}) est prise égale à la température d'écart au comportement métallique (comportement linéaire à température élevée) (figure II.11). La limite entre le comportement granulaire et le comportement intergranulaire n'est pas évidente. Nous avons alors pris comme valeur de température critique des grains (T_{c}^g) le point correspondant à la valeur la plus forte de la pente de la résistivité. Les caractéristiques de chaque céramique sont données dans le tableau II.4.

Echantillon	$\rho(300\text{ K})$ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T_{c}^{onset} (K)	T_{c}^c (K)	Largeur de transition (K)	
				Granulaire $T_{c}^{\text{onset}} - T_{c}^g$	Inter- granulaire $T_{c}^g - T_{c}^c$
Pb 2223 S	$1,37\cdot 10^{-3}$	145	105	32	8
Pb 2223 SG	$9,28\cdot 10^{-4}$	145	111	27	7

Tableau II.4 : Caractéristiques de la transition résistive des céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG

La résistivité de la céramique Pb 2223S dans l'état normal est environ 1,5 fois plus élevée que celle de Pb 2223SG.

En ce qui concerne le comportement des grains ($T_{c}^{\text{onset}} \rightarrow T_{c}^g$), les conditions de composition, de température et d'atmosphère étant les mêmes, une grande différence de stœchiométrie en oxygène est peu vraisemblable. Ceci se traduit par une valeur de température d'amorce de transition (T_{c}^{onset}) identique pour les deux voies de synthèse. Ensuite, la qualité cristallographique des grains, et plus précisément la présence de défauts (mâcles, intercroissances,...) peut jouer un rôle sur la largeur de transition granulaire. Celle-ci est sensiblement plus importante pour la céramique Pb 2223S que pour la céramique Pb 2223SG.

Le comportement des joints de grains correspond à l'intervalle des températures comprises entre T_{c}^g et T_{c}^c , valeur pour laquelle la résistivité s'annule (ou n'est plus mesurable). La pente avec laquelle chute la résistivité de l'échantillon Pb 2223SG apparaît légèrement plus forte que celle de Pb 2223S (figure II.12). Les caractéristiques des joints de grains sont étroitement liées aux conditions de frittage qui sont les mêmes pour les deux céramiques. La faible différence de pente serait alors imputable aux différences de microstructure observées en MEB (figure II.9) : pour des céramiques constituées de plaquettes orientées aléatoirement dans l'espace, une taille moyenne de plaquette plus importante se traduirait par une diminution globale des surfaces de contact entre grains, ce qui est le cas de l'échantillon Pb 2223S. La présence de phases secondaires si elles se trouvent systématiquement à l'interface de contact peut également jouer un rôle sur la

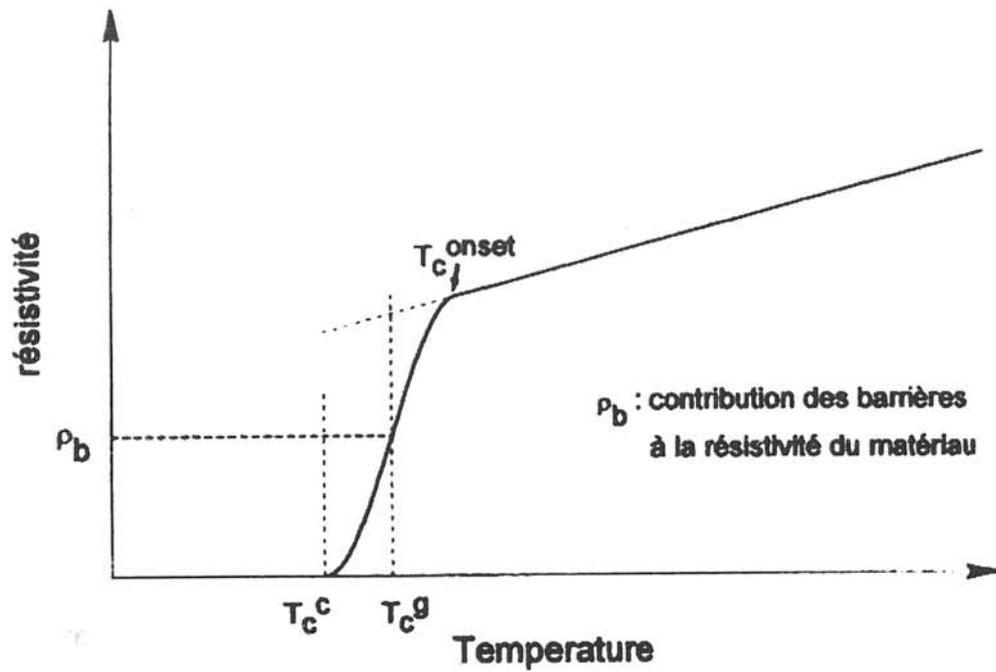


Figure II.11 : Schéma de caractérisation de la transition supraconductrice des céramiques Pb 2223S Pb 2223SG.

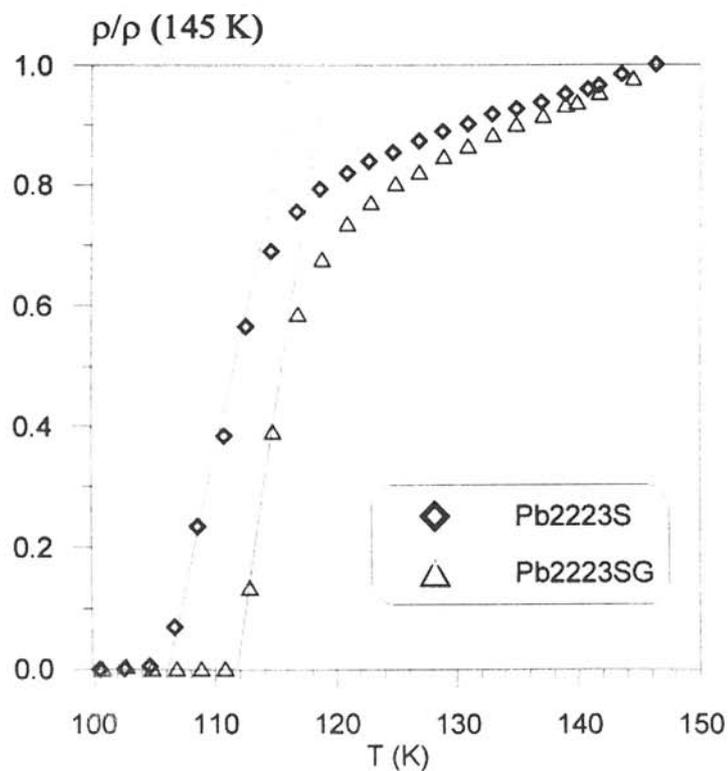


Figure II.12 : Rapport des résistivités $\rho/\rho(145\text{ K})$ en fonction de la température des céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG.

transition résistive. Une plus faible quantité d'impureté dans la céramique Pb 2223SG favoriserait aussi une transition plus abrupte.

Le comportement résistif de la céramique Pb 2223SG apparaît meilleur que celui de la céramique Pb 2223S. Nous allons essayer de confirmer ces résultats par des mesure de susceptibilité alternative.

II.2.3.2b- Susceptibilité magnétique alternative (effet d'écran) :

Les figures II.13 et II.14 représentent les variations thermiques des parties réelles χ' et imaginaires χ'' de la susceptibilité complexe (ZFC) des céramiques Pb 2223S et Pb 2223SG pour des champs magnétiques appliqués de 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 5 œrsted. Ces champs alternatifs ont une fréquence de 333 Hertz.

Les échantillons sont de forme et de taille identiques ($12 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$). Le champ magnétique est appliqué parallèlement à leur plus grande dimension afin de minimiser l'effet à basse température du champ démagnétisant macroscopique.

Les parties réelles (χ') de chaque échantillon comportent une partie commune à toutes les courbes correspondant à la transition granulaire et une partie fortement dépendante du champ magnétique appliqué, relative à la transition intergranulaire du matériau. Toutefois ces deux contributions ne sont pas suffisamment découplées pour faire apparaître deux pics dans la partie imaginaire de la susceptibilité complexe [46]. Le tableau II.5 regroupe les principales caractéristiques de ces deux transitions.

Echantillon	$T_{C\text{onset}}$ (K)	Largeur de la transition (K)		Contribution granulaire à la susceptibilité totale ($\Delta\chi_{\text{gran}}$) en %
		Granulaire (ΔT_{gran})	Inter-granulaire (ΔT_{inter}) (H en œ)	
Pb 2223 S	112	7	23 (0,1)	19
			32 (0,5)	
			38 (1)	
			47 (5)	
Pb 2223 SG	113	3	15 (0,1)	12
			28 (0,5)	
			33 (1)	
			42 (5)	

Tableau II.5 : Caractéristiques des transitions magnétiques des céramiques supraconductrices Pb 2223S et Pb 2223SG.

La transition magnétique de la céramique Pb 2223SG débute à une température pratiquement équivalente à celle de l'échantillon Pb 2223S mais elle est moins large. Cette différence de comportement est vraie à la fois pour la transition granulaire et pour la

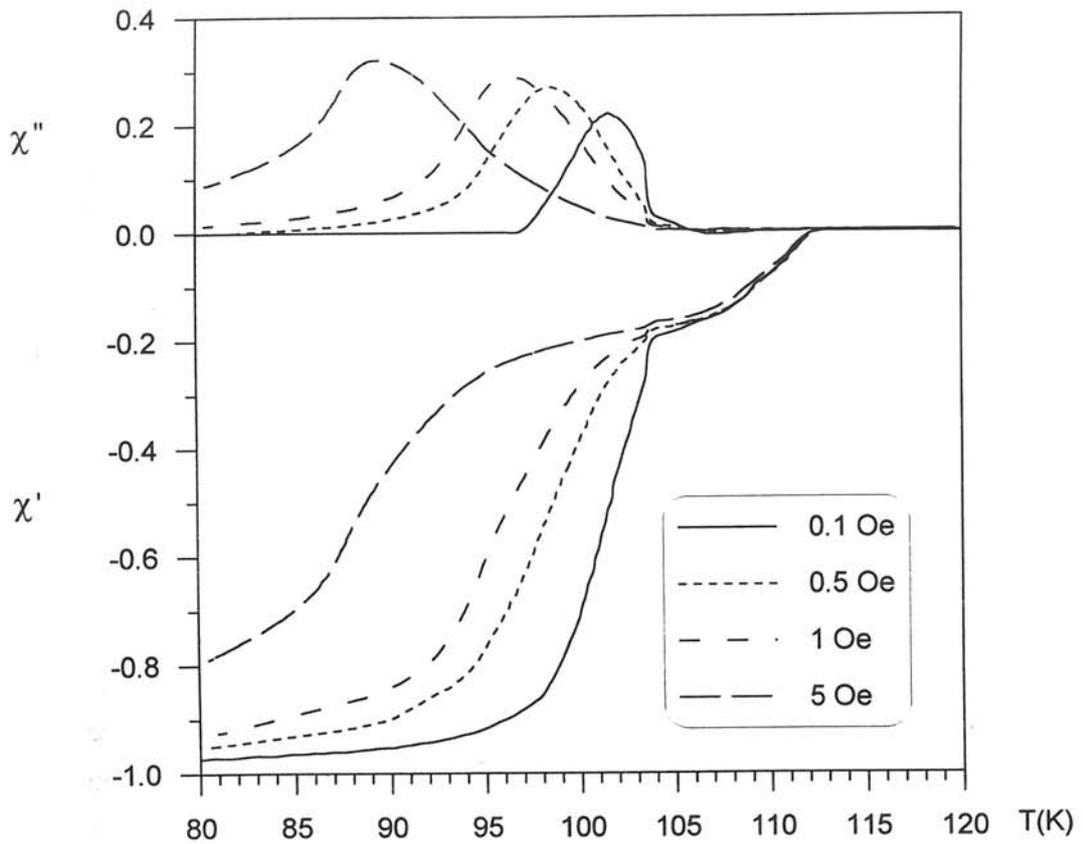


Figure II.13 : Variation de la susceptibilité complexe en fonction de la température de la céramique $Pb\ 2223S$ pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué (effet d'écran).

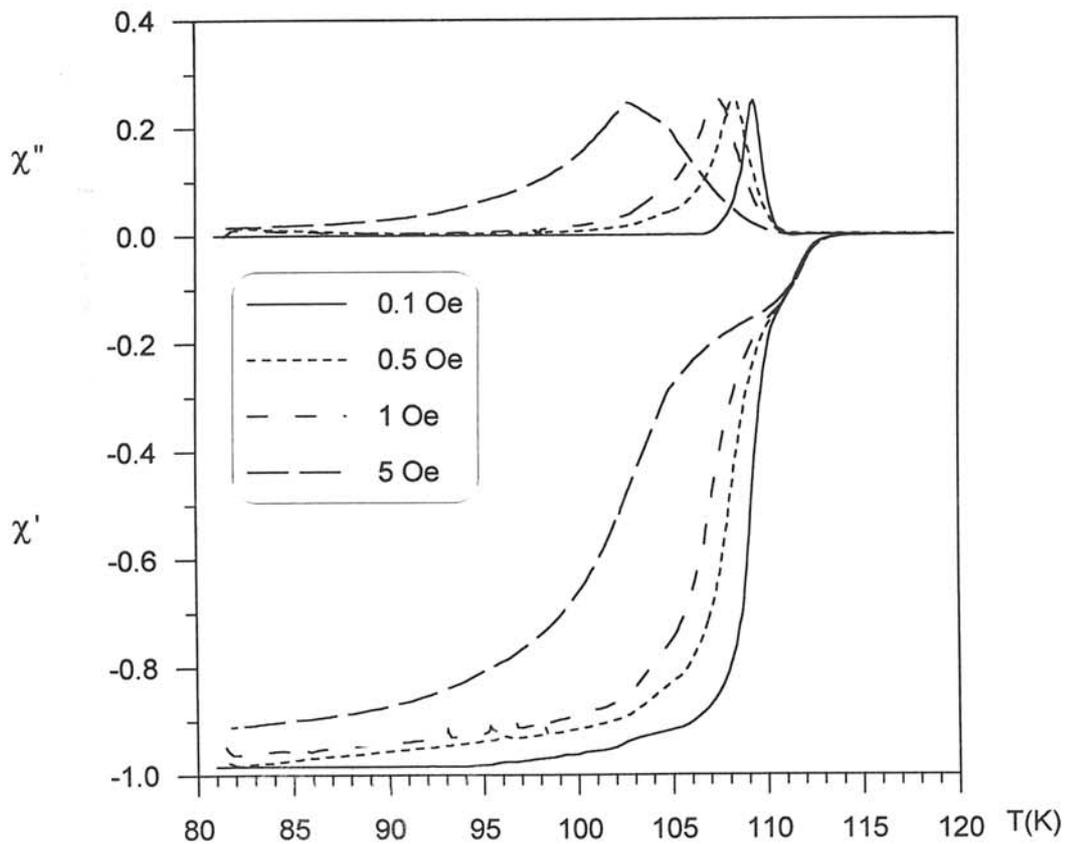


Figure II.14 : Variation de la susceptibilité complexe en fonction de la température de la $Pb\ 2223SG$ pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué (effet d'écran).

transition intergranulaire (tableau II.5). La contribution granulaire à la susceptibilité globale (écranage total : $\chi = -1$ SI) de la céramique Pb 2223SG est aussi quantitativement moins importante que celle de la céramique Pb 2223S.

En considérant, un taux d'oxygène, une porosité et des caractéristiques supraconductrices intrinsèques (λ_L , ξ) équivalentes pour les deux céramiques, plusieurs constatations peuvent être déduites de ces faits expérimentaux. La céramique Pb 2223SG présente donc un volume granulaire moins important que celui de Pb 2223S ($|\Delta\chi_{gran}(Pb\ 2223SG)| < |\Delta\chi_{gran}(Pb\ 2223S)|$) mais de meilleure "qualité" ($|\Delta T_{gran}(Pb\ 2223SG)| < |\Delta T_{gran}(Pb\ 2223S)|$). Les contacts intergranulaires sont aussi de meilleure qualité. Ils sont moins sensibles au champ magnétique : quelle que soit la valeur de H, $|\Delta T_{inter}(Pb\ 2223SG)| < |\Delta T_{inter}(Pb\ 2223S)|$.

Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux déjà obtenus en MEB et en résistivité. De plus, selon Goldfarb et coll., la valeur T_c^C déduite des mesures résistives doit correspondre à la limite entre les contributions granulaire et intergranulaire des mesures magnétiques [46]. Nous retrouvons bien cette cohérence entre nos deux types de mesures.

Par contre, nous avons vu que la résistivité des céramiques s'écartait du comportement linéaire à des températures élevées (145 K), pour lesquelles rien n'est constaté sur le plan magnétique. Ce phénomène, déjà observé dans la littérature [23], n'est pas clairement expliqué à notre connaissance.

II.2.4- Conclusion :

Les voies solide et sol-gel utilisées nous ont permis d'obtenir des phases 2223 aux propriétés supraconductrices différentes malgré des conditions thermodynamiques de synthèse identiques.

- La voie solide a une cinétique de réaction extrêmement lente. Les grains de phase supraconductrice sont globalement plus gros que ceux obtenus par voie sol-gel mais de plus mauvaise qualité. Nous obtenons alors de mauvaises propriétés supraconductrices aussi bien au niveau des grains que de leurs contacts. Une influence néfaste des nombreux broyages subis par le mélange pourrait aussi être évoquée pour expliquer en partie ces résultats.

- La voie sol-gel conduit à une phase 2223 pratiquement pure en des temps acceptables. Ce type de synthèse favorise les phénomènes de germination au détriment de la croissance lors de la formation des grains et la bonne homogénéité de la solution de départ semble conservée, ce qui permet de diminuer la cinétique. La microstructure de la céramique est alors formée de petits grains possédant de meilleures propriétés supraconductrices que ceux obtenus par voie solide.

Le facteur déterminant de la synthèse de la phase au bismuth 2223, même avec substitution partielle du bismuth par du plomb reste encore la cinétique de réaction.

II.3-SYNTHESE ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE DE LA PHASE AU BISMUTH 2212 :

II.3.1- Synthèse :

II.3.1.1- Choix de la méthode de synthèse :

Les méthodes de préparation de la phase au bismuth 2212 par voie solide [8, 34, 47-49] sont les plus aisées à mettre en œuvre et elles donnent des résultats satisfaisants en terme de rendement et de pureté.

La substitution partielle du plomb au bismuth augmente la stabilité, la cinétique de synthèse [33] et améliore également la cristallinité des matériaux obtenus [48]. La solubilité du plomb dans la structure de la phase 2212 dépend d'une part de la température de synthèse [34] (figure II.15), et de la pression partielle d'oxygène [48] (figure II.16) d'autre part. Lorsque le plomb est en excès, celui-ci forme alors une phase résiduelle Ca_2PbO_4 . [34, 48].

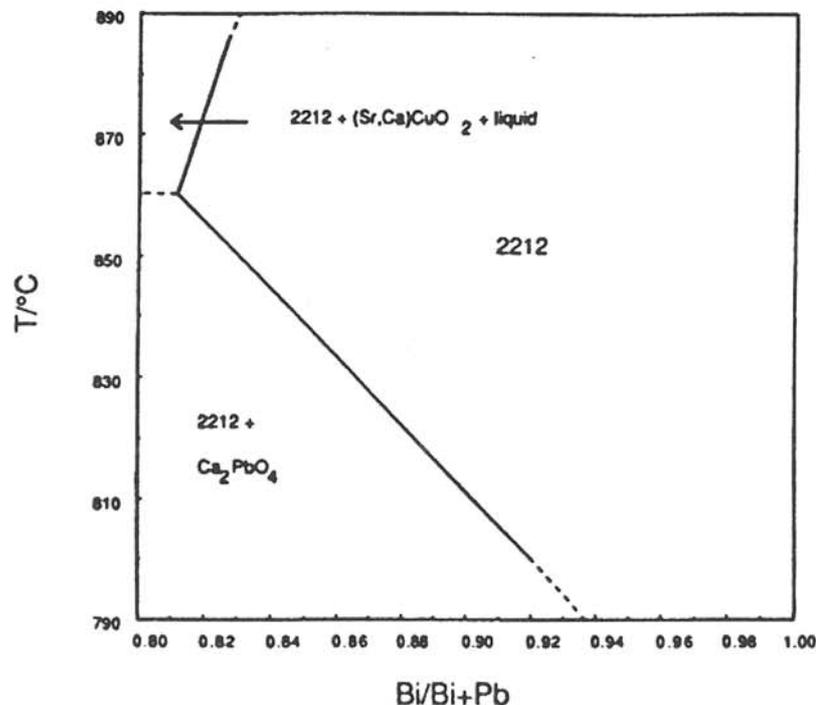


Figure II.15 : Représentation schématique de la section $\text{Pb}_{2+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ - $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ du système Bi_2O_3 - PbO - SrO - CaO - CuO . Bi et Pb correspondent respectivement à la concentration en bismuth et en plomb.[34].

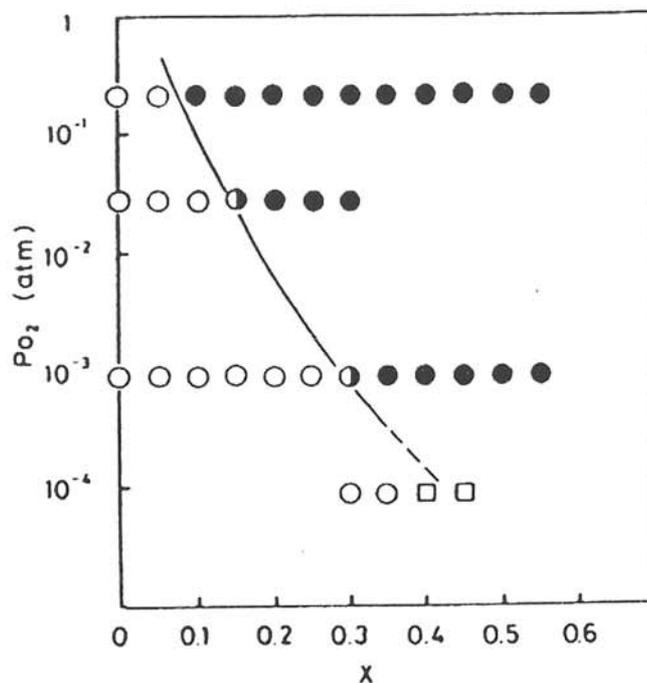


Figure II.16 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la solubilité de PbO dans $(Bi_{1-x}Pb_x)_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$: (○) phase pure ; (●) 2212 + Ca_2PbO_4 ; (●) échantillons multiphasés ; (□) échantillons partiellement fondus [48].

La non-stœchiométrie en oxygène des phases 2212 sans plomb influence leurs propriétés supraconductrices [49, 50] (figures II.17 et II.18). La présence du plomb dans la structure permet de diminuer la sur-stœchiométrie en oxygène nécessaire à la stabilisation de la phase 2212 [33]. Elle doit donc intervenir sur les propriétés supraconductrices de la phase. La température critique est alors fonction de trois variables qui sont le taux de plomb, la pression partielle d'oxygène et la température. L'étude complète de ce système n'est pas, à notre connaissance, encore réalisée.

Nous avons choisi de préparer des poudres de composition nominale $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ à partir d'une voie solide classique (oxydes+carbonates). Nous avons utilisé comme atmosphère de calcination l'argon (qualité U) à la température de 740°C [48] de manière à limiter l'apparition de Ca_2PbO_4 .

En fait, bien que ces choix ne correspondent pas aux conditions nécessaires pour obtenir des phases présentant les valeurs de température critique les plus élevées, ils assurent, d'après la littérature, l'obtention d'une poudre homogène et pure correspondant à un large domaine de stabilité thermodynamique.

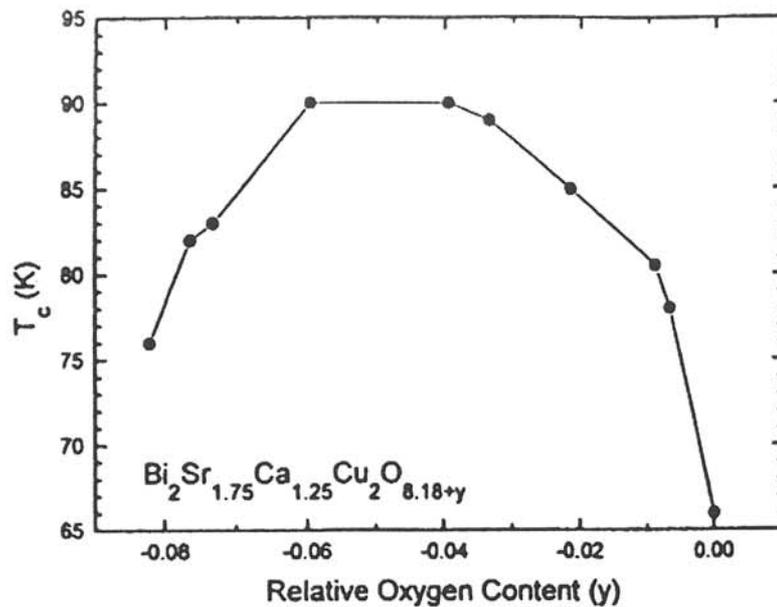


Figure II.17 : Température de transition supraconductrice T_c de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,75}\text{Ca}_{1,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8,18+y}$ en fonction du taux relatif d'oxygène y [49].

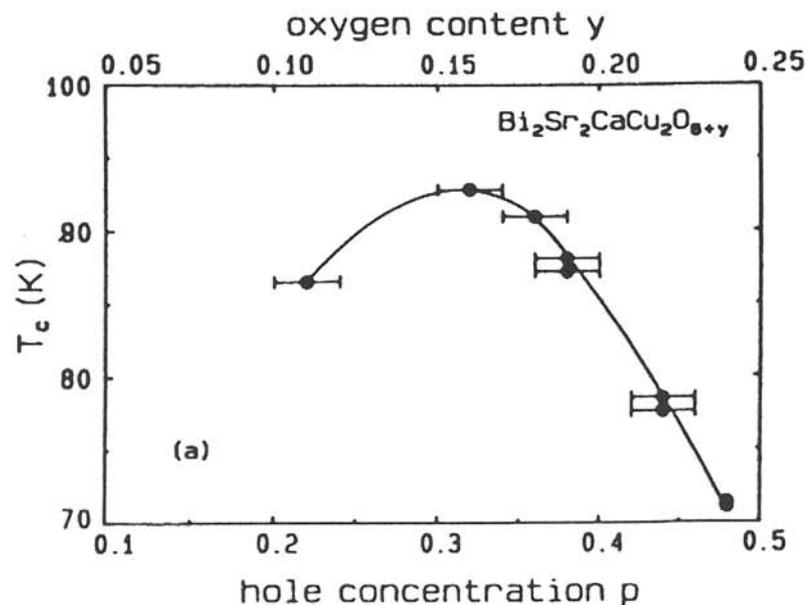


Figure II.18 : Température de transition supraconductrice T_c de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ en fonction du taux relatif en oxygène y et de la concentration correspondante en porteurs de charge (trous) [50].

II.3.1.2- Mode opératoire :

Les oxydes Bi_2O_3 (prolabo 99%), PbO (prolabo 99%), CuO (prolabo 99%), et les carbonates SrCO_3 (Merck 99%) et CaCO_3 (Merck 99%) sont séchés en étuve à 100°C puis mélangés en proportions stœchiométriques dans un mortier en agate pendant 60 minutes. Le mélange placé dans une nacelle en alumine subit un premier traitement

thermique de décarbonatation à 740°C sous flux d'argon (12 l/h) pendant 12 heures. Le solide noir obtenu est broyé puis mis en forme sous pression (100 MPa) afin de favoriser les phénomènes de diffusion à l'état solide. Les pastilles de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur ainsi obtenues, subissent un deuxième traitement thermique dans des conditions identiques à celles de la décarbonatation mais pendant 48 heures. La séquence broyage, pastillage, traitement thermique est renouvelée jusqu'à obtention d'une poudre homogène dont le spectre de diffraction des rayons X n'évolue plus. La figure II.19 résume le mode opératoire utilisé.

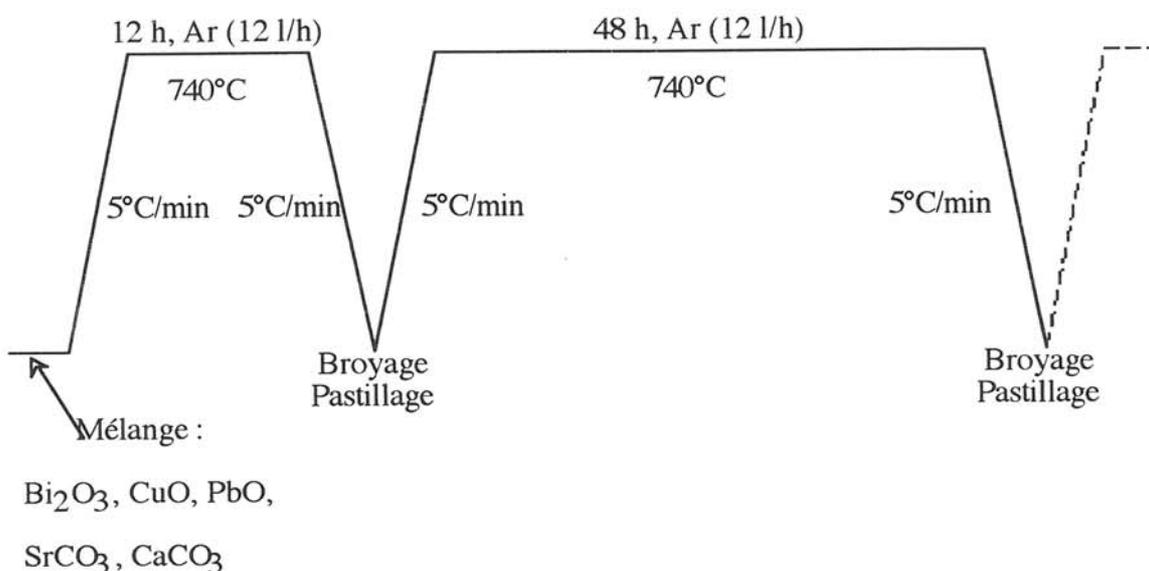


Figure II.19 : Procédure expérimentale de synthèse de la phase Pb 2212.

II.3.2- Caractérisation :

La poudre Pb 2212 est mise en forme à froid par pressage uniaxial (400 MPa) avant d'être frittée pendant 5 heures à 740°C sous atmosphère dynamique d'argon.

II.3.2.1- Diffraction des rayons X :

La figure II.20 montre l'évolution du spectre de diffraction des rayons X après les différents traitements thermiques. Un temps de 12 heures n'est pas suffisant pour faire apparaître la phase au bismuth comportant deux plans cuivre. On note la présence de nombreux produits de départ tel que SrCO_3 , CuO , Bi_2O_3 ainsi que les phases 2201 et Ca_2PbO_4 qui sont des intermédiaires de réaction lors de la synthèse de la phase 2212 dopée au plomb Pb 2212 [8]. Le calcium qui n'apparaît pas dans la phase Ca_2PbO_4 semble présent sous la forme de Ca_2CuO_3 . Le grand nombre de phases en présence

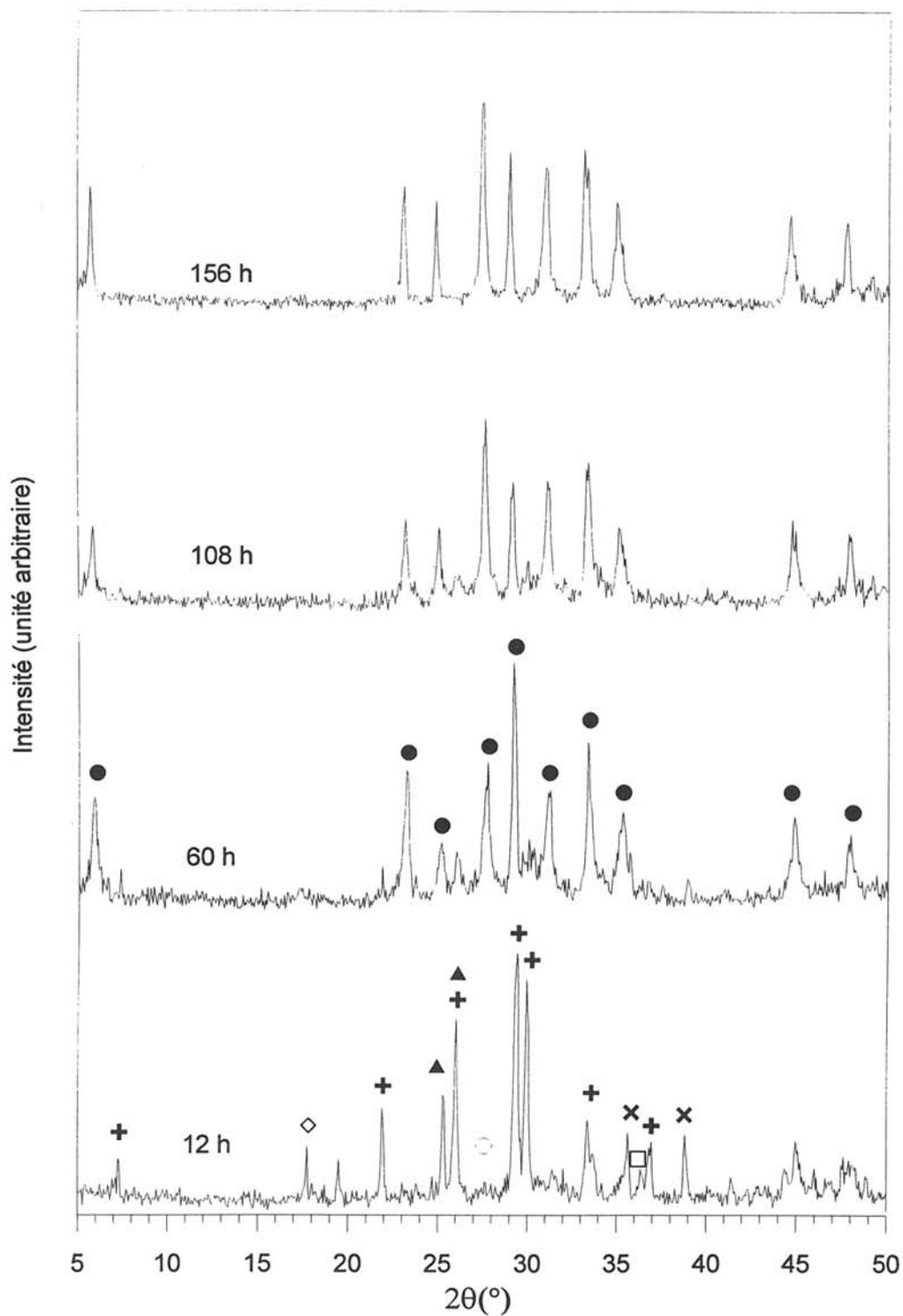


Figure II.20 : Evolution du spectre de diffraction des rayons X à chaque étape de la synthèse de la phase Pb 2212. (●) Pb 2212 ; (+) 2201 ; (◇) Ca_2PbO_4 ; (▲) SrCO_3 ; (X) CuO ; (○) Bi_2O_3 ; (□) Ca_2CuO_3 .

(recouvrement des pics), la différence importante des coefficients de diffusion des rayons X des différents éléments empêchent une analyse quantitative rigoureuse du produit obtenu. L'augmentation du temps de traitement thermique conduit à l'apparition des pics correspondant à la phase Pb 2212. La phase finale est pure dans les limites du seuil de détection des rayons X. On peut l'indexer en considérant une structure orthorhombique de paramètres de maille $a = 5,38 \text{ \AA}$; $b = 5,40 \text{ \AA}$; $c = 30,84 \text{ \AA}$.

II.3.2.2- Mesure de la masse volumique apparente et microscopie électronique à balayage :

La mesure de la masse volumique apparente sur un barreau fritté de dimensions $12 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ environ donne une valeur de $3,9 \text{ g/cm}^3$, ce qui représente une compacité de 61%. Le volume poreux (39%) est donc relativement élevé.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (figure II.21) confirment bien la présence de cette porosité importante. La microstructure de la céramique est homogène. Les grains de la phase Pb 2212 de dimensions $0,2 \times 2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^3$ environ sont marqués par l'anisotropie caractéristique de ces phases.

II.3.2.3- Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) :

Associé au microscope électronique à balayage, un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X permet l'analyse semi-quantitative de la répartition atomique sur la surface polie d'un échantillon. La présence de l'élément considéré est d'autant plus importante que la zone est claire.

Les cartographies de la figure II.22 présentent la répartition des atomes de Ca, Cu et de Bi. La cartographie du calcium présentent quelques zones peu étendues plus intenses. La correspondance de ces zones avec les mêmes zones de cartographie du bismuth et du cuivre n'est pas évidente. Il peut s'agir de petites inclusions de phase Ca_2PbO_4 ou CaCO_3 .

L'analyse complémentaire d'autres endroits de l'échantillon a révélé une répartition atomique homogène ne pouvant donc mettre en évidence la présence d'autres phases secondaires.

Malgré la présence en faible quantité d'une phase comportant beaucoup de calcium, cette analyse locale par dispersion d'énergie des rayons X confirme l'homogénéité et la pureté de nos échantillons déjà constatée par diffraction des rayons X.

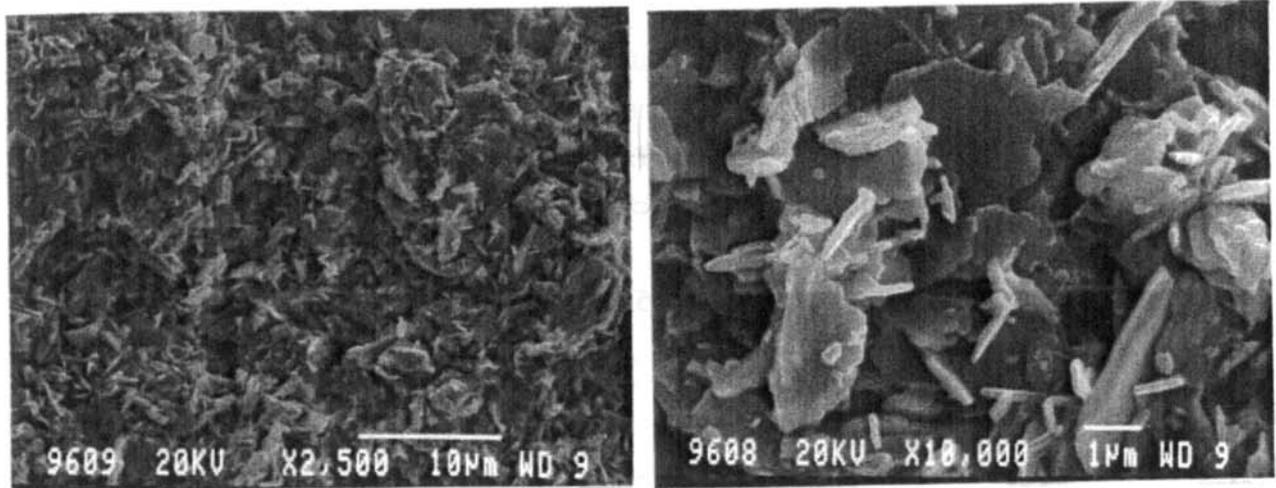


Figure II.21 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fracture de la céramique Pb 2212.

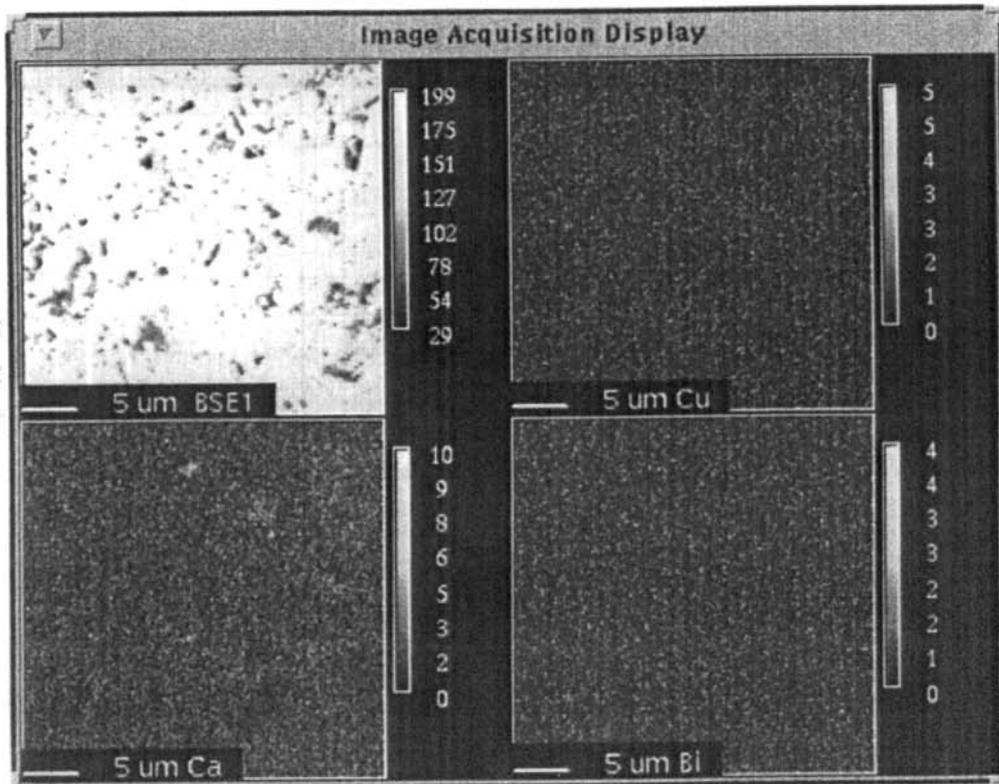


Figure II.22 : Cartographies EDS donnant la répartition du calcium, du cuivre, et du bismuth sur une surface polie de la céramique Pb 2212 dont l'image en électrons rétrodiffusés est présentée dans le coin supérieur gauche.

II.3.2.4- Comportement résistif :

L'étude résistive et magnétique de cette phase étant abordée plus en détail dans les chapitres IV et V, nous ne présentons, dans ce paragraphe, qu'une courbe de résistivité en fonction de la température (figure II.23) permettant simplement de vérifier le comportement supraconducteur de notre échantillon. Cette mesure est effectuée sur un échantillon fritté de dimensions $12 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. La résistivité peut être considérée comme nulle à partir de la température de 65,5 K.

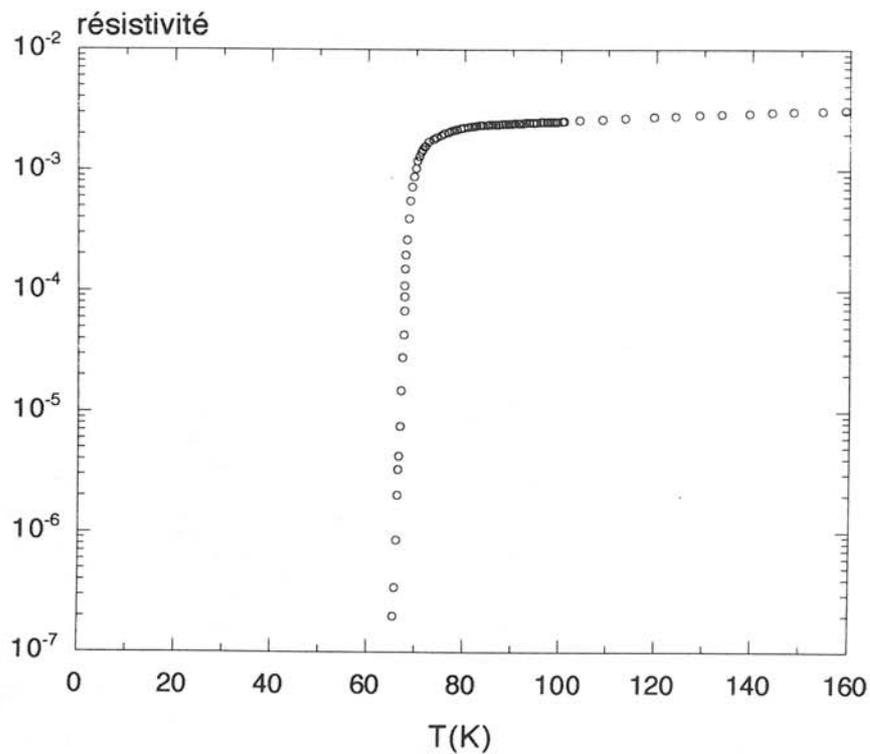


Figure II.23 : Transition résistive supraconductrice de la céramique Pb 2212.

II.3.3- Conclusion :

Une méthode simple de synthèse, nous a permis d'obtenir une phase Pb 2212 de pureté chimique acceptable.

II.4-CONCLUSION DU CHAPITRE II :

La réalisation de ces synthèses avait pour but l'obtention de poudre supraconductrices au bismuth pour l'élaboration de composites aléatoires, phases au bismuth/argent.

- La synthèse par voie solide de la phase 2223 n'a pas conduit à un produit suffisamment pur du point de vue chimique pour pouvoir être utilisé à cet effet.

- La phase 2223 obtenue par voie sol-gel est de pureté chimique acceptable. Par contre, la difficulté réside dans la synthèse de quantité importante (environ 10 g) nécessaire à l'élaboration de toute la gamme en composition des composites et à la reproductibilité des résultats. En effet, lors de la calcination, le dégagement gazeux observé est abondant et rapide, de grosses quantités de produit ne peuvent donc être traitées dans notre four de conception normale (tube d'alumine+résistance). En raison de ce problème, nous n'avons pas pu élaborer de composites à base de phase supraconductrice Pb 2223SG en temps voulu.

- La phase Pb 2212 par voie solide est de pureté chimique acceptable et ne pose aucun problème pour la synthèse de quantités importantes. Nous avons donc pu réaliser nos composites avec cette phase comme nous le verrons au chapitre III.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] A. Simon, P. S. Mukherjee, M. S. Sarma, A. D. Damodaran, *J. Mat. Sci.*, 29, (1994), 5059.
- [2] Y. L. Chen, R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5), (1992), 1142.
- [3] S. S. Oh, K. Osamura, *Supercond. Sci. Technol.*, 4, (1991), 239.
- [4] A. Jeremie, R. Flükiger, *Physica C*, 267, (1996), 10.
- [5] P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, *Physica C*, 232, (1994), 63.
- [6] N. Hudakova, V. Plechacek, K. Knizek, *J. Mat. Sci.*, 30, (1995), 3607.
- [7] S. C. Kwon, H. G. Lee, B. T. Ahn, S. W. Nam, *Supercond. Sci. Technol.*, 7, (1995), 552.
- [8] A. Jeremie, K. Alami-Yadri, J.-C. Grivel, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.*, 6, (1993), 730.
- [9] S. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagan, S. Sinka, R. B. Poeppel, *Physica C*, 212, (1993), 66.
- [10] Z. Wang, B. W. Statt, M. J. G. Lu, S. Bagheri, J. Rutter, *J. Mater. Res.*, 6, (1991), 1160.
- [11] T. E. Os'kina, Y. D. Tret'yakov, *Physica C*, 190, (1991), 183.
- [12] P. V. P. S. S. Sastry, I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, *Physica C*, 157, (1989), 491.
- [13] P. V. P. S. S. Sastry, J. V. Hakhmi, R. M. Iyer, *Physica C*, 161, (1989), 656.
- [14] W. Nanlin, T. Maingqui, W. Jinsong, X. Zhuan, S. Jian, X. Shengdi, Z. Qirui, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10 (4), (1991), 214.
- [15] D. J. Schrodtt, M. S. Gsofsky, B. A. Bender, S. H. Lawrence, W. L. Lechter, V. Le Tourneau, E. F. Skelton, S. B. Qadri, S. A. Wolf, L. E. Goth, A. K. Singh, M. A. Hoff, L. E. Richards, C. S. Pande, *Solid State Commun.*, 67, (1988), 871.
- [16] G. Celotti, A. Tampieri, E. Landi, R. Masini, *Fourth Euro Ceramics*, 6, (1995), 219.
- [17] A. Tampieri, G. Celotti, E. Mannana, G. Bezzi, T. M. G. La Gorretta, G. Magnani, *Fourth Euro Ceramics*, 6, (1995), 445.
- [18] A. Tampieri, G. Celotti, F. El Cantawy, M. Rossi, *Fourth Euro Ceramics*, 6, (1995), 313.
- [19] A. Tampieri, G. Celotti, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, (1995), 735.
- [20] A. Tampieri, G. Celotti, F. Ricciardiello, G. Russo, *Physica C*, 227, (1994), 300.
- [21] M. T. Ruiz, G. F. de la Fuente, A. Badia, J. Blasco, M. Castro, A. Sotelo, A. Larrea, F. Lera, C. Rillo, R. Navarro, *J. Mater. Res.*, 8 (6), (1993), 1268.

- [22] M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuvka, L. Börjesson, *J. Appl. Phys.*, 71 (8), (1992), 3904.
- [23] F. H. Chen, H. S. Koo, T. Y. Tseng, *J. Mat. Sci.*, 25, (1990), 3338.
- [24] Y. S. Fran, H. S. Koo, F. H. Chen, C. J. Huang, Y. T. Tseng, *J. Mat. Sci. Lett.*, 9, (1990), 58.
- [25] J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. Van Der Riest, O. Arkeno, J. P. Celis, *J. Appl. Phys.*, 65 (8), (1989), 3277.
- [26] P. Krishnaraj, M. Lebovic, N. G. Eror, U. Balochandran, *Physica C*, 215, (1993), 305.
- [27] M'Hamdi El Mamoun, *Thèse*, Université de Paris VI, (1992).
- [28] Y. Idemoto, K. Shizuka, Y. Yasuda, K. Fueki, *Physica C*, 211, (1993), 36.
- [29] K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, G. Petzow, *Z. Metallkde.*, 81, (1990), 836.
- [30] A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizumo, Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (4), (1988), L542.
- [31] D. Shi, M. Tang, M. S. Boley, M. Hash, K. Vanderwoort, H. Claus, Y. N. Larvin, *Phys. Rev. B*, 40 (4), (1989), 2247.
- [32] C. Namgung, E. E. Lachowski, J. T. S. Irvine, A. R. West, *Powder Diff.*, 7, (1992), 49.
- [33] H. Zhang, H. Sato, *Physica C*, 214, (1993), 265.
- [34] P. Majewski, S. Kaesche, H. L. Su, F. Aldinger, *Physica C*, 221, (1994), 295.
- [35] D. Pandey, A. K. Singh, P. K. Srivastava, A. P. Singh, S. S. R. Inbanathan, G. Singh, *Physica C*, 241, (1995), 279.
- [36] W. Lo, Y. L. Chen, T. B. Tang, R. Stevens, *Br. Ceram. Trans. J.*, 89, (1990), 218.
- [37] S. Koyama, U. Endo, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (1988), L1861.
- [38] H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama, M. Mizumo, Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, (1989), L1382.
- [39] Y. L. Chen, R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5), (1992), 1160.
- [40] J. M. Tarascon, Y. Le Page, L. H. Green, *Phys. Rev. B*, 38 (4), (1988), 2504.
- [41] N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (10), (1988), L1852.
- [42] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara, K. Nirva, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1), (1989), L75.
- [43] Y. L. Chen, R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (5), (1992), 1150.
- [44] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, *Appl. Supercond.*, 1 (1-2), (1993), 101.
- [45] V. Sima, K. Knizek, J. Chval, E. Pollert, P. Svoboda, P. Vasek, *Physica C*, 203, (1992), 59.

- [46] R. B. Goldfarb, M. Lelental, C. A. Thompson in *Magnetic Susceptibility of superconductors and other Spin Dystems*, Plenum Press, New York, (1992).
- [47] M. Schlichenmaier, S. Kemmler-Sack, *Physica C*, 198, (1992), 175.
- [48] Y. Iwai, Y. Hoshi, H. Saito, M. Takata, *Physica C*, 170, (1990), 319.
- [49] A. R. Moodenlaugh, D. A. Fisher, Y. L. Wang, Y. Fukumoto, *Physica C*, 268, (1996), 107.
- [50] C. Allgier, J. S. Schilling, *Physica C*, 168, (1990), 499.

CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE DE COMPOSITES GRANULAIRES ALEATOIRES 2212/Ag

III.1- LES CONSTITUANTS DU COMPOSITE

III.1.1- Poudres supraconductrices utilisées

III.1.2- Choix de la matrice

III.1.3- Rappels sur le métal argent

III.2- PREPARATION DES COMPOSITES

III.2.1- Ag₂O précurseur de l'argent métallique

III.2.2- Composition volumique nominale

III.2.3- Mélange des constituants

III.2.4- Mise en forme

III.2.5- Frittage

III.3- CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES COMPOSITES

III.3.1- Perte de masse

III.3.2- Réactivité du système 2212/Ag

III.3.3- Porosité et fraction volumique réelle

III.3.4- Analyse morphologique

III.3.4.1- Granulométrie

III.3.4.2- Microscopie électronique à balayage

III.3.4.3- Dispersion des constituants

III.4- CONCLUSION

CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE DE COMPOSITES GRANULAIRES ALEATOIRES 2212/Ag

III.1- LES CONSTITUANT DU COMPOSITE :

III.1.1- Poudres supraconductrices utilisées :

La poudre supraconductrice Pb 2212 synthétisée au laboratoire ainsi qu'une poudre commerciale Hoechst, (dénommée H 2212 dans la suite de ce mémoire) sont utilisées comme constituants de départ pour la réalisation d'échantillons de composites.

D'après la fiche technique, la poudre Hoechst est de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\delta = 0,15-0,20$) avec une granulométrie comprise entre 15 et 20 μm (grade 3). La température critique de transition supraconductrice est donnée entre 90 et 93 K. Nous n'avons pas pu connaître les conditions optimales de frittage qui permettraient de préparer une céramique possédant une température de transition élevée.

III.1.2- Choix de la matrice :

Pour l'étude de la connectivité entre particules supraconductrices, la matrice du composite doit être chimiquement neutre vis-à-vis de la phase supraconductrice. En particulier, d'éventuelles réactions, qui prendraient place lors du traitement thermique de préparation du composite à température élevée, ne doivent pas empêcher de manière incontrôlée la formation des jonctions intergranulaires entre grains de la phase supraconductrice [1].

Pour nous aider dans le choix de la matrice, nous allons nous baser sur les nombreux travaux réalisés dans le domaine des applications : mise au point d'écrans magnétiques, dispositifs électromagnétiques, transport d'énergie... En effet, ces applications nécessitent l'élaboration de rubans, fils ou bandes flexibles. Or, la nature fragile de la phase supraconductrice (oxyde) rend difficile ce type de mise en forme ainsi que l'obtention de matériaux souples. Les recherches se sont alors naturellement tournées vers l'utilisation de matériaux composites. La difficulté est de choisir une matrice métallique qui n'est pas trop sensible à la forte réactivité de la phase céramique afin de ne pas trop dégrader les propriétés supraconductrices très sensibles aux contacts intergranulaires.

Dans la littérature, la plupart des travaux sur les composites avec le système BiPbSrCaCuO sont consacrés à la phase 2223 en raison de ses meilleures caractéristiques

supraconductrices. L'utilisation de matrice polymère dans de tels composites est rare [2, 3] car leur faible température de fluage ($T_{\text{fluage}} \approx 160^{\circ}\text{C}$) ne permet pas l'opération de frittage à température élevée. Il est reconnu que, même dans les métaux nobles [4] et dans les oxydes considérés comme inertes [5], très peu de matériaux sont chimiquement compatibles avec le système BiPbSrCaCuO. A ce jour, l'argent est le seul métal connu pour ne pas réagir significativement avec ces composés [5-7]. Son contact favorise la formation de la phase 2223 et la texturation des matériaux, améliorant ainsi les propriétés de transport [8-16]. Les composites fabriqués sont mis en forme par diverses techniques telles que la méthode "powder in tube" [12], le pressage à chaud [9], ou le dépôt électrolytique (rubans supraconducteurs 2212/Ag [17]). En principe, les matériaux obtenus allient de bonnes capacités de transport à de meilleures propriétés mécaniques (en particulier, la ductilité conférée par l'argent) mais leur élaboration est souvent longue et coûteuse ce qui limite actuellement leur développement industriel.

Finalement, le choix de la matrice argent pour l'élaboration de nos composites supraconducteurs aléatoires est imposé.

III.1.3- Rappels sur le métal argent :

L'argent métallique cristallise dans le système cubique, avec un paramètre cristallin de $4,077 \text{ \AA}$ [18]. La température de fusion est de 960°C à l'abri de l'air, mais varie beaucoup en fonction de la présence ou non d'oxygène. La dissolution d'oxygène abaisse en effet nettement la température de fusion de l'argent (jusqu'à 933°C).

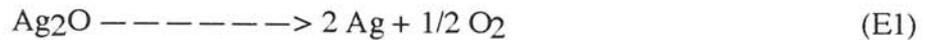
C'est également le meilleur conducteur de l'électricité avec une résistivité à 20°C de $1,65 \mu\Omega.\text{cm}$, cette valeur dépendant toutefois fortement des traitements thermique et mécanique. Meissner a étudié en 1926 sa résistivité à basse température qui est de $R(T)/R(273 \text{ K}) = 0,01$ à $20,4 \text{ K}$ et $0,0068$ à $1,3 \text{ K}$. Cette bonne conductivité est un inconvénient dans le cadre de notre étude puisqu'il est difficile de "suivre" la transition résistive de nos composites 2212/Ag, la limite de détection de l'appareillage étant rapidement atteinte.

L'argent présente un diamagnétisme marqué, avec une susceptibilité de $-0,2 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ à 18°C , variant peu avec la température. Ce magnétisme est négligeable devant celui de la phase 2212 dans l'état supraconducteur, au moins, pour les champs faibles.

III.2- PREPARATION DES COMPOSITES :

III.2.1- Ag₂O précurseur de l'argent métallique :

La densité de l'argent (10,5) beaucoup plus élevée que celle de la phase 2212 (environ 6,4) rend difficile l'homogénéisation d'un mélange de ces deux constituants [1]. De plus, la ductilité de l'argent favorise le phénomène de "beurrage" sur l'outil de mélange. Pour pallier ces problèmes, nous avons utilisé de l'oxyde d'argent Ag₂O comme précurseur de l'argent métallique. Sa densité (7,48) est voisine de celle de la phase 2212 (6,4). L'oxyde se décompose sous l'effet de la chaleur en argent métallique et en oxygène selon la réaction suivante :



La décomposition de l'oxyde d'argent dépend étroitement de la température et de la pression partielle en oxygène. D'après B. Ropers et coll., elle s'effectue totalement entre 300 et 450°C sous atmosphère dynamique d'oxygène [1].

III.2.2- Composition volumique nominale :

Un composite de composition volumique nominale ϕ_s est constitué d'une fraction volumique ϕ_s en phase supraconductrice et $(1-\phi_s)$ en argent. La fraction volumique ϕ_s du supraconducteur s'exprime par :

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_t} \quad (1)$$

où V_s est le volume occupé par le supraconducteur, et V_t est le volume total du composite. Comme la mesure d'une masse est plus précise que celle d'un volume, on peut écrire :

$$\phi_s = \frac{m_s}{\rho_s V_t} \quad (2)$$

où m_s : masse de phase supraconductrice en gramme, et ρ_s : masse volumique de la phase supraconductrice. La masse de phase supraconductrice d'un composite de fraction volumique nominale ϕ_s est donc :

$$m_s = \phi_s \cdot \rho_s \cdot V_t \quad (3)$$

De même, la masse d'argent nécessaire à l'élaboration de ce composite ϕ_s est :

$$m_{Ag} = (1-\phi_s) \cdot \rho_{Ag} \cdot V_t \quad (4)$$

où ρ_{Ag} est la masse volumique de l'argent. La masse d'oxyde d'argent qu'il faut alors peser correspond d'après l'équation (E1), à :

$$m_{Ag_2O} = \frac{M_{Ag_2O}}{2 M_{Ag}} m_{Ag} \quad (5)$$

avec M_{Ag} : masse molaire de l'argent, et M_{Ag_2O} : masse molaire de l'oxyde d'argent.

III.2.3- Mélange des constituants :

Pour le mélange des constituants nous avons envisagé deux méthodes décrites ci-dessous :

- Méthode A :
- mélange par mouvement aléatoire du pillulier (durée : 1 h)
 - mélange manuel dans un mortier en agate (1 h)
 - homogénéisation manuelle dans l'éthanol absolu (10 min).

- Méthode B :
- mélange manuel dans un verre de montre (10 min)
 - mélange mécanique : creuset plus billes en agate avec vibration (2 fois 20 min).

La méthode A a été utilisée pour une série complète (0-100%) de composites avec la poudre supraconductrice synthétisée au laboratoire (Pb 2212) et pour trois échantillons avec la poudre commerciale Hoechst grade 3 (H 2212).

La méthode B a été utilisée pour une série complète de composites avec la poudre H 2212.

III.2.4- Mise en forme :

Pour l'élaboration des composites aléatoires YBaCuO/Ag, S. Dubois et al. [19] appliquent sur un mélange constitué d'YBaCuO et d'oxyde d'argent (Ag_2O), une pression uniaxiale, à froid, de 900 MPa.

Tampieri et al. [20] ont montré que la mise en forme de céramiques au bismuth sous forte pression uniaxiale même à froid induit une anisotropie du matériau [19]. Le matériau recherché étant un matériau aléatoire, nous avons donc appliqué, pour la mise en

forme à froid, une pression uniaxiale plus modérée de 400 MPa. De plus, l'intérêt de l'utilisation d'oxyde d'argent par rapport à l'argent pur est ici encore justifiée. En effet, la ductilité du métal argent pourrait impliquer une déformation plastique du composite lors de la compression, ce qui pourrait favoriser une orientation préférentielle des grains de morphologie anisotrope.

Les échantillons obtenus sont des barreaux de dimensions $12 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ qui sont frittés par la suite.

III.2.5- Frittage :

Les domaines thermodynamiques de stabilité de la phase $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sont très sensibles aux paramètres de température et de pression partielle en oxygène. Nos conditions expérimentales de synthèse ont permis l'obtention d'une phase pratiquement pure chimiquement. Les paramètres du frittage (atmosphère, température) des composites ont alors été choisis afin de correspondre aux conditions de synthèse de la phase supraconductrice. Elles sont rappelées à la figure III.1. Une durée de 5 heures est suffisante pour transformer tout l'oxyde d'argent en argent métallique. De plus, l'utilisation d'un flux d'argon (faible pression partielle en oxygène) favorise la décomposition de l'oxyde d'argent en argent métallique au sein du composite.

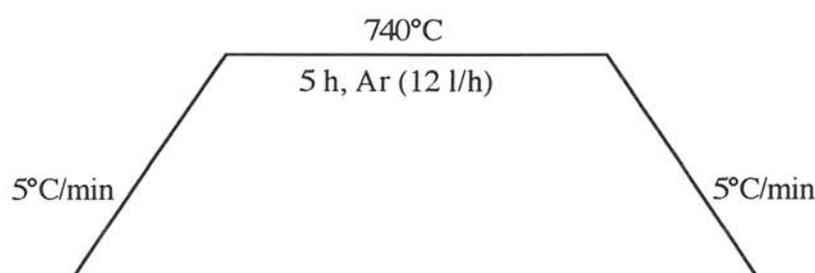


Figure III.1 : Traitement thermique de frittage subit par les échantillons composites

III.3- CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES COMPOSITES :

III.3.1- Perte de masse :

Les pertes de masse sont systématiquement contrôlées par simple pesée des échantillons avant et après frittage. Une certaine dispersion des résultats est observée (liée à la faible masse des échantillons), mais il apparaît que les valeurs mesurées sont supérieures aux pertes de masse théoriques correspondant à la réduction de l'oxyde d'argent (Ag_2O), pour les fortes teneurs en phase supraconductrice (figure III.2). L'évolution des pertes de masse des composites est mieux décrite en tenant compte d'une perte de masse systématique et caractéristique de la phase supraconductrice (courbe théorique ($\text{Ag}_2\text{O} + 2212$)). Celle-ci peut être due soit à des phénomènes d'adsorption de carbonate ou d'hydroxyde lors de la mise en forme des barreaux, soit, plus vraisemblablement, à une faible volatilisation du bismuth ou du plomb lors du traitement thermique. Les analyses élémentaires réalisées sur certains de ces échantillons (laboratoire central d'analyses du CNRS) ont effectivement montré un départ de plomb ou de bismuth, mais qui reste limité à 3 % de leur stœchiométrie initiale.

III.3.2- Réactivité du système 2212/Ag :

La figure III.3 présente les diffractogrammes de rayons X superposés de la poudre supraconductrice Pb 2212 (a) et d'un échantillon composite Pb 2212/Ag de composition volumique nominale $\phi_s = 50\%$ (b). Aucune modification des paramètres de maille de la phase 2212 dans le composite n'est détectable. Les deux raies principales de l'argent métallique correspondent aux pics à 2,36 Å et 2,04 Å. La raie d'intensité $I = 100$ de l'oxyde d'argent à 2,729 Å n'étant pas observée, nous admettons qu'il a été totalement décomposé durant l'opération de frittage. Par ailleurs, nous n'observons pas les raies d'une quelconque phase parasite cristallisée. Nous constatons une exaltation des raies 00l par rapport à la raie d'intensité 100 (115) de la phase Pb 2212 dans l'échantillon composite qui marque une légère orientation préférentielle des grains de morphologie anisotrope de Pb 2212. Par contre sur ce point, le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon composite ne peut pas être comparé avec celui de la poudre supraconductrice Pb 2212, car, dans ce dernier, l'exaltation des raies 00l est fortement dépendante de la préparation de l'échantillon.

La figure III.4 présente les diffractogrammes des rayons X superposés de la poudre Hoechst $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ brute (a), traitée 5 h à 740 °C sous argon (b), et d'un échantillon composite H 2212/Ag de composition volumique nominale $\phi_s = 50\%$ (c). Aucune modification du diffractogramme de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ n'est

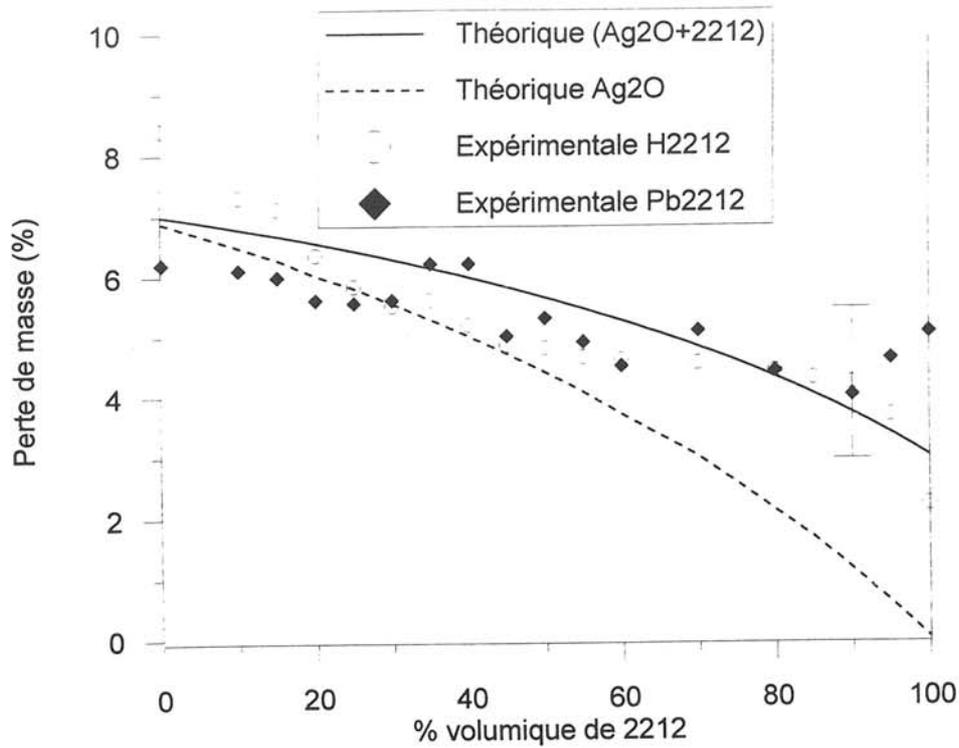


Figure III.2 : Pertes de masse des échantillons composites lors du traitement thermique de frittage.

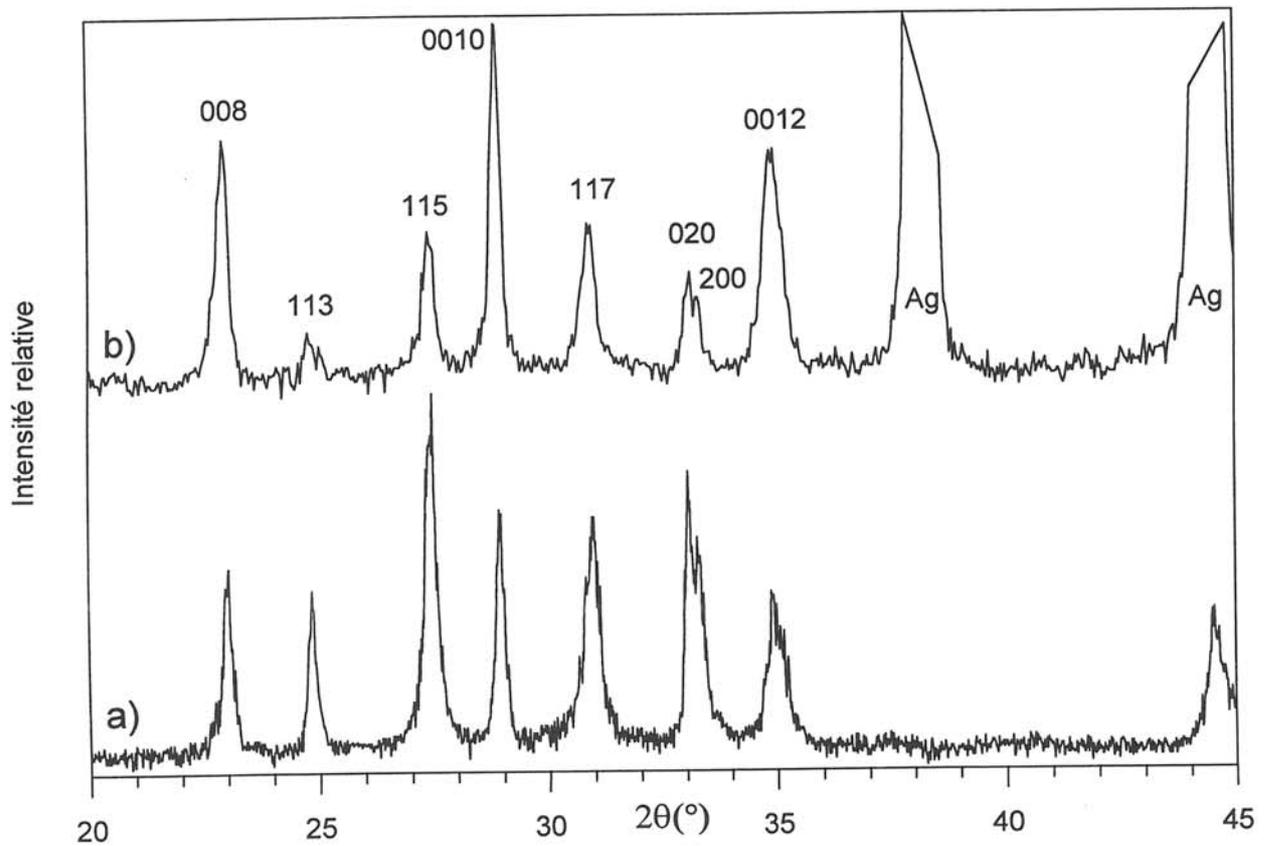


Figure III.3 : Spectres de diffraction des rayons X : a) de la poudre supraconductrice Pb 2212; b) d'un barreau fritté d'un composite Pb 2212/Ag de composition nominale $\phi_s = 50\%$.

délectable. Nous observons les pics de l'argent métallique sur le diffractogramme du composite, mais pas ceux de l'oxyde d'argent, ni d'une quelconque phase parasite cristallisée. Nous constatons aussi une exaltation des raies 001 par rapport à la raie d'intensité 100 (115) de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

En conclusion, les deux constituants de nos composites ne semblent pas avoir réagi chimiquement de façon significative. Cependant, les réactions chimiques d'interface auxquelles sont sensibles les propriétés supraconductrices des joints de grains ne sont pas détectables par la technique de diffraction des rayons X. C'est pourquoi, une étude de spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS), a été mise en œuvre lors de ces travaux. Les résultats obtenus seront présentés ultérieurement dans le chapitre VI.

III.3.3- Porosité et fraction volumique réelle :

Dans le calcul de la fraction volumique nominale d'un composite (paragraphe III.2.2) nous n'avons pas pris en compte la présence de porosité, ni des phases secondaires. Les constituants n'ayant pas réagi chimiquement de manière significative entre eux (paragraphe III.3.2), la fraction volumique réelle doit seulement tenir compte de la porosité présente au sein du matériau.

La masse volumique apparente de chaque composite s'exprime par :

$$\rho_c(\text{app}) = \frac{m_c}{V_c(\text{ext})} \quad (6)$$

avec m_c : masse du composite, et $V_c(\text{ext})$: volume externe du composite. En mesurant le volume externe du composite, on prend en compte le volume des porosités (ouvertes ou fermées). Il est égal à :

$$V_c(\text{ext}) = V_s + V_{\text{Ag}} + V_p$$

où V_p est le volume des porosités. La fraction volumique réelle de la phase supraconductrice devient alors :

$$\phi_s^R = \frac{V_s}{V_s + V_p + V_c}$$

Soit encore, en tenant compte de la relation (2) :

$$\phi_s^R = \frac{m_s}{\rho_s \cdot V_c(\text{ext})}$$

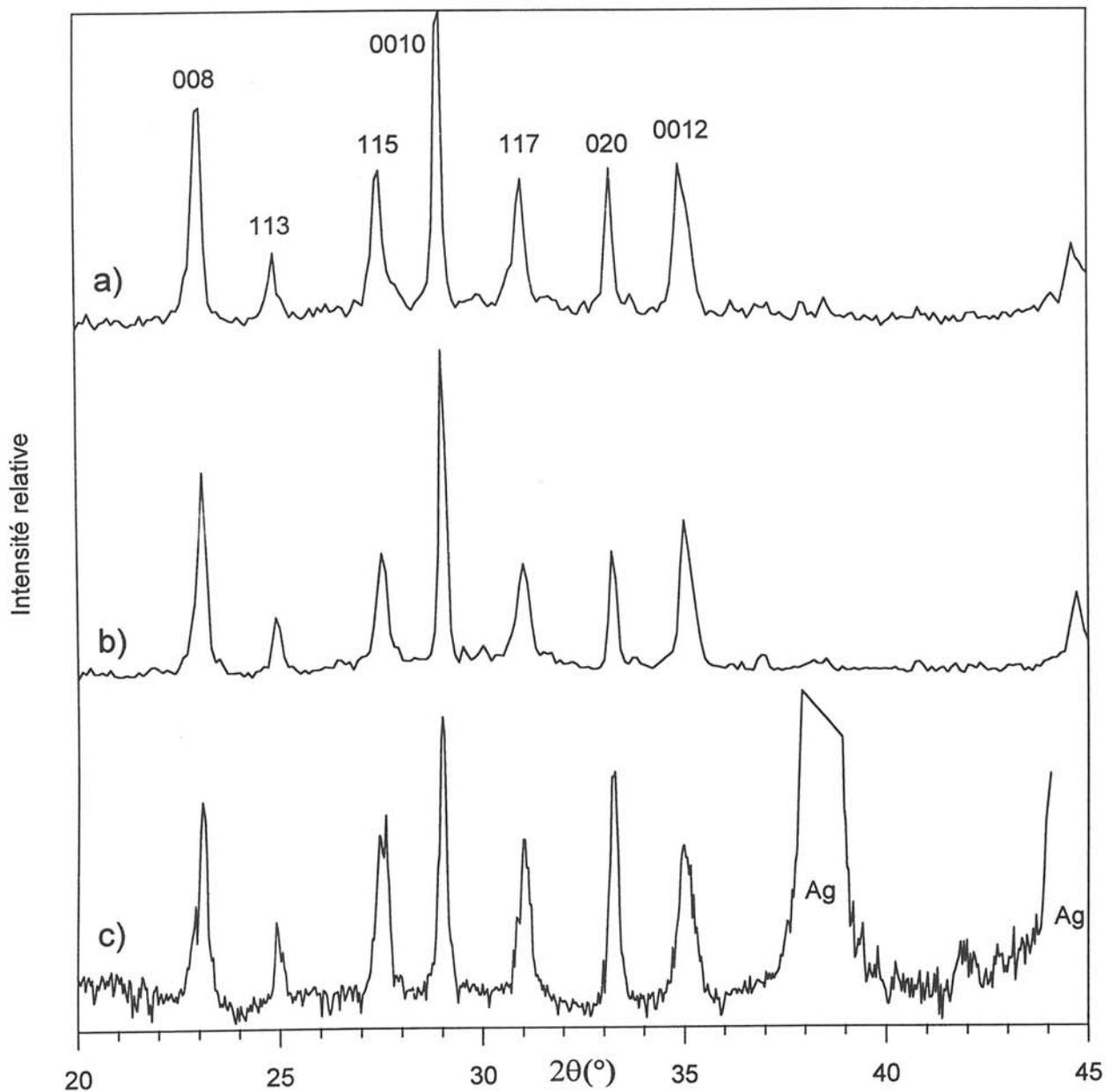


Figure III.4 : Spectres de diffraction des rayons X comparés : a) de la poudre supraconductrice Hoechst $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ brute; b) de la poudre supraconductrice Hoechst $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ traitée 5 h à 740°C sous argon; c) d'un barreau fritté d'un composite H 2212/Ag de composition nominale $\phi_s = 50\%$.

De même pour l'argent, nous pouvons écrire :

$$\phi_{Ag}^R = \frac{m_{Ag}}{\rho_{Ag} \cdot V_c(\text{ext})}$$

Nous pouvons en déduire la fraction volumique de porosité :

$$\phi_p = 1 - \phi_s^R - \phi_{Ag}^R$$

Nous pouvons alors enfin définir la compacité, c , d'un composite comme étant le rapport des densités apparente et calculée :

$$c = \frac{\rho_c(\text{app})}{\rho_c(\text{calc})} = \frac{\phi_s^R}{\phi_s} = \frac{\phi_{Ag}^R}{\phi_{Ag}} = \frac{\phi_{Ag}^R}{1 - \phi_s}$$

$\rho_c(\text{calc})$ étant la masse volumique (exprimée en g/cm^3) calculée du composite sans prendre en compte le volume poreux.

Les tableaux III.1.a, III.1.b, III.1.c présentent les valeurs de ϕ_s , ϕ_s^R , ϕ_{Ag}^R , ϕ_p et c pour les trois séries de composites. La porosité des céramiques supraconductrices pures ($\phi_s = 100$) est très élevée puisqu'elle représente respectivement 39 % et 28,8 % du volume global pour Pb 2212 et H 2212. La porosité de l'argent pur ($\phi_s = 0$) est de l'ordre de 10 % volumique.

ϕ_s (%)	ϕ_s^R (%)	ϕ_{Ag}^R (%)	ϕ_p (%)	c (%)
100	61.0	0.0	39.0	61.0
95	60.0	3.2	36.8	63.2
90	59.6	6.6	33.8	66.2
80	52.3	13.1	34.6	65.4
75	44.3	14.8	40.9	59.1
70	44.8	19.2	36.0	64.0
60	40.8	27.2	32.0	68.0
55	38.0	31.0	31.0	69.0
50	32.0	32.0	36.0	64.0
45	32.9	40.1	27.0	73.0
40	30.0	45.0	25.0	75.0
35	24.9	46.1	29.0	71.0
30	24.9	58.1	17.0	83.0
25	22.3	66.7	11.0	89.0
20	18.5	74.0	7.5	92.5
15	14.1	79.9	6.0	94.0
10	9.3	83.7	7.0	93.0
0	0.0	90.0	10.0	90.0

Tableau III.1.a : Caractéristiques des composites Pb 2212/Ag

ϕ_s (%)	ϕ_s^R (%)	ϕ_{Ag}^R (%)	ϕ_p (%)	c (%)
100	72.2	0.0	27.8	72.2
95	65.6	3.5	30.9	69.1
90	63.5	7.0	29.5	70.5
80	56.5	14.1	29.4	70.6
70	50.0	21.4	28.6	71.4
60	43.5	29.0	27.5	72.5
55	40.0	32.6	27.4	72.6
50	37.5	37.4	25.1	74.9
45	33.0	40.0	27.0	73.0
40	30.5	45.7	23.8	76.2
35	26.7	49.7	23.6	76.4
30	22.3	52.1	25.6	74.4
25	20.2	60.5	19.3	80.7
20	16.5	66.0	17.5	82.5
15	13.6	77.0	9.4	90.6
10	9.0	81.2	9.8	90.2
0	0.0	87.3	12.7	87.3

Tableau III.1.b : Caractéristiques des composites H 2212/Ag : méthode B

ϕ_s (%)	ϕ_s^R (%)	ϕ_{Ag}^R (%)	ϕ_p (%)	c (%)
40	30.4	45.6	24.0	76.0
35	27.7	51.3	21.0	79.0
30	24.2	56.4	19.4	80.6

Tableau III.1.c : Caractéristiques des composites H 2212/Ag : méthode A

ϕ_s : fraction volumique nominale de la phase supraconductrice.

ϕ_s^R : fraction volumique réelle de la phase supraconductrice.

ϕ_p : fraction volumique de porosité dans le composite.

c : compacité du composite

La figure III.5 représente la variation de la fraction volumique de porosité (ϕ_p) et de la compacité (c) en fonction de la fraction volumique nominale (ϕ_s) pour les composites Pb 2212/Ag (figure III.5.a) et H 2212/Ag (figure III.5.b).

La fraction volumique de porosité diminue avec la concentration en 2212 dans les deux séries. Les deux courbes présentent une variation brusque de la porosité pour une valeur de ϕ_s située vers 30%. Ce phénomène est toutefois moins marqué pour les composites H 2212/Ag. Une augmentation avec la composition de la masse volumique en cru des échantillons compactés (Ag₂O, 2212) est observée. Cependant, nous constatons aussi que les céramiques "pures" ne densifient pas, contrairement à l'argent pur. Nous

pouvons donc penser que la fraction volumique de porosité est caractéristique de deux domaines de composition.

Pour $0\% \leq \phi_S \leq 30\%$, le comportement au frittage est dominé par celui de l'argent qui est la phase majoritaire et qui densifie le mieux ($c = 90\%$ pour $\phi_S = 0$). Il en résulte une forte compacité dans ce domaine de composition pour les deux séries de composites.

Pour $30\% \leq \phi_S \leq 100\%$, le comportement au frittage est dominé par celui de la phase supraconductrice qui est caractérisé par une mauvaise densification. Il en résulte une plus faible compacité dans ce domaine de composition pour les deux séries de composites.

La composition particulière $\phi_S = 30\%$ est voisine du seuil de percolation tridimensionnel de la phase supraconductrice dans la matrice argent. Le changement de comportement serait donc attribuable à l'existence ou non, d'un squelette rigide formé par la céramique dans la matrice argent ductile.

Alors que ϕ_P n'évolue pratiquement pas dans ce domaine de composition pour les composites H 2212/Ag, elle ne cesse pas d'augmenter avec la composition dans les composites Pb 2212/Ag. Ce phénomène pourrait être caractéristique de l'évolution microstructurale des céramiques Pb 2212 et H 2212 au cours du frittage.

La croissance anisotrope des plaquettes de la céramique Pb 2212 engendre une croissance de la taille des pores, qui diminue la compacité. Plus la concentration du composite en Pb 2212 diminue, plus la compacité augmente. Par contre, la croissance des grains de la céramique H 2212 étant très faible (voir inexistante), la compacité des composites, H 2212/Ag pour $30\% \leq \phi_S \leq 100\%$, n'évolue pratiquement pas.

Ainsi, la compacité des composites semble régie par la percolation tridimensionnelle et l'évolution microstructurale de la céramique.

Cette porosité élevée, variant avec la composition nominale, est un paramètre qui peut influencer sur les propriétés physiques des composites, et notamment sur les propriétés résistives. Elle sera donc prise en compte lors de leur étude ultérieure.

III.3.4- Analyse morphologique :

III.3.4.1- Granulométrie :

Nous avons réalisé une étude de la granulométrie des poudres supraconductrices à l'aide d'un granulomètre à sédimentation (Sédigraph 5000ET de Micromeritics) dont le principe et la précision des mesures sont détaillés en annexe.

La courbe délivrée par l'appareil correspond au pourcentage cumulé (en masse) en fonction du diamètre des particules. La dérivée de cette courbe donne la répartition par classe granulométrique en fréquence des poudres étudiées.

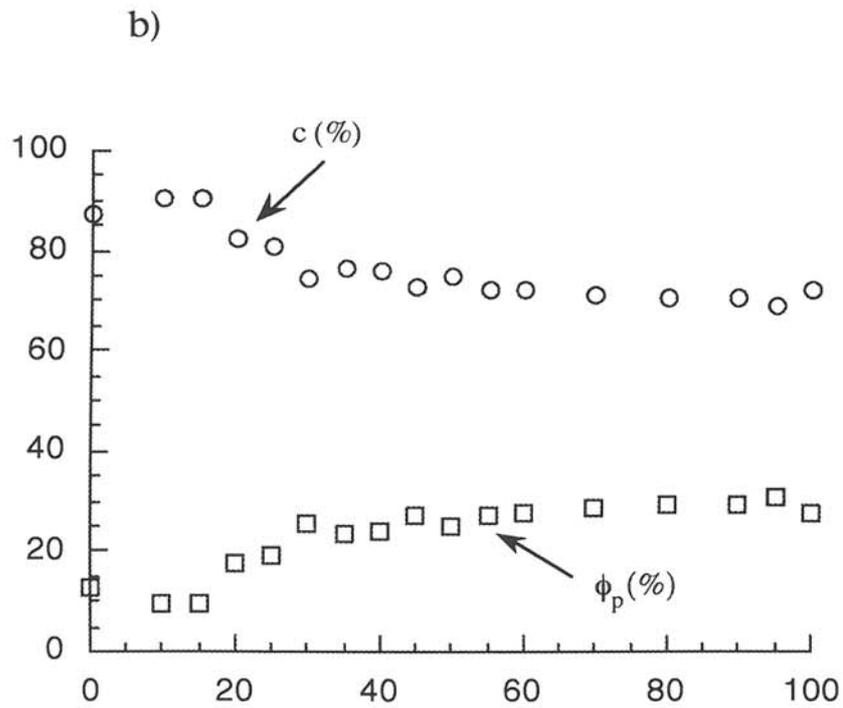
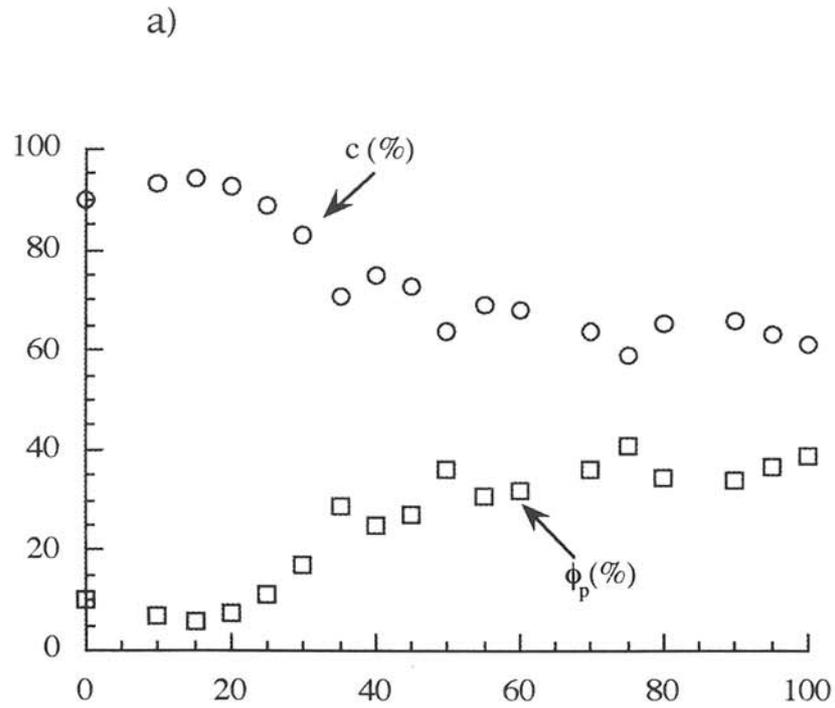


Figure III.5 : Variation de la fraction volumique de porosité (ϕ_p) et de la compacité (c) en fonction de la composition nominale (ϕ_s) des composites : a) Pb 2212/Ag; b) H 2212/Ag.

La granulométrie de la poudre Pb 2212 ayant subi la méthode A de mélange (cf paragraphe III.2.3), s'étend de 20 à 0,5 μm (figure III.6.a). La moitié de la masse totale des particules (T_{50}) correspond à des diamètres de Stokes (diamètres des grains assimilés à des sphères parfaites) inférieurs à 2,5 μm . La répartition granulométrique en fréquence montre que la plus grande masse des particules correspond à un diamètre moyen de 0,8 μm .

La granulométrie de la poudre H 2212 ayant subi la méthode A de mélange s'étend de 20 à 0,3 μm avec $T_{50} = 2,7 \mu\text{m}$ (figure III.6.b). La plus grande masse des particules correspond à un diamètre moyen de 0,5 μm .

La granulométrie de la poudre H 2212 ayant subi la méthode B de mélange est comprise entre 20 et 0,3 μm avec un $T_{50} = 9 \mu\text{m}$ (figure III.6.c). La répartition granulométrique est bimodale centrée sur les valeurs de diamètres de Stokes 8 μm et 1,5 μm .

La granulométrie de la poudre H 2212 n'ayant subi aucun mélange n'a pu être correctement réalisée car cette poudre comportant de très grosses particules, la mise au point de conditions expérimentales appropriées est difficile (cf annexe). La granulométrie moyenne donnée sur la fiche technique du produit est de 15-20 μm sans précision sur la méthode de mesure.

La caractéristique commune de toutes ces granulométries est la présence systématique de petites particules ($< 1 \mu\text{m}$) en quantité massique importante. L'analyse en microscopie électronique à balayage de toutes ces poudres a confirmé la présence de ces particules de faibles diamètres ($< 0,5 \mu\text{m}$) même dans l'échantillon H 2212 non mélangé. La précision de la méthode par sédimentation pour ces petits diamètres est faible (cf annexe). Malgré tout, ces résultats permettent de donner une description correcte et semi-quantitative de la distribution des tailles.

Les poudres ayant subi la méthode A de mélange présentent un faible diamètre moyen de leurs particules. La poudre H 2212 avec la méthode B de mélange a une répartition bimodale avec des particules de faibles dimensions (autour de 1,5 μm) et d'autres de plus grande taille (autour de 7-8 μm). L'utilisation du mortier dans la méthode A de mélange diminue donc notablement la taille moyenne des particules et favorise l'élimination des agglomérats.

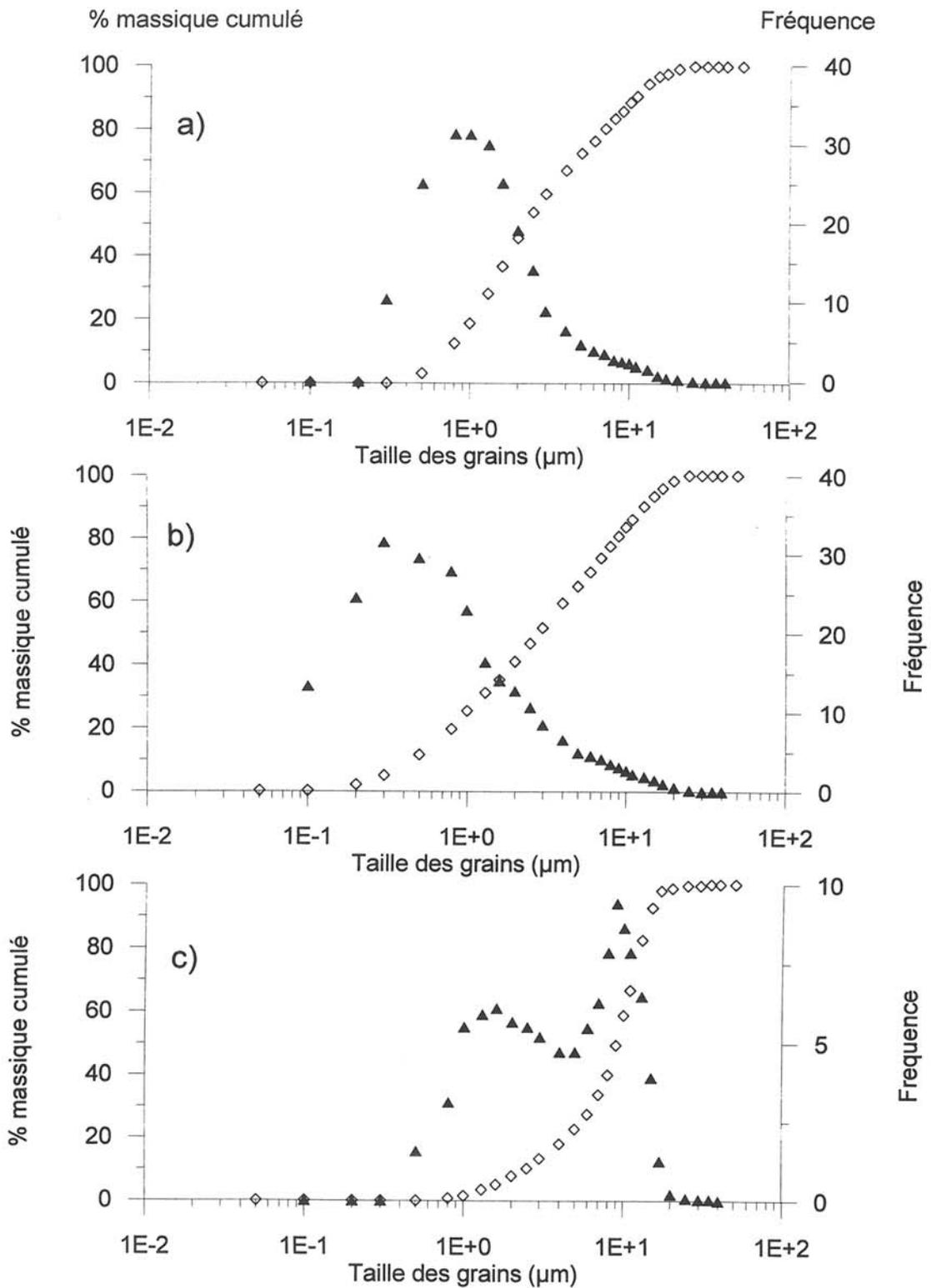


Figure III.6 : Granulométrie des poudre supraconductrices utilisées pour l'élaboration des échantillons composites : a) Pb 2212, méthode A de mélange; b) H 2212, méthode A de mélange; c) H 2212, méthode B de mélange.

III.3.4.2- Microscopie électronique à balayage :

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure III.7 présentent une vue de la poudre Pb 2212 broyée au mortier puis compactée (clichés a, c, e) et de la céramique correspondante (clichés b, d, f). La poudre Pb 2212 est constituée d'une multitude de fragments de petites tailles ($< 1 \mu\text{m}$). Les observations de l'échantillon compacté sont en bon accord avec les mesures granulométriques exposées au paragraphe III.3.4.1. Le frittage provoque, lui, une croissance importante des grains de la phase 2212 dont on retrouve la morphologie particulière fortement anisotrope (plaquettes de dimensions = $0,2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$). La valeur importante du volume poreux déduite de la mesure des masses volumiques apparentes (cf paragraphe III.3.3) semble aussi en accord avec ces observations de MEB.

Les clichés de MEB a et c de la figure III.8 présentent une vue de la poudre H 2212 non broyée mais compactée. Elle comporte d'une part une multitude de fragments similaires à ceux observés dans la poudre Pb 2212 et d'autre part, de gros agglomérats formés de grandes plaquettes. Cette répartition granulométrique bimodale se retrouve dans la céramique frittée dont la poudre de départ H 2212 a subi un traitement de deux fois 20 min au mélangeur à billes (cliché b et d : figure III.8). La comparaison des clichés a, b, c, et d montre clairement qu'il y a peu d'évolution microstructurale au cours du frittage à l'inverse de ce qui a été observé sur le matériau Pb 2212. Ce phénomène est sans doute attribuable aux différences de méthode de synthèse et de composition existant entre les phases Pb 2212 et H 2212, et en particulier à la non adéquation entre les conditions de synthèse et de frittage pour les poudres H 2212.

Le cliché de microscopie électronique à balayage de la figure III.9 présente la vue d'une fracture d'un composite ($\phi_s = 55\%$) préparé à partir de la phase Pb 2212. Les plaquettes caractéristiques de la phase supraconductrice sont réparties de manière uniforme et aléatoire tandis qu'il apparaît difficile d'identifier l'argent pourtant présent en quantité importante et normalement visible à ce niveau de grandissement. En fait, la fracture de l'échantillon s'effectue préférentiellement dans la phase fragile et révèle ainsi plutôt la phase au bismuth. D'autre part, les images obtenues en électrons retrodiffusés ne donnent pas d'informations supplémentaires car le contraste chimique entre ces deux phases est faible (masses atomiques moyennes proches) et bien inférieur au contraste de topographie inhérent à la fracture.

L'étude de la dispersion des constituants de nos composites a donc été réalisée par microscopie optique et électronique sur des échantillons polis.

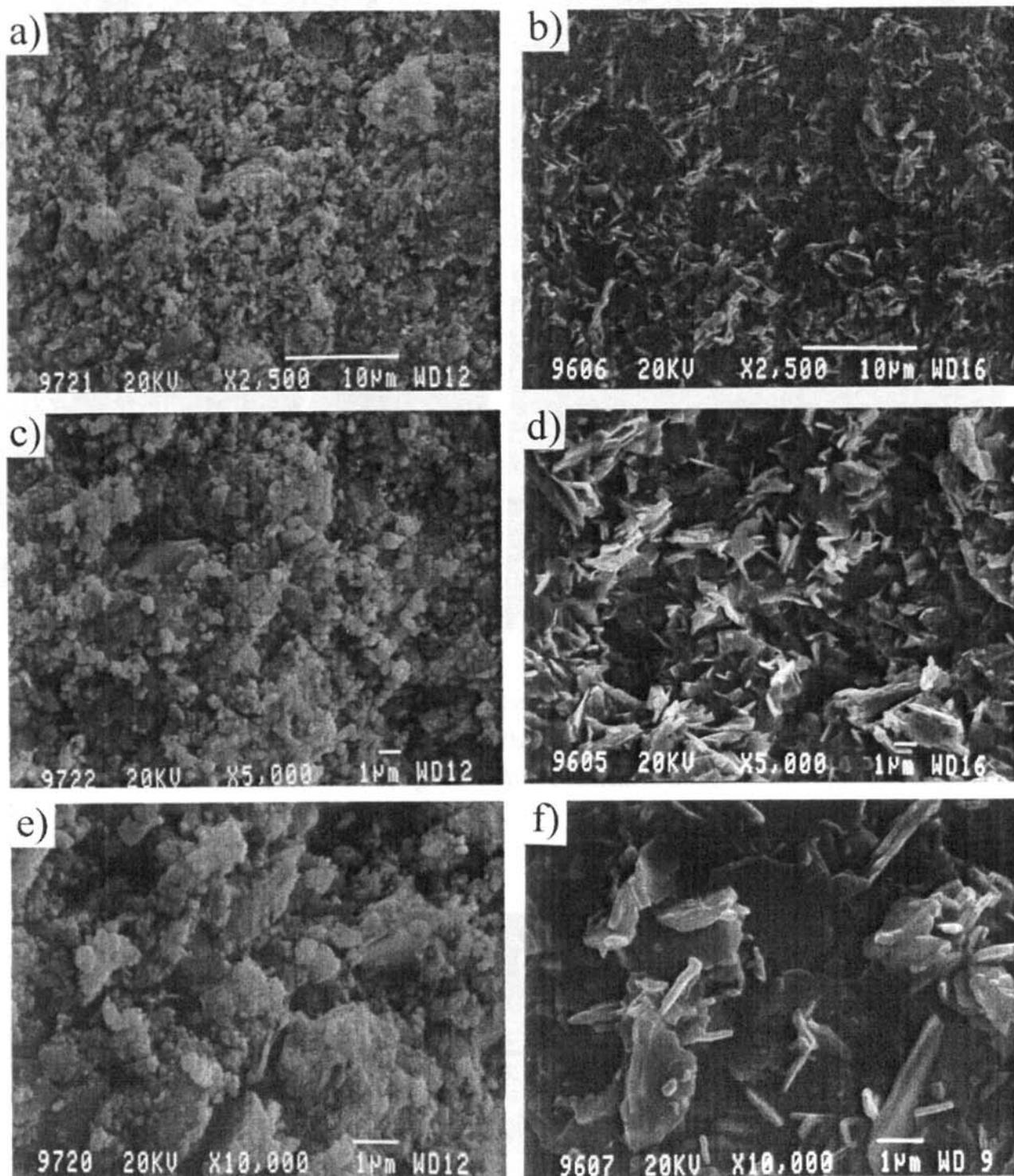


Figure III.7 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la poudre Pb 2212 ayant subit la méthode A de mélange puis compactée (clichés a, c, e), et de la céramique correspondante frittée à 740°C pendant 5 h (clichés b, d, f).

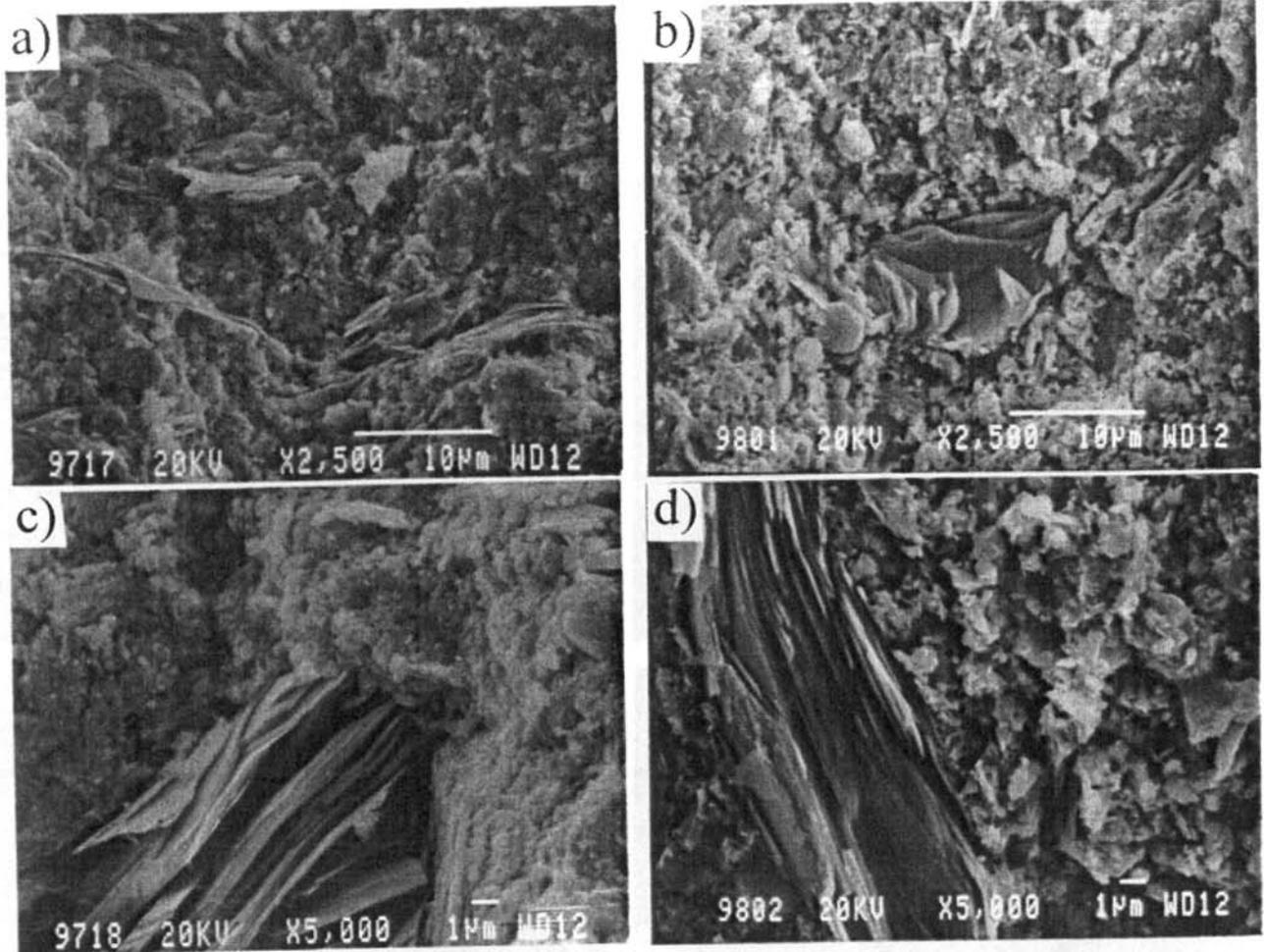


Figure III.8 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la poudre H 2212 non broyée mais compactée (clichés a, c), et d'une céramique frittée H 2212 dont la poudre a subit la méthode B de mélange (clichés b, d).

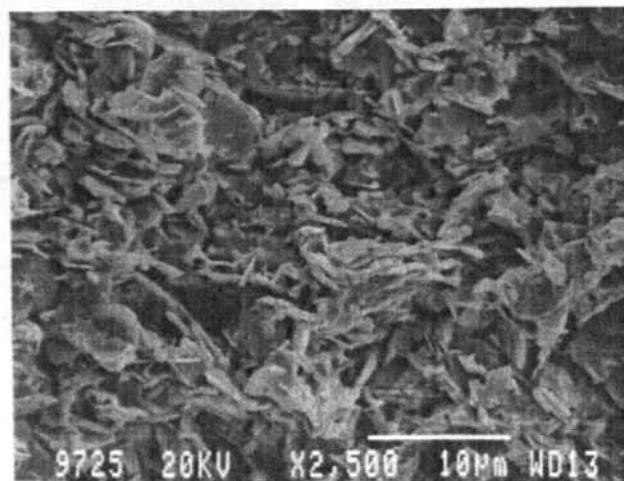


Figure III.9 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une fracture d'un composite Pb 2212/Ag ($\phi_s = 55\%$).

III.3.4.3- Dispersion des constituants :

Les échantillons observés sont préalablement polis sur papier de verre puis sur feutre à la pâte diamantée.

Le cliché a) de la figure III.10 présente une vue du composite de composition nominale $\phi_s = 40\%$ élaboré à partir de la poudre Pb 2212 par la méthode A de mélange. L'argent apparaît en gris clair, la phase Pb 2212 en gris foncé. La dispersion des constituants est relativement uniforme. Le composite semble constitué d'un réseau de filaments assez fins noyés dans une matrice d'argent. Nous notons aussi la présence de grains ou d'agglomérats d'une taille de l'ordre de 10 à 25 μm .

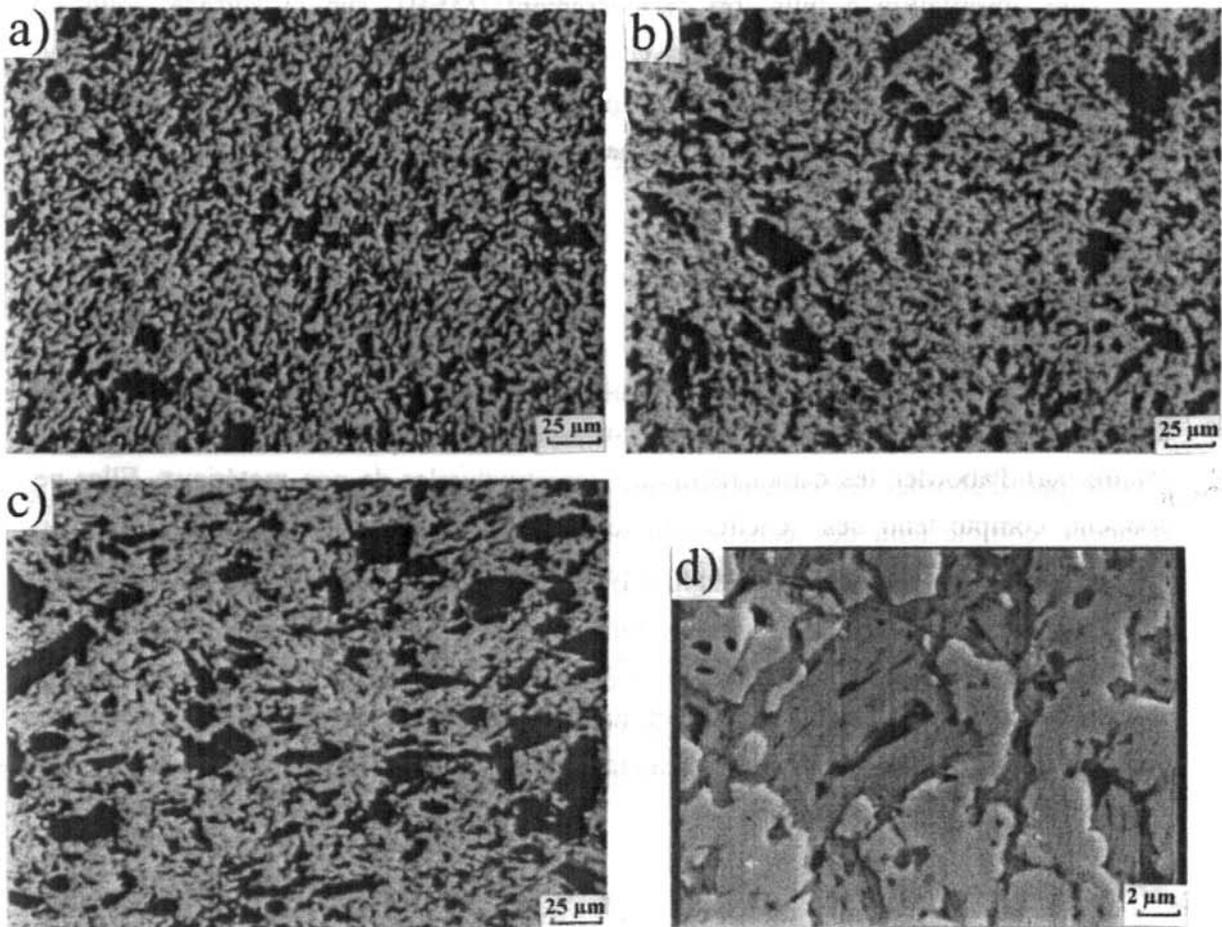


Figure III.10 : Dispersion des constituants dans des composites ($\phi_s = 40\%$) issus de diverses préparations : a) et d) composite Pb 2212/Ag, méthode A de mélange; b) composite H 2212/Ag, méthode A de mélange; c) composite H 2212/Ag, méthode B de mélange.

Le cliché b) de la figure III.10 correspond à un composite $\phi_s = 40 \%$ préparé dans les mêmes conditions que précédemment mais à partir de la poudre H 2212. La dispersion de la phase supraconductrice dans ce composite est moins homogène que celle observée sur le composite Pb 2212/Ag avec $\phi_s = 40 \%$. La bimodalité de la distribution est plus marquée avec la présence de gros agglomérats de plus de $25 \mu\text{m}$. Cet état de dispersion doit bien entendu influencer sur l'état de connectivité des particules supraconductrices dans nos composites.

Le cliché c) de la figure III.10 correspond à un composite $\phi_s = 40 \%$ élaboré à partir de la poudre H 2212 par la méthode B de mélange. Nous retrouvons un nombre plus important de gros agglomérats de forme allongées que dans les systèmes précédents. Le réseau de filaments observé précédemment a pratiquement disparu. Nous retrouvons, par cette observation, la répartition bimodale de la poudre de départ (cf paragraphe III.3.4.1).

Une observation à plus fort grandissement (MEB), sur la surface polie de l'échantillon composite Pb 2212/Ag avec $\phi_s = 40 \%$ (cliché d) confirme la bonne répartition des deux phases l'une par rapport à l'autre. La présence de la phase au bismuth peut être relevée même entre des grains d'argent proches les uns des autres.

III.4- CONCLUSION :

Les premières caractérisations de matériaux composites ont permis, d'une part de vérifier l'absence apparente de réaction chimique entre la phase 2212 et l'argent, et d'autre part d'aborder les caractéristiques microstructurales de nos matériaux. Elles ne donnent, compte tenu des échelles étudiées et des techniques employées, que peu d'informations sur les phénomènes physiques ou chimiques aux interphases 2212/2212 ou 2212/Ag. Par contre, nous avons mis en évidence une différence importante de microstructure entre les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag. Nous pouvons donc nous attendre à des comportements résistifs et magnétiques différents. Dans les deux cas, la porosité, importante en valeur relative, devra être considérée.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] B. Ropers, *Thèse de l'université de Bordeaux I*, N°668, (1992), 113.
- [2] A. Benlhacheni, S. Golec, J. R. Gavarrri, *Physica C*, 209, (1993), 353.
- [3] A. Benlhacheni, J. R. Gavarrri, J. Musso, C. Alfred-Duplan, J. Marfaing, *Physica C*, 230, (1994), 246.
- [4] S. Jin, R. C. Sherwood, T. M. Tiefel, G. W. Kammlott, R. A. Fostnacht, M. E. Davis, S. M. Zahurak, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (19), (1988), 1628.
- [5] S. X. Dou, H. K. Liu, S. J. Guo, K. E. Easterling, J. Mickael, *Supercond. Sci. Technol.*, 2, (1989), 274.
- [6] S. X. Dou, K. H. Song, H. K. Liu, C. C. Sorrell, M. H. Apperley, A. J. Gouch, N. Savvides, D. W. Hensley, *Physica C*, 160, (1989), 533.
- [7] B. Aït Solah, M. Mansori, M. A. Fremy, M. H. Pishedda, M. Roubin, A. Benlhachemi, H. Benyaich, J. R. Gavarrri, *Physica C*, (1996), 111.
- [8] M. K. Al-Mosawi, C. Beduz, Y. Yang, R. G. Scurlock, *Physica C*, 267, (1996), 45.
- [9] H. K. Liu, J. Morvat, Q. Y. Hu, D. K. Yu, S. X. Dou, *Physica C*, 259, (1996), 187.
- [10] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, G. N. Riley, Jr. Carter, W. L. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (5), (1993), 690.
- [11] A. Larrea, E. Inseck, A. Badia, G. F. de la Fuente, R. Navarro, *Physica C*, 220, (1994), 21.
- [12] S. R. Schukla, D. K. Pandya, Y. S. reddy, N. Kumar, S. K. Sharma, S. G. Sharma, *Physica C*, 219, (1994), 483.
- [13] J. M. Yoo, K. Mukkerjee, *J. Mat.Sci.*, 29, (1994), 4306.
- [14] T. V. Mani, A. D. Damodaran, K. G. Warriar, *Jpn J. Appl. Phys.*, 34, (1995), 490.
- [15] Y. S. Sung, E. E. Hellstrom, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (8), (1995), 2003.
- [16] T. Hikata, T. Nishikawa, H. Mukai, K. Sato, H. Hitotsuyanagi, *Jpn J. Appl. Phys.*, 28, (1989), 288.
- [17] F. Legendre, L. Zani, L. Schmirgeld-Mignot, J. Le Bars, P. Régnier-Rubans, *Supraconducteurs à haute T_C et forte J_C préparés par dépôts électrolytiques et recuits*, CCAS 1, Université de Toulon.
- [18] Paul Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Ed. Masson, (1957).
- [19] S. Dubois, *Thèse de l'université de Bordeaux I*, N° 1150, (1994).
- [20] G; Celotti, A. Tampieri, E. Landi, R. Masini, *Fourth Euro Ceramics*, 6, (1995), 219.

CHAPITRE IV : PROPRIETES RESISTIVES

IV.1- INTRODUCTION

IV.2- COMPORTEMENTS RESISTIFS DES CERAMIQUES Pb 2212 ET H 2212

IV.2.1- Résultats expérimentaux

IV.2.2- Analyse phénoménologique de la transition des céramiques Pb 2212 et H 2212

IV.3- COMPORTEMENTS RESISTIFS DES COMPOSITES Pb 2212/Ag et H 2212/Ag

IV.3.1- Résultats expérimentaux

IV.3.1.1- Analyse de la résistivité à température ambiante

IV.3.1.2- Comportement aux fortes concentrations en 2212

IV.3.1.2a- Composites Pb 2212/Ag

IV.3.1.2b- Composites H 2212/Ag

IV.3.1.2c- Discussion

IV.3.1.3- La transition de percolation supraconductrice

IV.3.1.3a- Composites Pb 2212/Ag

IV.3.1.3b- Composites H 2212/Ag

IV.3.1.3c- Discussion

IV.3.2- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites 2212/Ag

IV.3.2.1- Le modèle de B. Ropers (YBaCuO/Ag) et S. Dubois (YBaCuO/CuO)

IV.3.2.2- Application de ce modèle aux composites 2212/Ag

IV.3.2.2a- Résistivité de référence pour les composites 2212/Ag

IV.3.2.2b- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites Pb 2212/Ag

IV.3.2.2c- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites H 2212/Ag (méthode B de mélange)

IV.3.2.2d- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites

H 2212/Ag (méthode A de mélange)

IV.3.2.2e- Domaine de validité du modèle

IV.3.2.2.f- Comparaison des résultats

IV.4- CONCLUSION

CHAPITRE IV : PROPRIETES RESISTIVES

IV.1- INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à l'étude de la transition résistive des céramiques 2212 pures et des composites 2212/Ag.

Les résultats obtenus sur les céramiques frittées ($\phi_S = 100\%$) illustrent les effets dus à la granularité de ces supraconducteurs. Ils permettent de mieux comprendre les résultats obtenus sur les composites qui seront présentés et interprétés par la suite. Les conditions expérimentales de mesure de la résistivité sont décrites dans l'annexe A.

IV.2- COMPORTEMENTS RESISTIFS DES CERAMIQUES Pb 2212 et H 2212 :

IV.2.1- Résultats expérimentaux :

La figure IV.1 présente les courbes de résistivité en fonction de la température des céramiques Pb 2212 et H 2212. La représentation semi-logarithmique permet de visualiser l'ensemble de la transition supraconductrice depuis son origine (T_{C}^{onset}) jusqu'au point dont la résistivité n'est plus mesurable (T_{C}^{C}). La résistivité dans l'état normal de la céramique H 2212 est supérieure à celle de la céramique Pb 2212. L'amorce de la transition supraconductrice (T_{onset}) n'est pas clairement discernable comme pour les céramiques 2223 étudiées dans le chapitre II, car le comportement dans l'état normal n'est pas réellement linéaire. Cependant, elle semble s'effectuer à plus haute température pour la céramique H 2212. La température de résistivité nulle (T_{C}^{C}) est proche de 65 K pour la céramique Pb 2212, et de 52 K pour la céramique H 2212. Nous observons donc une largeur de transition beaucoup plus importante pour la céramique H 2212 (presque 30 K) que pour la céramique Pb 2212 (environ 10 K). Cette grande largeur de transition supraconductrice confirme le fait que les conditions de frittage utilisées pour la céramique H 2212 ne correspondent pas aux conditions de préparation de la phase Hoeschst $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (domaine de stabilité thermodynamique légèrement différent).

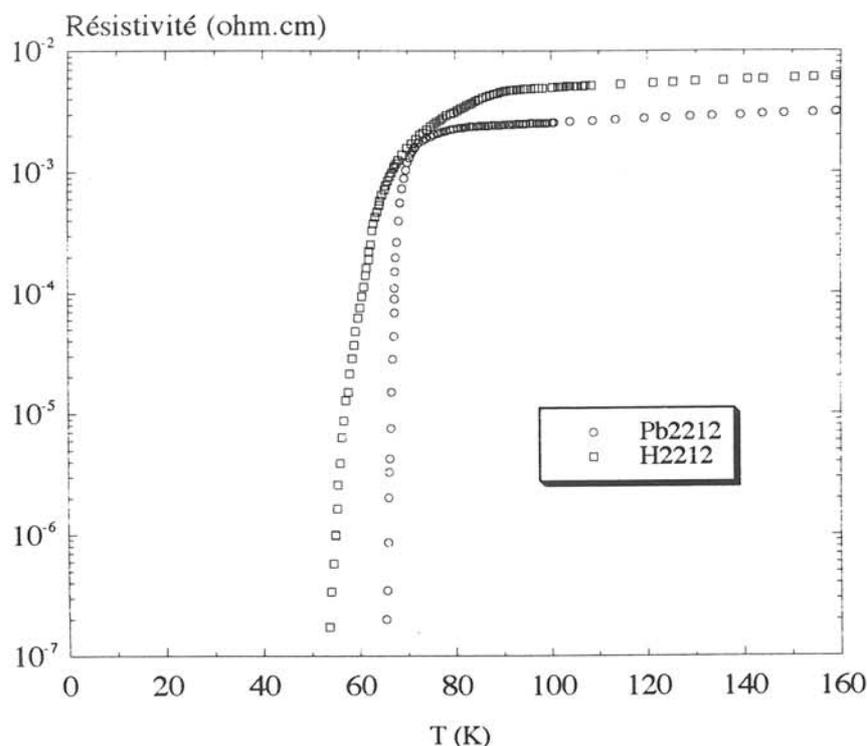


Figure IV.1 : Variation de la résistivité, en fonction de la température, des céramiques Pb 2212 et H 2212.

IV.2.2- Analyse phénoménologique de la transition des céramiques Pb 2212 et H 2212 :

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la différence essentielle entre les supraconducteurs granulaires "classiques" et les supraconducteurs à température critique élevée est l'existence, dans ces derniers, de différents niveaux de granularité [1, 2].

Rosenblatt et coll. [3, 4] ont proposé un modèle qui prend en compte cette granularité en distinguant les trois domaines de température, limités par T_{c^g} et T_{c^c} , tels qu'ils sont présentés à la figure IV.2. Ils décrivent la transition résistive des supraconducteurs granulaires en considérant successivement, lorsque la température décroît, la transition supraconductrice intragranulaire à $T = T_{c^g}$ et la transition intergranulaire à la cohérence de phase du paramètre d'ordre à $T = T_{c^c}$, induite par le couplage entre les grains.

Dans la région définie par $T > T_{c^g}$ dite de "paraconductivité", les fluctuations d'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur sont à l'origine d'un excès de conductivité qui apparaît dans l'arrondi de la courbe $\rho(T)$.

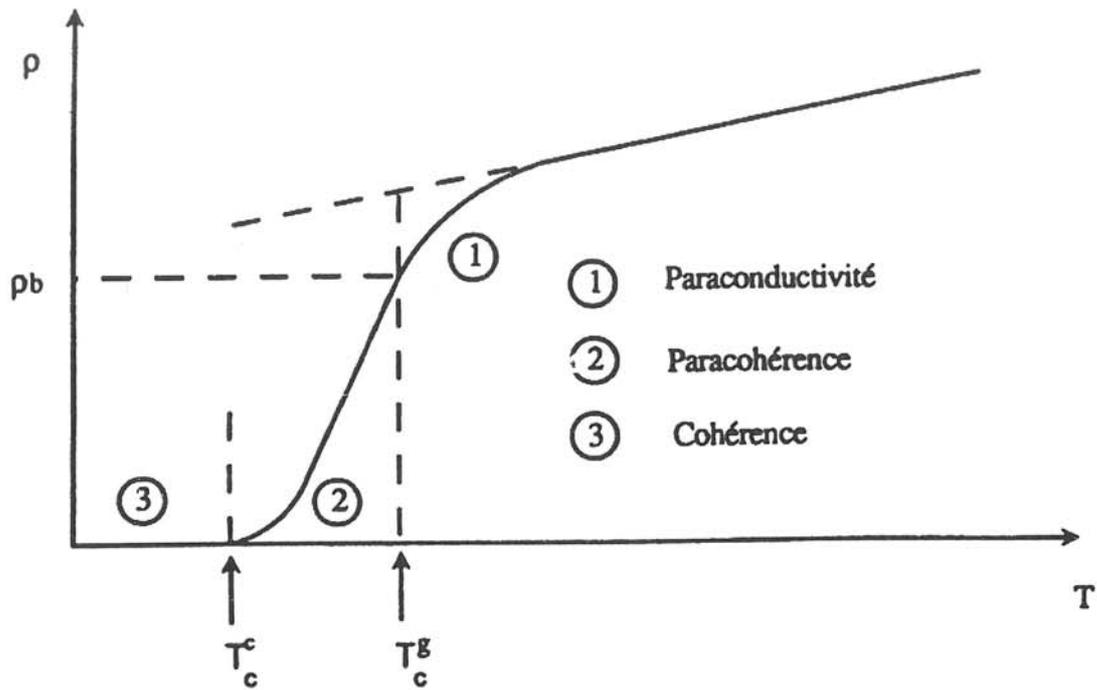


Figure IV.2 : Présentation schématique des domaines de paraconductivité, paracoherence et coherence dans les supraconducteurs à température critique élevée.

Dans la région définie par $T_c^c < T < T_c^g$, dite de "paracoherence", la résistivité est due aux barrières entre grains, puisque la résistivité des grains est nulle à $T < T_c^g$. Dans cette région, le comportement résistif de la céramique est dominé par des fluctuations de phase dans les grains, à l'origine de l'effet Josephson à travers les barrières.

A $T < T_c^c$, dans la région dite de "coherence", la résistivité macroscopique est nulle. Autour de T_c^c , dans la région critique, par analogie avec la transition paraferromagnétique, les grandeurs physiques varient en loi de puissance de la température réduite $t = (T - T_c^c)/T_c^c$ [5].

Pour $T > T_c^c$, on peut écrire que la résistivité (ρ) de la céramique comporte une contribution des barrières $\rho_b(T)$ et une contribution des grains $\rho_g(T)$:

$$\rho(T) = \rho_b(T) + \rho_g(T)$$

Pour $T < T_c^g$, la contribution des grains à la résistivité de la céramique est nulle ($\rho_g(T < T_c^g) = 0$) et la résistivité des barrières est affectée par les fluctuations de la phase du paramètre d'ordre dans les grains.

Ces fluctuations induisent un excès de conductivité, σ_{exc} :

$$\sigma_{exc} = \frac{1}{\rho_b(T)} - \frac{1}{\rho_b(T_c^g)}$$

ou encore en écrivant que $\rho(T) = \rho_b(T)$ pour $T < T_c^g$ et en posant $\rho_b(T_c^g) = \rho_b$:

$$\sigma_{exc} = \frac{1}{\rho(T)} - \frac{1}{\rho_b}$$

Cet excès de conductivité (σ_{exc}) doit être de la même nature que celui observé dans les supraconducteurs "classiques". Pour ces derniers, la relation semi-empirique $\sigma_{exc} \sim t^{-\alpha}$ avec $\alpha = 2,7$ (pour un milieu tridimensionnel) semble en bon accord avec l'expérience. Rosenblatt et coll. ont montré que cette relation s'applique bien à des céramiques YBaCuO et 2212 comme cela apparaît sur les courbes a et b de la figure IV.3 qui présentent les variations de la quantité :

$$\left(\frac{\rho(T)}{\rho_b - \rho(T)} \right)^{1/2.7}$$

en fonction de la variable réduite $t = (T - T_c^c)/T_c^c$. Par ailleurs, B. Ropers et coll. [6] ont montré que cette loi était vérifiée pour les céramiques YBaCuO dont la taille moyenne des particules était de 2 μm ou de 10 μm (figure IV.3, courbes c et d). D'après cette analyse, il existe donc deux contributions de la granularité à l'élargissement de la transition résistive. La première rend compte de la granularité à l'intérieur des grains, la seconde, à température plus basse, des couplages entre grains. La figure IV.4 présente les résultats obtenus sur les céramiques Pb 2212 et H 2212. Nous obtenons un bon accord entre les points expérimentaux et la relation proposée comme en témoigne le comportement linéaire dans la région de paracoherence. Les valeurs de ρ_b ($3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ et $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les céramiques Pb 2212 et H 2212 respectivement) correspondent au point d'inflexion de la courbe de résistivité en fonction de la température [7]. Ces valeurs constituent les limites de la résistivité des barrières à T_c . Dans le cas d'une transition supraconductrice relativement étroite comme pour la céramique Pb 2212 (figure IV.1), la correspondance entre la limite réelle et la valeur prise en compte n'est qu'approximative. En fait, les deux régimes de paraconductivité et de paracoherence semblent assez mal séparés pour la céramique Pb 2212 alors qu'elles le sont davantage pour la céramique H 2212. Par ailleurs, les effets dus à la granularité sont plus importants dans la céramique H 2212 à tous les niveaux (granulaire et intergranulaire). Les grains comme les contacts supraconducteurs entre grains sont de "mauvaise qualité".

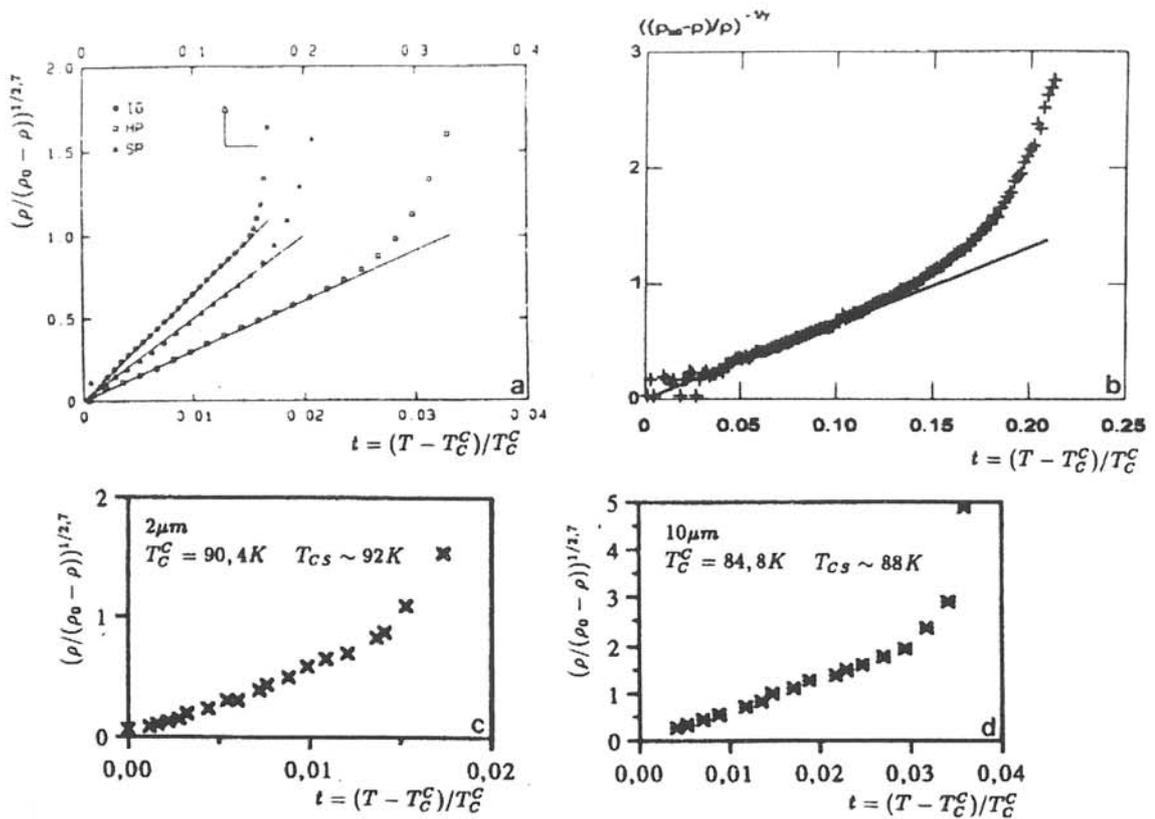


Figure IV.3 : Analyse de la transition à la cohérence :

- a) céramique d'YBaCuO (IG : porosité induite par exposition à la vapeur d'eau, HP : porosité élevée, SP : échantillon polycristallin) [5].
- b) Céramique de 2212 [7].
- c), d) Céramique d'YBaCuO (grains de 2 μm et 10 μm) [6].

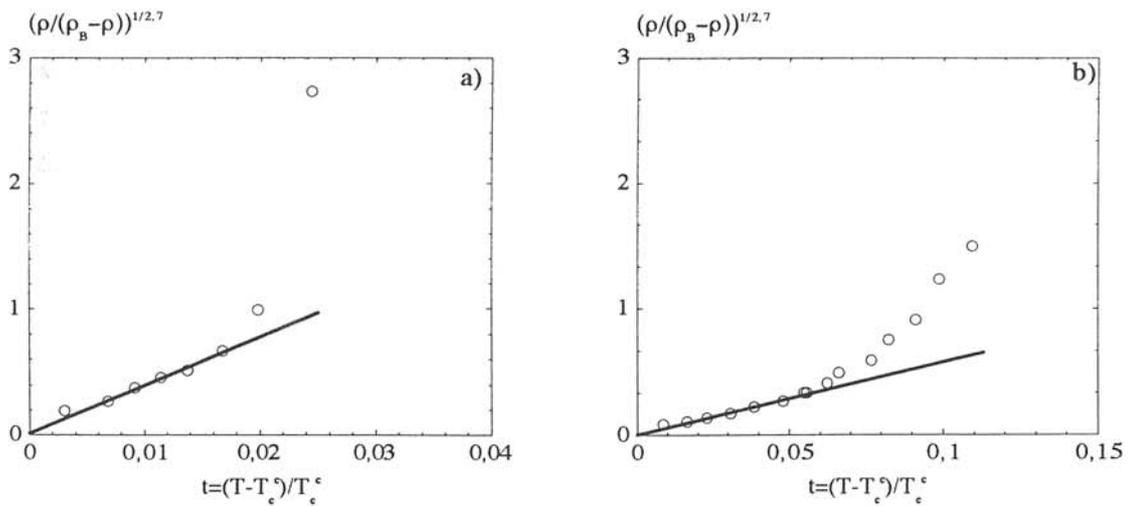


Figure IV.4 : Analyse de la transition résistive (résultats expérimentaux) :
a) Pb 2212
b) H 2212.

IV.3- COMPORTEMENTS RESISTIFS DES COMPOSITES Pb 2212/Ag et H 2212/Ag :

IV.3.1- Résultats expérimentaux :

IV.3.1.1- Analyse de la résistivité à température ambiante :

A température ambiante, si les constituants de départ n'ont aucunement réagi, les composites se présentent alors comme un mélange aléatoire de particules de conductivités différentes. Pour $T > T_C$, la céramique 2212 est un mauvais conducteur ($\rho_{293} \sim 10^{-2}$ - $10^{-3} \Omega.cm$) alors que l'argent est un bon conducteur ($\rho_{293} \sim 10^{-6} \Omega.cm$).

On doit donc s'attendre à une transition "bon conducteur-mauvais conducteur" lorsque la fraction volumique de particules de 2212 varie de 0 à 100%. Cette transition est mise en évidence à la figure IV.5, dans le cas des composites avec les poudres Pb 2212 (a) et H 2212 (b). Le rapport entre les conductivités limites ($\sigma_{Ag}/\sigma_{2212}$) étant trop proche de 1000, ces courbes ne peuvent être exploitées en termes de phénomènes critiques et de percolation [6]. Par contre, nous pouvons comparer les résultats expérimentaux avec la courbe calculée à partir d'un modèle de milieu effectif [8] a priori plus valable dans ce cas que la théorie de la percolation.

Pour un mélange de particules sphériques conductrices (σ_1) de concentration ϕ et de particules moins conductrices (σ_2) de concentration $(1-\phi)$, la valeur de la conductivité (σ_{eff}) du milieu effectif associé satisfait à :

$$\phi \frac{\sigma_1 - \sigma_{eff}}{\sigma_1 - 2 \sigma_{eff}} + (1 - \phi) \frac{\sigma_2 - \sigma_{eff}}{\sigma_2 - 2 \sigma_{eff}} = 0 \quad (1)$$

Les deux types de particules jouent ici un rôle parfaitement symétrique. L'équation (1) admet pour solution :

$$\begin{aligned} \sigma_{eff} &= f \sigma_1 \\ f &= a + \sqrt{a^2 + \frac{x}{2}} \\ a &= 1/4 ((3\phi - 1) (1 - x) + x) \\ x &= \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \end{aligned}$$

Les résultats du milieu effectif apparaissent en trait plein sur la figure IV.5. L'évolution de la résistivité des deux types de composites suit dans l'ensemble la loi déduite du modèle du milieu effectif sauf aux fortes concentrations en phase supraconductrice. Une

interprétation de cette divergence peut être proposée en tenant compte des hypothèses propres à ce modèle et des microstructures de ces matériaux.

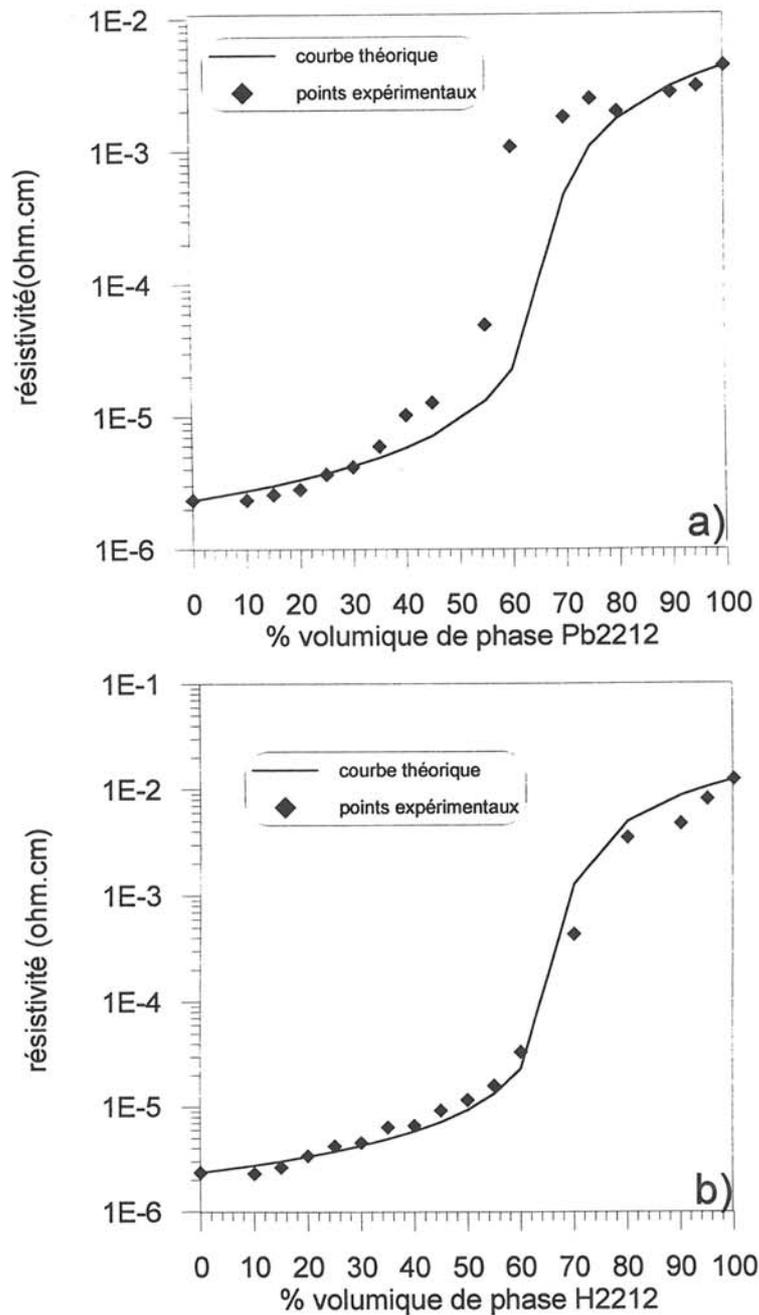


Figure IV.5 : Variation de la résistivité à température ambiante en fonction de la composition: a) Pb 2212, b) H 2212. Les courbes en trait plein sont calculées d'après le modèle du milieu effectif.

En fait, le modèle considère des matériaux binaires, tel que 2212 + Ag, et ne prend pas en compte la présence d'une troisième "phase", ici, la porosité. Et nous avons effectivement montré que celle-ci devenait importante pour les fortes teneurs en phase au bismuth. D'autre part, l'aspect anisotrope des grains supraconducteurs n'est pas non plus pris en compte (les particules des deux constituants sont supposées sphériques), effet qui sera d'autant plus sensible que la quantité de cette phase sera importante.

De manière plus précise, il apparaît que la résistivité des composites H 2212 (b) présente un meilleur accord entre expérience et modèle que celle des échantillons Pb 2212 (a). Cette différence de comportement est bien évidemment relative aux différences de microstructure existant entre ces deux types de matériaux (porosité, taille des grains) mises en évidence au chapitre III. Toutefois, elle est difficile à quantifier d'autant plus que le modèle simple du milieu effectif ne tient pas compte d'une éventuelle interaction entre les différents constituants du mélange. Or, l'étude microstructurale présentée au chapitre III a clairement montré une évolution de la taille des grains plus importante pour la céramique Pb 2212 et les composites Pb 2212/Ag, vraisemblablement activée par la présence de l'argent comme le mentionne de nombreux travaux dans la littérature. Inversement, l'effet de l'argent n'apparaît pas aussi net pour les composites H 2212/Ag.

Si le modèle du milieu effectif ne peut pas être exploité pour décrire de manière fine la résistivité à température ambiante de ces matériaux, le paramétrage que nous proposons permet d'appréhender de manière simple la différence de comportement résistif existant entre les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag. L'étude des transitions résistives supraconductrices de ces matériaux va nous permettre de traiter de façon plus approfondie ces différences.

IV.3.1.2- Comportement aux fortes concentrations en 2212 :

IV.3.1.2a- Composites Pb 2212/Ag :

La figure IV.6 présente les courbes que nous avons obtenues pour le comportement résistif de composites Pb 2212/Ag à forte teneur en Pb 2212 (100%, 95%, 90%, 80%). Nous représentons les courbes de variations relatives $R(T)/R(100K)$ des résistances avec la température pour nous affranchir des différences importantes de résistivité dans l'état normal entre les composites dues à la présence de l'argent. Nous observons une augmentation continue de la température de résistivité nulle T_c^C des composites par rapport à celle de la céramique Pb 2212 jusqu'à l'adjonction de 20% d'argent ($\phi_s = 80\%$). La figure IV.7 montre qu'en dessous de 80% volumique en phase Pb 2212, T_c^C diminue légèrement. Cette température est maximale pour $\phi_s = 80\%$ et sa valeur est

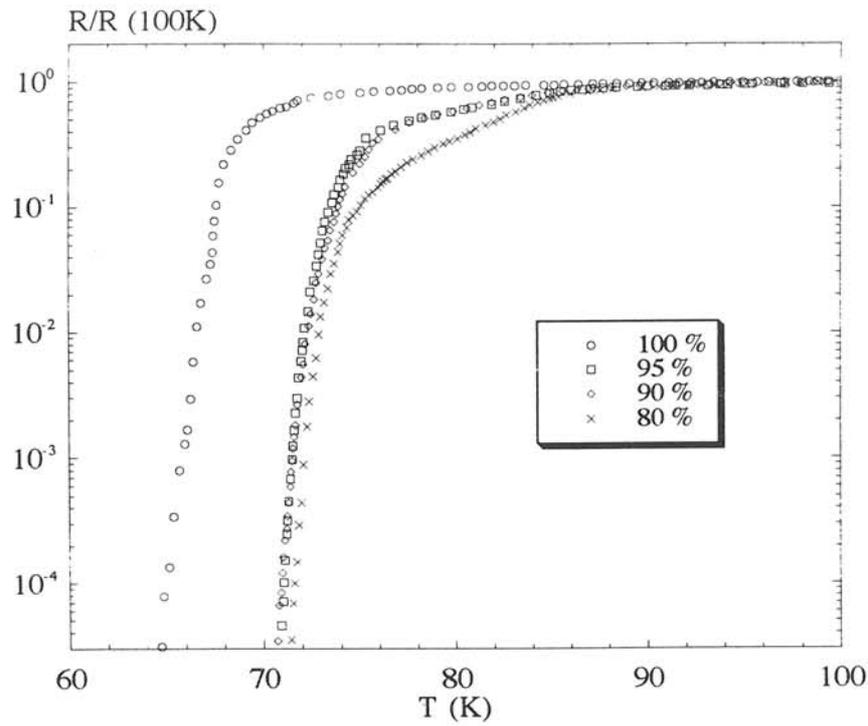


Figure IV.6 : Variation de la résistance normalisée en fonction de la température des composites Pb 2212/Ag à forte teneur en Pb 2212.

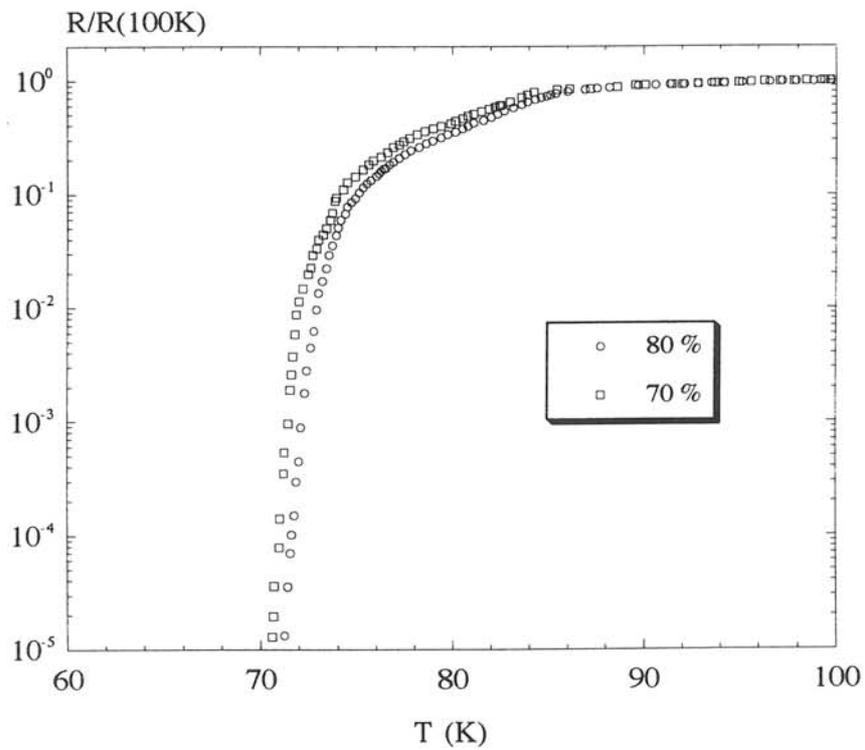


Figure IV.7 : Début de la diminution de la température de transition supraconductrice avec la composition pour les composites Pb 2212/Ag.

d'environ 72 K, alors qu'elle n'est que de 65,2 K pour la phase 2212 pure ($\phi_S = 0$). L'adjonction d'argent améliore, à la fois la qualité des contacts entre les grains de Pb 2212, et la qualité des grains eux-mêmes, puisque la totalité de la transition supraconductrice est translatée vers des températures plus élevées. Paradoxalement, la largeur totale de la transition semble accrue pour les composites. La contribution intragranulaire comme la contribution intergranulaire semblent élargies. Il convient tout de même de noter que la définition de ces deux contributions pour la céramique Pb 2212 comme pour ses composites n'est pas bien nette. Par ailleurs, la forme du début de la transition évolue avec le taux en argent. Le T_{Onset} de la céramique pure augmente dès qu'une faible quantité d'argent est ajoutée, ensuite, il ne varie plus avec le taux en argent.

Globalement, nous constatons, pour cette série de composites, une amélioration significative de la transition supraconductrice de la céramique pure par adjonction d'une faible quantité d'argent. Cette amélioration se traduit par un déplacement de la transition supraconductrice vers des températures plus élevées.

Le pourcentage volumique de porosité dans les échantillons considérés (cf tableau III.1.a) étant relativement proches les uns des autres, nous ne pouvons pas attribuer les phénomènes observés à une variation du volume de porosité.

IV.3.1.2b- Composites H 2212/Ag :

La figure IV.8 présente la variation de $R(T)/R(100\text{ K})$ en fonction de la température des matériaux H 2212/Ag de composition volumique en supraconducteur $\phi_S = 100, 90, 70$ et 60% . Contrairement aux composites Pb 2212/Ag, il n'y a pratiquement aucune évolution de ces courbes jusqu'à une composition nominale de 70% volumique en H 2212. Par contre, dès $\phi_S = 60\%$, la température de résistivité nulle (T_C^C) commence à diminuer alors que le T_{Onset} de la transition ne semble pas varier. Nous discuterons plus en détail de cette évolution de la transition résistive avec la composition dans le paragraphe IV.3.1.3.

Nous n'observons pas l'amélioration des propriétés supraconductrices par adjonction d'argent comme pour les composites Pb 2212/Ag. Les compacités de tous ces échantillons étant très proches (cf chapitre III), une variation de la fraction volumique de pores ne peut toujours pas expliquer les phénomènes observés.

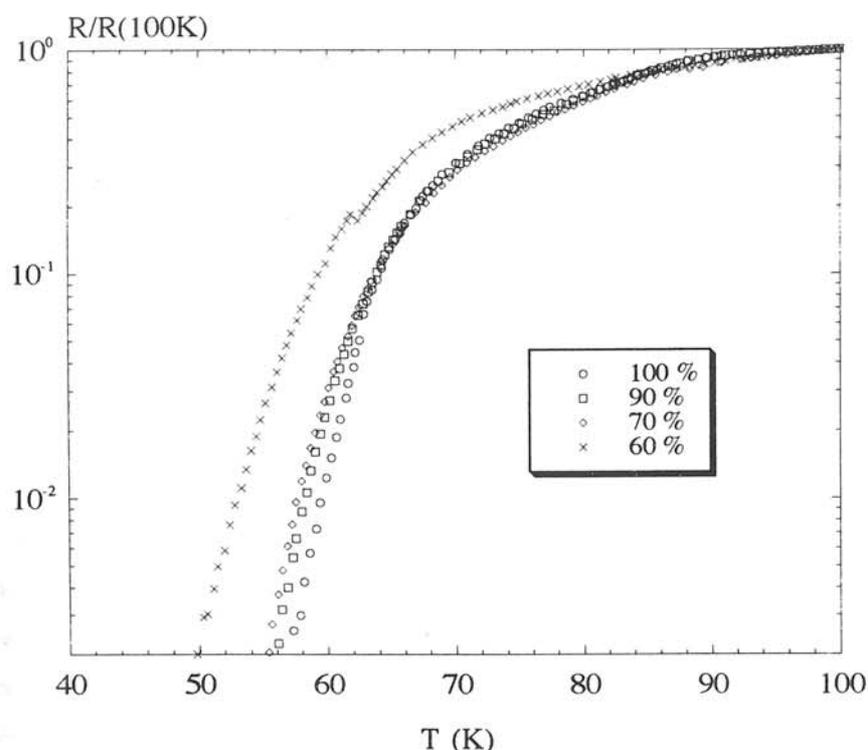


Figure IV.8 : Variation de la résistance normalisée en fonction de la température des composites H 2212/Ag à forte teneur en H 2212.

IV.3.1.2c- Discussion :

Pour les fortes compositions en supraconducteur, l'étude de la résistivité des deux séries de composites nous donne deux résultats différents.

Pour les composites Pb 2212/Ag, nous avons globalement amélioration de la transition résistive, alors que celle des composites H 2212/Ag est inchangée. S. Jin et al. [9] ne constatent pratiquement aucun changement dans la transition résistive en température d'un mélange de phases supraconductrices 2212 + 2223 et d'un peu d'argent. En revanche, de nombreux autres auteurs signalent, au contraire, une amélioration de l'ensemble des propriétés de transport (T_c , J_c) des phases supraconductrices au bismuth (2201, 2212, 2223) au contact de l'argent. T. D. Dzhafarov et al. [10] comparent des films du système BiPbSrCaCuO évaporés sur des substrats MgO avec ou sans argent. Ils montrent que, dans les deux cas, en chauffant à 835°C ou 845°C sous air, il se forme un mélange de phases 2212 et 2223 possédant un très fort degré de texturation avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Ils observent, lors du traitement thermique, une diffusion de l'argent dans le film supraconducteur. Ils constatent au niveau de la microstructure, une meilleure cristallinité, un plus fort degré de texturation, et une plus grande densité des films supraconducteurs déposés sur substrat

Ag/MgO. Ils notent une faible réduction (0,6-0,8%) du paramètre cristallin selon l'axe c des phases supraconductrices. La résistivité du film supraconducteur à température ambiante est divisée par deux ou trois. La température critique (T_c^C) du film supraconducteur est alors significativement augmentée (T_c^C passe de 83 K à 106 K) ainsi que la densité de courant critique (J_c passe de $1,1 \cdot 10^4$ A/cm² à $2 \cdot 10^4$ A/cm² pour $T = 77$ K et $H = 0$ T). L'interdiffusion entre l'argent et les phases supraconductrices au bismuth joue un rôle important dans la qualité de l'interface Ag/BiPbSrCaCuO et détermine la microstructure et les propriétés de transport des matériaux contenant de l'argent [11, 12]. L'augmentation de la température critique (T_c^C) et de la densité de courant critique suggèrent que la diffusion de l'argent stimule le couplage intergranulaire. Y Feng et al. ont étudié l'interface Ag/2212 par HRTEM dans des composites élaborés par la méthode "powder in tube" [13]. Ils n'observent pas l'interdiffusion Ag/BiSrCaCuO comme dans les travaux précédents, mais les conditions expérimentales ainsi que les matériaux de départ sont différents (en particulier l'argent qui est soit issu de l'évaporation thermique d'une solution [10], soit à l'état massif [13]). Cependant, l'argent et la phase 2212 ont une forte interaction à leur interface. Cette dernière est absolument exempte de phase secondaire. Elle est constituée d'une demi-maille de la phase 2201. La phase 2212 adjacente possède aussi une grande cristallinité et une forte texturation.

Dans la majorité des cas [14-17], l'amélioration des propriétés de transport est exclusivement attribuée à l'orientation mécanique des grains de la phase supraconductrice lors du procédé d'élaboration du matériau. Mais, ainsi que l'ont montré R. Ray et E. E. Hellstrom [18] pour les travaux de Y. Feng et al. [13], la phase 2212 lors du frittage est totalement fondue puis recristallisée en présence d'argent en abaissant progressivement la température. Le laminage ayant eu lieu avant l'opération de frittage, Y. Feng souligne qu'il est alors invraisemblable que le procédé de déformation mécanique soit seul à l'origine de la texturation du matériau. Il montre alors que le système BSCCO produit des microfacettes pour augmenter l'aire de contact de ses plans (001) avec l'argent afin de minimiser l'énergie libre du système.

Au vu de cette bibliographie, nous pouvons penser qu'il y a donc une interaction entre la phase supraconductrice et l'argent dans nos matériaux composites. Toutefois, pourquoi ne l'observons-nous seulement dans le cas des composites Pb 2212/Ag et pas dans celui des composites H 2212/Ag ? Il semble que l'argent influe directement sur la croissance cristalline de la phase supraconductrice en particulier en favorisant le développement de plans (001) à son contact [13]. Or, nous avons vu dans le chapitre III, que la microstructure de la phase Pb 2212 évolue lors du frittage (croissance granulaire marquée) alors que ce n'est pas le cas de la phase H 2212. Cette absence de développement de la taille des grains rend moins aisé l'effet de synergie avec l'argent.

En réalité l'influence de l'argent sur la microstructure de la phase Pb 2212 n'explique pas totalement l'amélioration des joints de grain dans les composites. L'amélioration des contacts intergranulaires liée à la présence de l'argent n'est pas toujours bien comprise que ce soit pour les céramiques YBaCuO [19], ou pour les céramiques au bismuth. Cependant, il est clair que la qualité du contact intergranulaire dépend de la chimie des objets en contact (cristallinité, défauts...) et de la géométrie du contact (surface, angle de désorientation entre les grains). Or, tout nous laisse à penser que, dans le cas de la phase Pb 2212, l'argent a une influence sur ces deux paramètres. Une influence directe sur la chimie de l'interface supraconducteur-supraconducteur peut être envisagée comme le proposent Matsumoto et al. [20] dans le cas d'YBaCuO/Ag, tout comme une action locale de l'argent sur la géométrie de contact entre grains supraconducteurs ainsi que cela a été évoquée par d'autres auteurs pour YBaCuO/Ag [19] et BiSrCaCuO/Ag [21].

Les joints intergranulaires des céramiques supraconductrices sont aussi sensibles à la stœchiométrie en oxygène et à la présence de défauts à l'interface [22, 23]. Il apparaît donc extrêmement difficile de connaître l'influence réelle de l'argent sur des objets aussi peu étendus et aussi sensibles que les contacts intergranulaires supraconducteurs. Ce sujet constitue une étude intéressante qui mériterait d'être développée et que nous aborderons en partie en mettant en œuvre la spectrométrie de photoélectrons X (XPS).

IV.3.1.3- La transition de percolation supraconductrice :

Nous présenterons successivement les résultats obtenus sur les composites élaborés à partir de la phase Pb 2212 puis ceux obtenus à partir de la phase H 2212.

IV.3.1.3a- Composites Pb 2212/Ag :

La figure IV.9 représente les variations avec la température de la résistance normalisée d'échantillons composites Pb 2212/Ag avec différentes compositions volumiques nominales en supraconducteur. Nous observons pour les composites à fraction volumique nominale en supraconducteur décroissante ($95\% > \phi_s \geq 0\%$) un élargissement de la transition résistive lorsque la concentration en Pb 2212 diminue. Nous remarquons que la température critique initiale (T_{onset}) des composites de composition $45\% \geq \phi_s \geq 20\%$ est invariable mais diffère de celui du composite contenant 95% volumique de Pb 2212. Les composites à faible concentration en Pb 2212 présentent donc, contrairement aux composites à forte concentration, un comportement commun à haute température avec un T_{onset} uniforme d'environ 75 K. Pour les températures supérieures à T_{onset} , le comportement est dominé par l'argent, meilleur conducteur que

Pb 2212 dans l'état normal, alors que pour les températures inférieures à T_{Onset} , l'état supraconducteur de Pb 2212 fait chuter plus rapidement la résistivité du composite par rapport à celle de l'argent pur. La transition s'élargit brutalement entre $\phi_S = 25\%$ et $\phi_S = 20\%$. La résistivité nulle est observée pour tous les composites jusqu'à la composition limite $\phi_S = 20\%$. Les composites $\phi_S = 15\%$ et $\phi_S = 10\%$ ne présentent pas de transition supraconductrice et leur résistivité à très basse température est voisine de celle de l'argent pur.

Ces résultats s'appuient sur les compositions volumiques nominales en supraconducteur ; or nous avons noté, dans le chapitre III, la présence d'une fraction volumique variable en porosité. L'influence réelle de la porosité sur la résistivité des composites est toujours très délicate à quantifier car le système comporte alors une composante isolante en proportion variable. Nous ne pouvons alors prendre en compte que l'influence directe de la dilution supplémentaire des autres constituants qu'elle occasionne par sa présence. Si nous considérons la composition réelle des composites de fraction volumique nominale $\phi_S = 35\%$ et $\phi_S = 30\%$, nous obtenons $\phi_S^R(35\%) = \phi_S^R(30\%) = 24,9\%$. Il semble donc logique que ces deux composites aient un comportement résistif identique comme nous l'observons sur la figure IV.9. Cet exemple montre que l'interprétation des résultats doit toujours se faire en considérant la présence de cette porosité.

IV.3.1.3b- Composites H 2212/Ag :

La figure IV.10 représente les variations avec la température de la résistance normalisée d'échantillons composites H 2212/Ag avec différentes compositions volumiques nominales en supraconducteur.

Globalement, nous retrouvons l'élargissement de la transition résistive lorsque la concentration en supraconducteur diminue. Cependant, plusieurs différences sont à souligner.

Tout d'abord, l'amorce de la transition supraconductrice se produit seulement avec un faible écart à la courbe de résistivité de l'argent et cela, sur un domaine en température d'autant plus large, que la composition en supraconducteur est faible. Il est donc difficile de définir le début de la transition (T_{Onset}) pour ces composites, et donc d'affirmer qu'il ne varie pas avec la composition (ϕ_S).

La transition supraconductrice s'élargit assez brutalement entre $\phi_S = 40\%$ et $\phi_S = 35\%$. La dernière composition pour laquelle la résistivité nulle est atteinte est $\phi_S = 30\%$. Pour les composites Pb 2212/Ag, nous avons observé les mêmes phénomènes mais pour des compositions volumiques nominales $\phi_S = 25\%$ et $\phi_S = 20\%$. En tenant compte du volume des porosités, nous obtenons les compositions volumiques

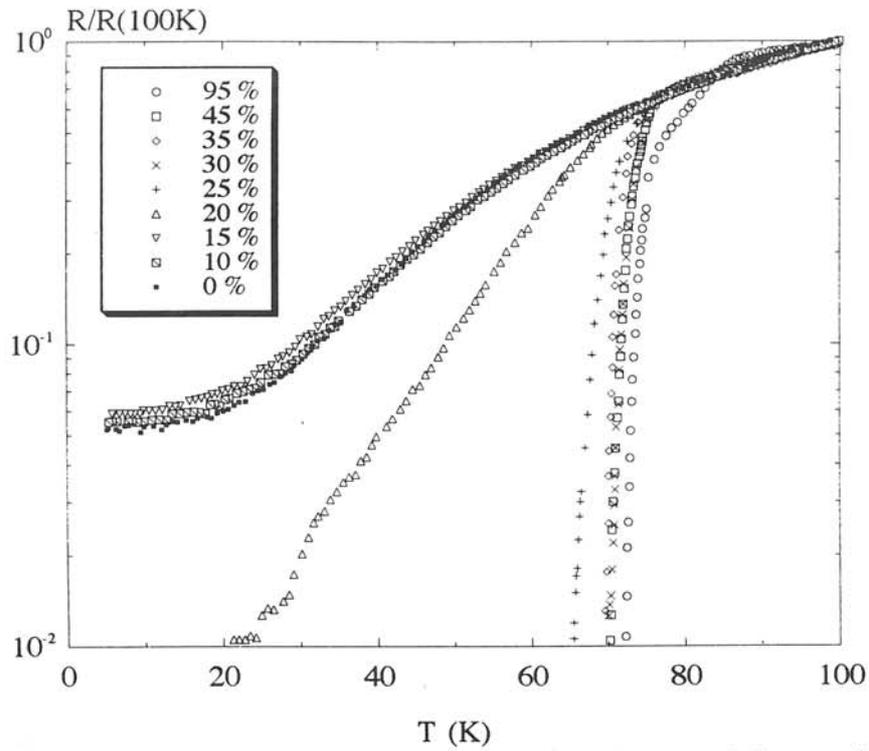


Figure IV.9 : Variation de la résistance normalisée en fonction de la température de composites Pb 2212/Ag avec différentes compositions.

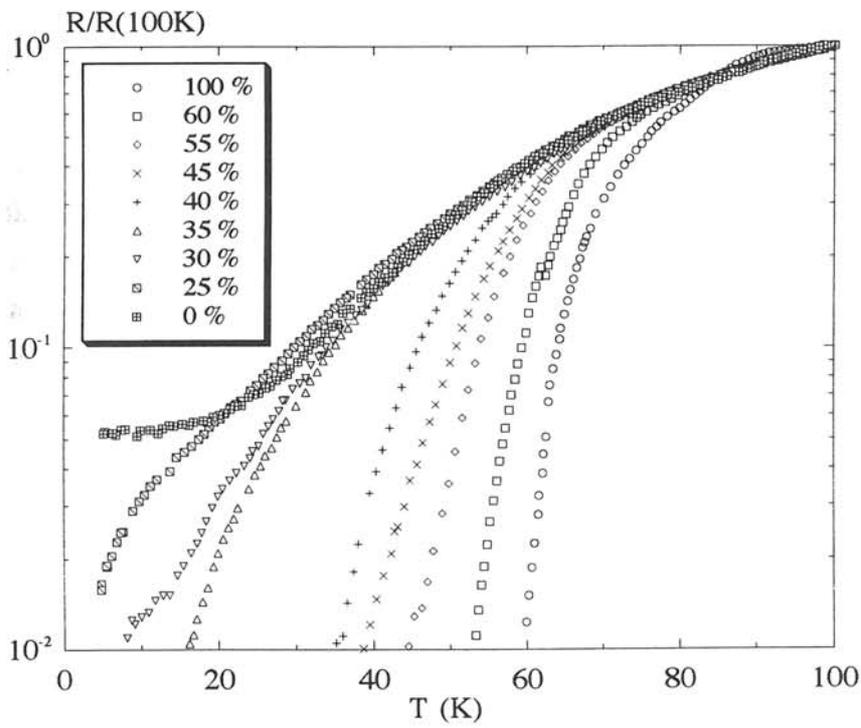


Figure IV.10 : Variation de la résistance normalisée en fonction de la température de composites H 2212/Ag avec différentes compositions.

réelles $\phi_S^R(25\%) = 22,3\%$ et $\phi_S^R(20\%) = 18,5\%$, pour les composites Pb 2212/Ag, et $\phi_S^R(40\%) = 30,5\%$ et $\phi_S^R(30\%) = 22,3\%$ pour les composites H 2212/Ag. L'écart entre ces compositions est donc plus faible que ne le laissent paraître les compositions volumiques nominales.

Enfin, comme le montre la figure IV.11, les composites à très faible teneur en phase au bismuth ($\phi_S = 20\%$, 15% , 10%) n'ont pas d'amorce de transition supraconductrice tout comme les composites Pb 2212/Ag avec $\phi_S = 15\%$ et $\phi_S = 10\%$. De plus, leur résistivité à basse température est supérieure à celle de l'argent pur. L'écart de résistivité avec la courbe de l'argent diminue lorsque la concentration en H 2212 diminue (en tenant compte de la porosité). Par contre le composite $\phi_S = 25\%$ présente un comportement résistif intermédiaire (figure IV.10). La courbe de résistivité est au-dessus de celle de l'argent pur en début de transition, puis, en-dessous après amorce d'une transition supraconductrice.

IV.3.1.3c- Discussion :

Nous observons, donc, pour les deux séries de composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag un élargissement de la transition résistive lorsque la concentration en 2212 diminue.

Ce phénomène a déjà été observé sur les composites aléatoires YBaCuO/Ag par B. Ropers [6], puis par S. Dubois [24]. B. Ropers et al. ont montré que la transition résistive des échantillons composites YBaCuO/Ag était dominée par les comportements des jonctions intragranulaires [25].

Pour qu'un échantillon composite présente un comportement résistif supraconducteur ($\rho = 0$), il est nécessaire qu'il existe un amas infini "géométrique" de grains de 2212 en contact. Il faut donc que sa composition soit située au-dessus du seuil de percolation géométrique attendu dans ce type de composite binaire (grains dispersés dans une matrice continue), vers 20% volumique de grains supraconducteurs. Cette condition nécessaire n'est cependant pas suffisante, puisqu'il faut, en effet, que les contacts entre les grains de 2212 soient eux-mêmes supraconducteurs pour que le composite ait une résistance nulle. Cette condition suffisante est qu'il existe un amas infini de "jonctions supraconductrices".

Les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag dont la résistivité devient nulle possèdent donc un amas infini de "jonctions supraconductrices". Mais si toutes ces jonctions étaient identiques, c'est-à-dire caractérisées par une même température de couplage intergrains T_{cj} , tous les composites dont la composition est située au-dessus du seuil de percolation géométrique devraient être supraconducteurs à T_{cj} . Il devient donc impossible de justifier des températures de résistance nulle inférieures de 40 degrés à celle

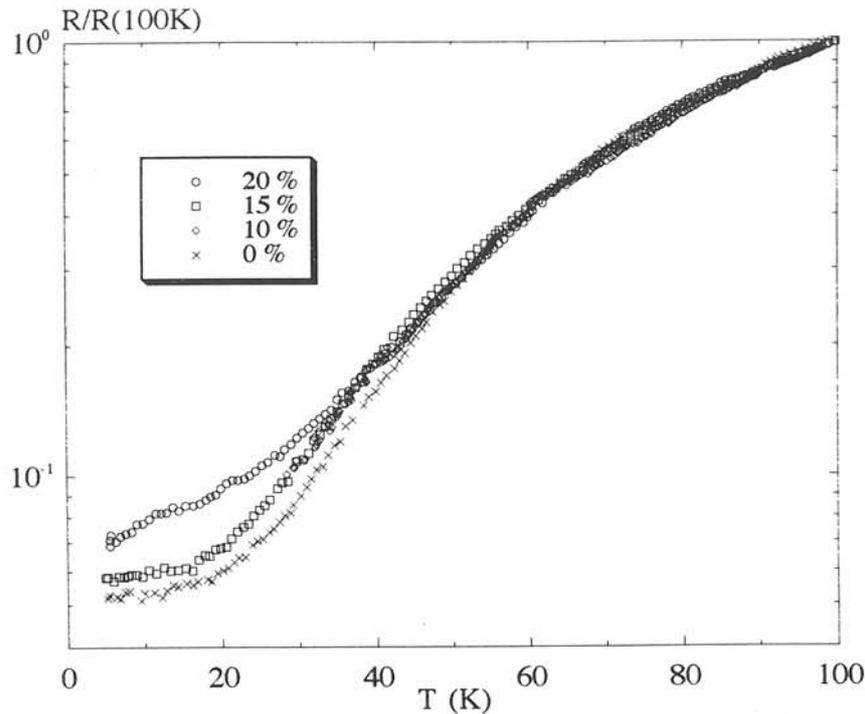


Figure IV.11 : Variation de la résistance normalisée en fonction de la température des composites H 2212/Ag pour les faibles compositions en phase supraconductrice.

de la céramique pure. Nous sommes donc conduits à admettre qu'il existe une distribution des valeurs des températures de transition T_{cj} , analogue au modèle proposé par Deutscher et al. [26] pour les composites Al_2O_3/Al . Dans le cadre de cette hypothèse, un composite situé exactement au seuil de percolation géométrique présentera une résistance nulle à une température représentative de la température critique des jonctions les plus "faibles" (T_{cj} les plus basses). La largeur de la transition résistive d'un tel composite est alors directement liée à la largeur de la distribution des valeurs de T_{cj} . Pour un échantillon de composition située au dessus du seuil géométrique, la condition est satisfaite dès que, pour une température donnée, un nombre suffisant de jonctions est devenu supraconducteur pour former un amas infini supraconducteur sur l'amas infini géométrique. La largeur de la transition résistive dépend alors de la fonction de distribution des températures T_{cj} et de la composition initiale. En effet, il est évident que la condition d'existence d'un amas infini supraconducteur sera satisfaite pour une fraction de jonctions supraconductrices d'autant plus faible que le composite contient plus de phase supraconductrice.

En-dessous du seuil de percolation "géométrique" des jonctions intergrains, la résistivité des composites ne peut pas être nulle quelle que soit la température car l'amas infini supraconducteur ne peut pas exister. Cependant, des amas supraconducteurs finis existent et participent à un excès de conductivité du composite par rapport au

comportement de l'argent pur [6]. Plus la concentration en supraconducteur diminue, plus ces amas supraconducteurs finis sont assimilables à des grains isolés qui contribuent de moins en moins au comportement résistif du matériau.

Aux erreurs expérimentales près, il semble que les échantillons composites Pb 2212/Ag présentent à température suffisamment faible, une résistance nulle dès lors que la fraction volumique réelle de Pb 2212 excède 20%. Le seuil de percolation "supraconductrice" coïncide donc avec le seuil de percolation "géométrique", ce qui laisse à penser que toutes les jonctions Pb 2212-Pb2212 deviennent supraconductrices avec la température. Dès que la concentration en supraconducteur ne permet plus la présence de l'amas infini supraconducteur ($\rho \neq 0$), la résistivité des composites est approximativement celle de l'argent pur.

Pour les composites H 2212/Ag, une fraction volumique réelle minimale de 22,3 % est nécessaire pour atteindre une température de résistance nulle. Le seuil de percolation "supraconductrice" est donc supérieur au seuil de percolation "géométrique", si ce dernier est identique dans les deux séries de composites. Dans ce cas, une partie des jonctions H 2212-H 2212 ne devient jamais supraconductrice quelle que soit la température. Un phénomène analogue est évoqué dans les composites YBaCuO/CuO par S. Dubois et al., qui ont pu montrer que seulement un quart des jonctions entre les grains d'YBaCuO devenaient supraconductrices avec la température [24]. Dès que la concentration en supraconducteur ne permet plus la présence de l'amas infini supraconducteur, la résistivité du composite ne devient jamais nulle avec la température mais elle devient plus faible que la résistivité de l'argent pur pour le composite de concentration $\phi_S = 25\%$.

Nous notons, ici, l'excès de conductivité engendré par les amas finis supraconducteurs à basse température. La taille moyenne des grains de la céramique H 2212 étant supérieure à celle des grains de la céramique Pb 2212, ces résultats sont en accord avec les observations faites par B. Ropers et al. sur les composites YBaCuO(10 μm)/Ag et YBaCuO(2 μm)/Ag. Par contre, dès que la concentration ϕ_S devient inférieure ou égale à 20%, nous n'observons pas d'excès de conductivité par rapport à l'argent qui diminuerait avec la composition, mais en revanche, nous observons un excès de résistivité qui diminue avec la composition. Ce comportement résistif est à rapprocher de celui qu'aurait le métal argent contenant une impureté résistive en quantité de plus en plus faible. Ce phénomène est sans doute imputable à une plus grande résistivité des contacts H 2212-Ag.

En conclusion, nous constatons une réelle analogie entre les systèmes composites 2212/Ag, YBaCuO/Ag [6, 24] et YBaCuO/CuO [24]. B. Ropers et al. ont développé un modèle phénoménologique de la transition résistive de ces matériaux que nous allons appliquer aux composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

IV.3.2- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag :

IV.3.2.1- Le modèle de B. Ropers (YBaCuO/Ag) et de S. Dubois (YBaCuO/CuO) :

La variation de la température T_C^C avec la concentration interdit l'hypothèse d'une température critique identique pour tous les liens intergranulaires. La densité de liens supraconducteurs est alors une fonction de la température $p_S(T)$ et peut s'écrire sous la forme $p_0^S \cdot J(T)$ où p_0^S et $J(T)$ représentent respectivement la densité de liens supraconducteurs à température nulle et la probabilité de transition à l'état supraconducteur d'un contact grain-grain en fonction de la température.

Théoriquement, les composites constituent, à basse température, un réseau désordonné ternaire dans lequel il existe des liens conducteurs constitués d'argent ou d'YBaCuO dans l'état normal et des liens supraconducteurs. Ce composite peut toutefois être assimilé à un système binaire ; cette approximation revient à ne pas différencier les conductivités de l'argent et de l'YBaCuO dans l'état normal. Il existe alors dans le composite, des liens "normaux" en proportion $[1 - p_S(T)]$ et supraconducteurs en proportion $p_S(T)$. Soit p_C la densité de liens supraconducteurs pour laquelle apparaît un amas infini supraconducteur. A température nulle, une densité volumique critique de grains (supraconducteurs) $\phi_S^*(0 \text{ K})$ est définie telle que $p_S(\phi_S^*) = p_C$. Pour les matériaux composites tels que $\phi > \phi_S^*(0 \text{ K})$, il existe une température critique (T_C^C) positive pour laquelle la résistivité du composite est nulle et telle que $p_S(T_C^C) = p_C$. Au dessus de cette température, la résistivité du composite doit varier selon la loi classique de la percolation :

$$\begin{aligned} \rho &= A \cdot [p_C - p_S(T)]^s, \text{ avec } s = 0,7 \\ \text{soit, } \rho &= A \cdot [p_C - p_0^S \cdot J(T)]^s \end{aligned} \quad (2)$$

A est une fonction variant peu avec la température, dépendant de ϕ_S .

Soit ρ_n la résistivité qu'aurait le composite si toutes les jonctions intergranulaires étaient à l'état normal ($p_S = 0$), $\rho_n = A \cdot (p_C)^s$.

Il vient alors :

$$\frac{\rho}{\rho_n} = \left(\frac{p_C - p_0^S \cdot J(T)}{p_C} \right)^s$$

d'où l'on déduit :

$$J(T) = \frac{p_C}{p_0^S} \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_n} \right)^{1/s} \right]$$

Si on admet que, dans une série donnée de composite, p_c est une constante, alors $\frac{p_c}{p_0^s}$ ne dépend que de ϕ_s .

L'application directe de ce formalisme conduit à déterminer la variation avec la température de :

$$\left[1 - \left(\frac{\rho(T)}{\rho_n(T)} \right)^{1/s} \right]$$

c'est-à-dire $p_0^s/p_c \cdot J(T)$, quand la résistivité du composite est non nulle ($T > T_c^c$).

B. Ropers a montré que, toutes les courbes :

$$\left[1 - \left(\frac{\rho(T)}{\rho_n(T)} \right)^{1/s} \right]$$

des composites de concentration $\phi_s < \phi_s^*$, c'est-à-dire telle que T_c^c n'existe pas, sont affines, le rapport d'affinité étant p_0^s/p_c : ceci démontre que $J(T)$ est une fonction indépendante de ϕ_s (dans une série donnée de composites). Lorsque la concentration est $\phi > \phi_s^*$, la fonction $J(T)$ ne peut être déterminée qu'à $T > T_c^c(\phi)$ ($\rho \neq 0$). B. Ropers a montré de la même manière que les courbes $J(T)$ sont affines au moins pour $T > T_c^c(\phi)$ (sur la figure IV.12 les "paliers" à $T < T_c^c(\phi)$ pour $\phi > \phi_s^*$ représentent en réalité la valeur $J(T_c^c)$ correspondante). Aux incertitudes expérimentales près, les courbes $J(T)$ présentées à la figure IV.12 se superposent bien entre T_c^c et T_c (ou entre $T = 0$ K et T_c lorsque T_c^c n'existe pas) ce qui révèle l'identité des distributions des températures de couplage entre grains.

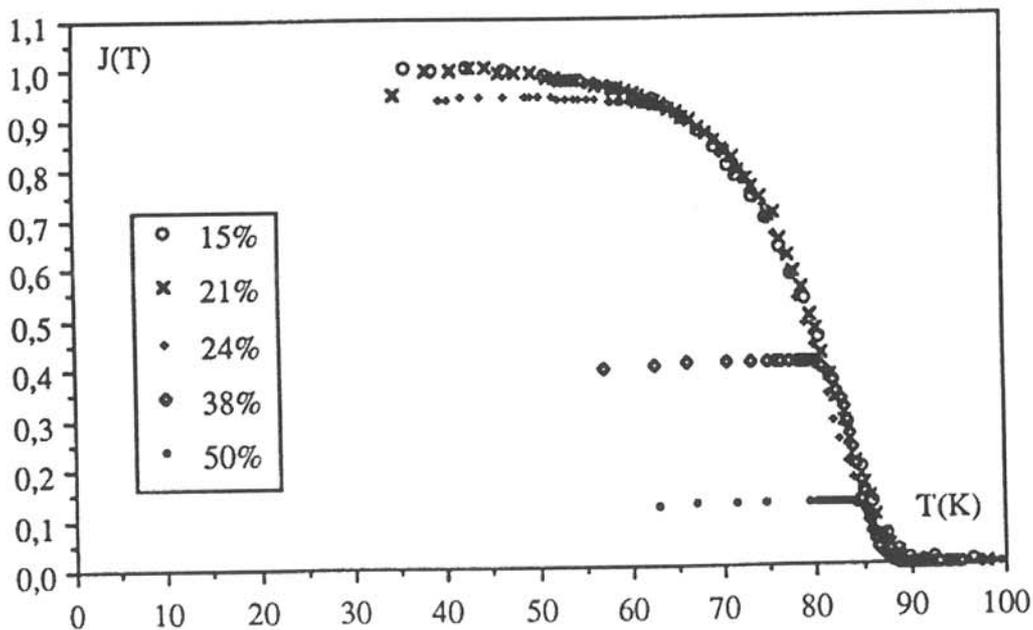


Figure IV.12 : Variation de $J(T)$ pour les composites $YBaCuO(10 \mu m)/Ag$ [6].

La courbe $J(T)$ est dérivée numériquement pour obtenir la fonction de distribution des températures de transition des jonctions $j(T)$ telle que $J(T) = 1 - \int_0^T j(t).dt$. Nous voyons sur la figure IV.13 que $j(T)$ est caractérisée par une variation "en cloche" non symétrique satisfaisant à la condition $j(0 \text{ K}) = j(T_c) = 0$ et rappelant l'allure d'une distribution log-normale.

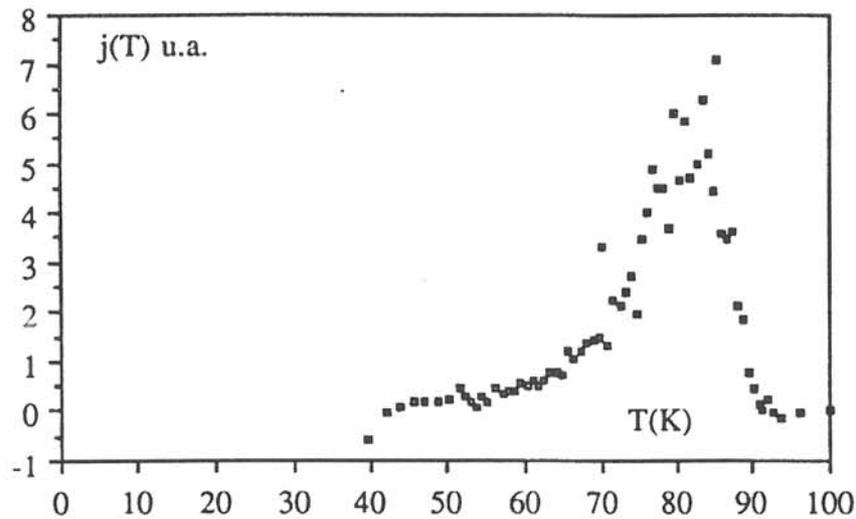


Figure IV.13 : Dérivée de la fonction $J(T)$ représentant la distribution des températures critiques des composites $YBaCuO(10 \mu m)/Ag$ [6].

La figure IV.14 montre un bon accord entre les valeurs "expérimentales" de $j(T/T_c)$ et les valeurs calculées à l'aide de la fonction :

$$j(t)_{\text{calc}} = \frac{1}{C \cdot \sigma \cdot t} \exp\left[-\frac{(\ln t - \overline{\ln t})^2}{2\sigma^2}\right]$$

dans laquelle $t = (T_c - T)/T_c$, C est une constante de normalisation, $\overline{\ln t}$ et σ sont des paramètres ajustables prenant les valeurs $\overline{\ln t} = 0,13$ et $\sigma = 0,63$. Ces résultats correspondent aux composites $YBaCuO(10 \mu m)/Ag$ étudiés par B. Ropers et al. [6]. Pour les composites $YBaCuO(2 \mu m)/Ag$ et $YBaCuO/CuO$ étudiés par S. Dubois et al. [24], le paramétrage de la fonction $j(T)$ correspond à la somme de deux fonctions qualitativement identiques à celle obtenue sur les composites $YBaCuO(10 \mu m)/Ag$.

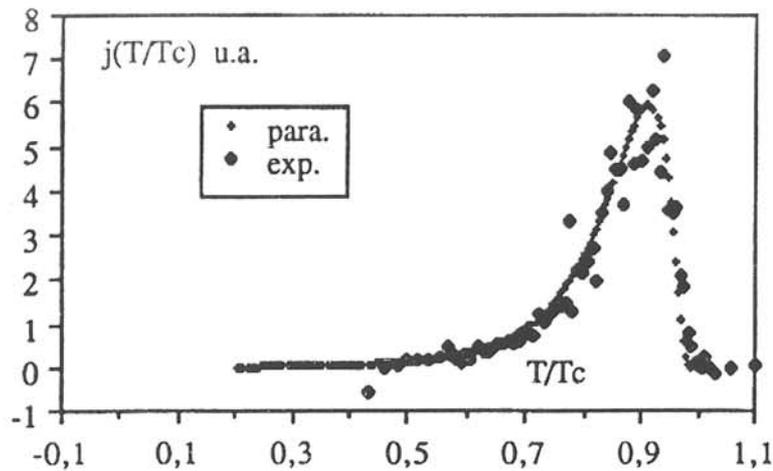


Figure IV.14 : Paramétrage de $j(T/T_c)$ des composites $YBaCuO(10\mu m)/Ag$ par une fonction log-normale [6].

IV.3.2.2- Application de ce modèle aux composites 2212/Ag :

IV.3.2.2a- Résistivité de référence pour les composites 2212/Ag :

B. Ropers et al. supposent que la résistivité du composite, au-dessus de la température critique T_c^c , varie selon la loi de percolation (2). Cette variation de résistivité est normalement due au passage de l'état supraconducteur à l'état normal des jonctions au fur et à mesure que la température augmente. Le matériau est donc considéré comme un système binaire de liaisons (supraconductrices et conductrices) alors que nous avons affaire à un système ternaire de liaisons puisque les liaisons conductrices sont constituées d'argent ou de céramique dans l'état normal. Pour pouvoir assimiler ces deux types de liaison à une seule, il est nécessaire que les valeurs des résistivités de l'argent et de la céramique dans l'état normal soient proches.

Pour les composites $YBaCuO/Ag$, à température élevée, les résistances de l'argent et de la céramique $YBaCuO$ étant dans un rapport relativement faible (inférieur à 1000), la résistivité des composites ne dépend pas de manière critique de la concentration en $YBaCuO$. Ainsi, la résistivité qu'aurait le composite dans l'état normal, ρ_n , peut être estimée par extrapolation du comportement linéaire de la résistivité du composite à température élevée lorsque $\phi_s > \phi_s^*$ et peut être considérée comme égale à la résistivité de l'argent lorsque $\phi_s < \phi_s^*$.

Pour les composites $Pb\ 2212$ et $H\ 2212$, le rapport de la résistivité de l'argent et de celles des céramiques vaut respectivement 2000 et 5000. L'assimilation du système ternaire de liaisons à un système binaire apparaît moins valable. Nous avons donc cherché à estimer ρ_n d'une autre façon.

Pour $T > T_c^C$, l'augmentation de la résistivité est due au passage de l'état supraconducteur à l'état normal des jonctions de la céramique. Lorsque toutes les jonctions sont dans l'état normal, le matériau possède alors la résistivité de référence, $\rho_n(T)$. Nous supposons que c'est bien le cas lorsque nous appliquons un champ magnétique suffisamment élevé à l'échantillon pour faire passer toutes les jonctions de l'état supraconducteur à l'état normal.

La figure IV.15 présente la courbe de résistivité d'un échantillon composite Pb 2212/Ag avec $\phi_S = 30\%$ sous champ magnétique appliqué variable. A champ nul, nous observons la transition supraconductrice entre 76 et 68 K. Un champ magnétique appliqué de 1000 Oe suffit pour faire basculer les liaisons supraconductrices dans l'état normal. Les courbes de résistivité sont identiques dans l'intervalle de températures associé à la transition, lorsque nous augmentons le champ magnétique appliqué de 1000 Oe à 4000 Oe.

Nous avons donc estimé que la variation $\rho_n(T)$ du composite correspondait à la résistivité de l'échantillon sous un champ appliqué de 4000 Oe. D'autre part, nous avons vérifié que le champ appliqué n'avait aucune incidence sur la résistivité de l'argent.

Cette estimation expérimentale de ρ_n semble plus adéquate que l'extrapolation de la résistivité à température élevée pour les composites 2212/Ag.

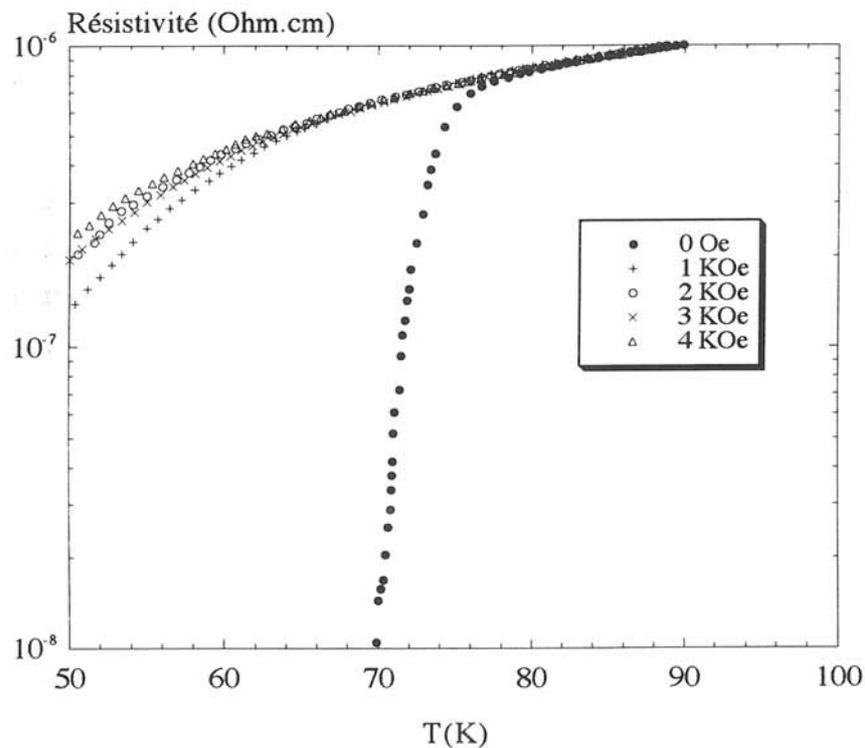


Figure IV.15 : Résistivité en fonction de la température d'un échantillon composite Pb 2212/Ag ($\phi_S = 30\%$) sous champ magnétique appliqué variable.

IV.3.2.2b- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites Pb 2212/Ag :

La figure IV.16 représente les variations avec la température de $J(T)$ pour différentes compositions.

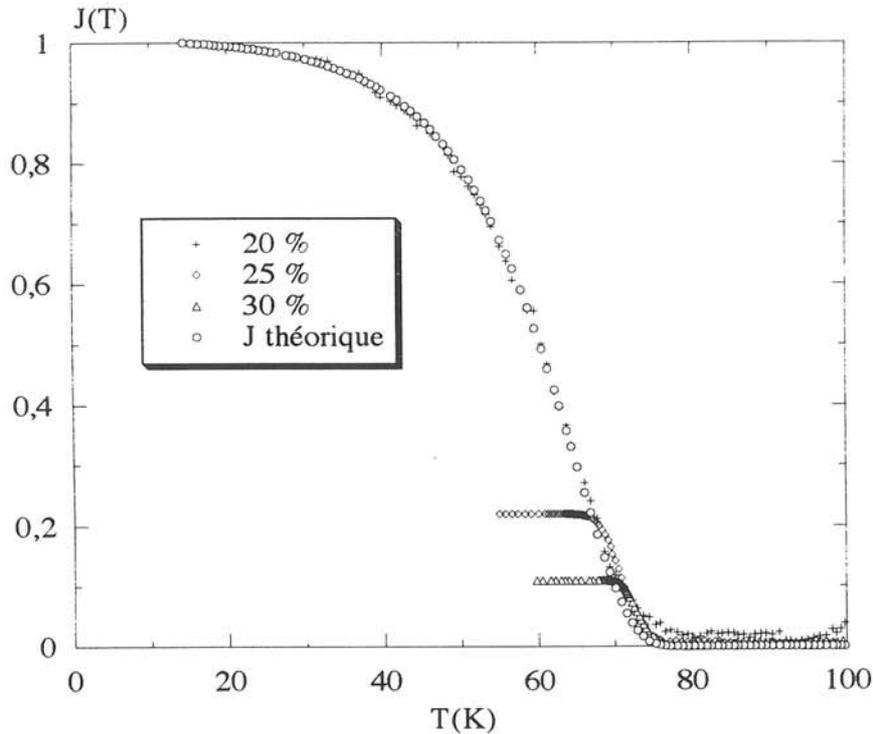


Figure IV.16 : Probabilité pour qu'une jonction soit supraconductrice à la température T dans les composites Pb 2212/Ag.

La transition supraconductrice des échantillons dont la concentration est supérieure à $\phi_s = 20\%$ permet de suivre cette fonction. A faible température, la fonction $J(T)$ est déterminée grâce à l'échantillon $\phi_s = 20\%$. Pour $T < 25$ K, cet échantillon devient supraconducteur, et, $J(T)$ ne peut donc pas être déterminée. La fonction $J(T)$ représente la probabilité qu'une jonction qui peut devenir supraconductrice, le devienne effectivement à la température T . Elle ne prend donc pas en compte les contacts entre grains de la phase supraconductrice qui ne sont jamais supraconducteurs. Dans ces conditions, nous avons toujours, à température nulle, $J = 1$. Nous avons tracé $J(T)$ théorique de T_c à 0 K en tenant compte de cette condition limite.

La dérivée de la fonction $J(T)$ est représentée en fonction de la température à la figure IV.17. La fonction de distribution des températures critiques des jonctions $j(T)$ correspond à deux fonctions log-normale du même type que celles observées pour les systèmes YBaCuO/Ag [6, 24] et YBaCuO/CuO [24]. La contribution à température

élevée correspond à la fonction log-normale de paramètres justables $\bar{\tau} = 0,22$ et $\sigma = 0,52$, alors que celle à plus basse température a été obtenue avec les paramètres $\bar{\tau} = 0,55$ et $\sigma = 0,22$.

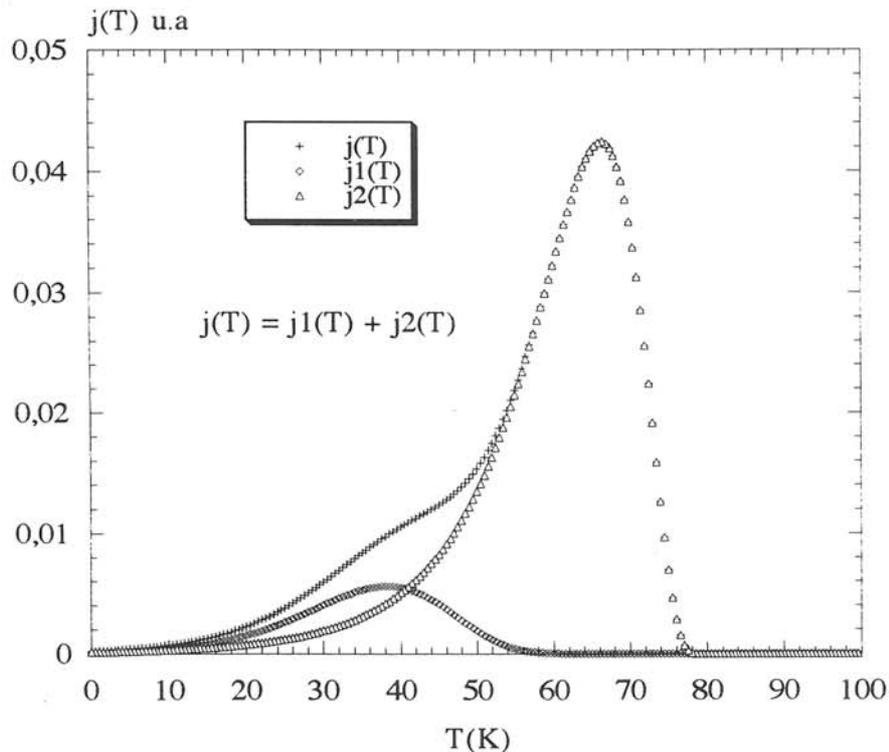


Figure IV.17 : Fonction de distribution des températures critiques des liens faibles pour les composites Pb 2212/Ag.

IV.3.2.2c- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites H 2212/Ag (méthode B de mélange) :

Nous avons, de la même manière, analysé le comportement supraconducteur des deux séries de composites H 2212/Ag. Les premiers résultats correspondent à la poudre de granulométrie bimodale (méthode B de mélange).

La figure IV.18 représente les variations avec la température de $J(T)$ pour différentes compositions ainsi que la fonction $J(T)$ théorique déduite de ces valeurs expérimentales. Globalement, toutes les remarques que nous avons faites, à ce niveau, pour la série précédente restent valables pour cette nouvelle série

La figure IV.19 représente la dérivée de la fonction $J(T)$. La fonction de distribution $j(T)$ présente deux extrema. Il apparaît alors que cette fonction de distribution des températures critiques de jonctions ne correspond pas à deux fonctions log-normale

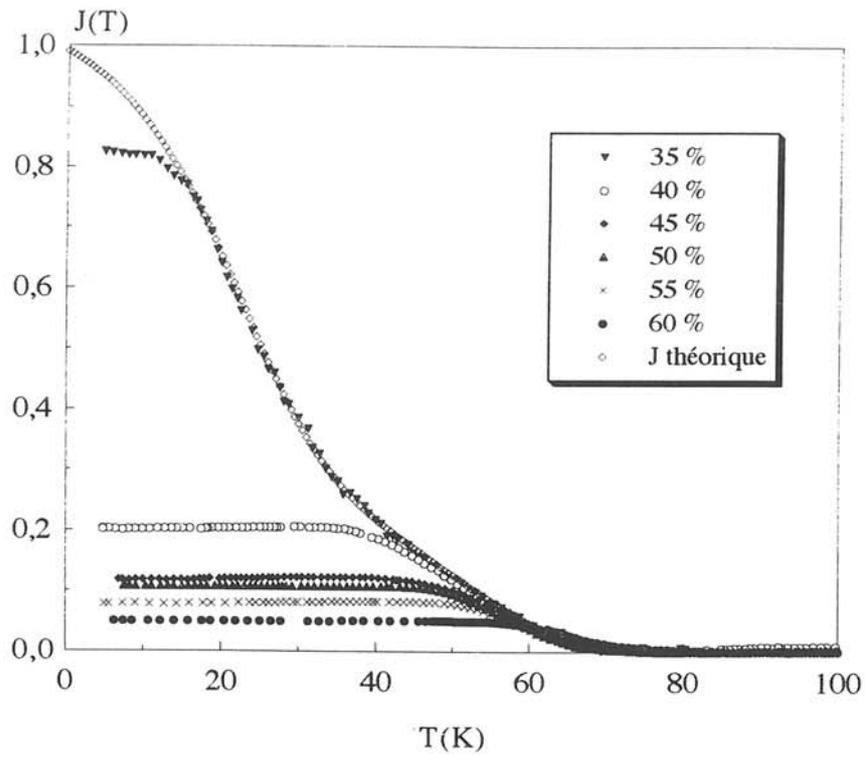


Figure IV.18 : Probabilité pour qu'une jonction soit supraconductrice à la température T dans les composites H 2212/Ag (méthode B de mélange).

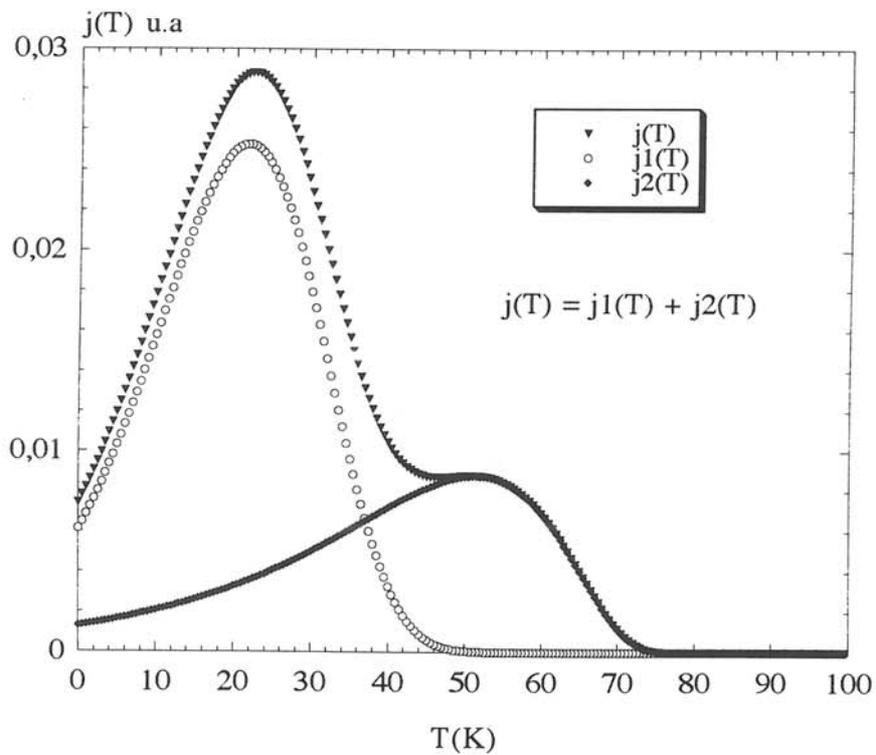


Figure IV.19 : Fonction de distribution des températures critiques des liens faibles pour les composites H 2212/Ag (méthode B de mélange).

identiques à celles déterminées dans le cas des composites Pb 2212/Ag. La contribution à température élevée correspond à la fonction log-normale de paramètres $\bar{\tau} = 0,472$ et $\sigma = 0,52$, alors que celle à plus basse température a été obtenue avec les paramètres $\bar{\tau} = 0,755$ et $\sigma = 0,187$.

IV.3.2.2d- Analyse phénoménologique de la transition résistive des composites H 2212/Ag (méthode A de mélange) :

Le processus de mélange des composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag (méthode B) étant différent, nous avons cherché à vérifier son influence sur la fonction de distribution $j(T)$. En effet, dans les composites YBaCuO/Ag, la fonction $j(T)$ dépend étroitement de la granulométrie d'YBaCuO (2 ou 10 μm). Or, nous avons vu, dans le chapitre III, que la granulométrie initiale des poudres supraconductrices dans les composites 2212/Ag était liée à la méthode de mélange.

Pour simplifier l'exposé de ces résultats, nous présenterons directement à la figure IV.20, la fonction $j(T)$ obtenue avec trois échantillons composites de fraction $\phi_s = 40, 35$ et 30%. La fonction de distribution $j(T)$ présente deux extrema tout comme celle des composites H 2212/Ag (méthode B). Ainsi, nous avons paramétré la densité de probabilité $j(T)$ en supposant qu'elle est la somme de deux fonctions log-normale. La contribution à haute température correspond à la fonction log-normale de paramètres $\bar{\tau} = 0,47$ et $\sigma = 0,52$, alors que celle à plus basse température a été obtenue avec les paramètres $\bar{\tau} = 0,755$ et $\sigma = 0,187$. Ces deux fonctions sont identiques à celles obtenues pour les composites H 2212/Ag (méthode B). Ainsi, dans le cas des composites H 2212/Ag, la granulométrie initiale de la phase supraconductrice ne semble avoir que peu d'incidence sur la fonction $j(T)$. Ce résultat est différent de celui observé sur les composites YBaCuO(2 et 10 μm)/Ag.

IV.3.2.2e- Domaine de validité du modèle :

L'utilisation du modèle phénoménologique qui nous a permis de décrire le comportement résistif de ces composites soulève quelques remarques et critiques.

Tout d'abord, nous avons supposé que la fonction $j(T)$ est indépendante de la concentration des grains de la céramique.

Pour les composites YBaCuO/Ag, les courbes $j(T)$ des composites de concentrations comprises entre 15 et 50% [6, 24] se superposent convenablement en multipliant les résultats bruts par la constante p_0^s/p_c . Cette hypothèse semble donc justifiée.

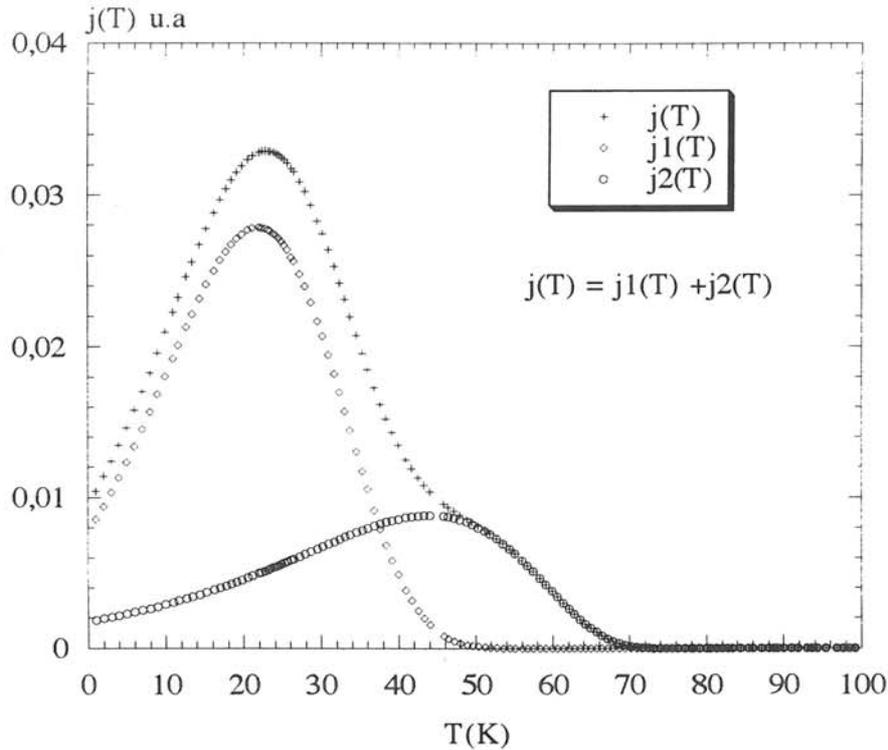


Figure IV.20 : Fonction de distribution des températures critiques des liens faibles pour les composites H 2212/Ag (méthode A de mélange).

Pour les composites 2212/Ag, les courbes $j(T)$ des composites de concentrations supérieures à 20% pour les composites Pb 2212/Ag, et supérieures à 35% pour les composites H 2212/Ag, se superposent convenablement à température élevée. Par contre, la fonction $j(T)$, à faible température n'est représentative que d'un seul échantillon par série ($\phi_s = 20\%$ pour Pb 2212/Ag et $\phi_s = 35\%$ pour H 2212/Ag). Dans ces deux cas, l'hypothèse ne peut pas être entièrement vérifiée.

Par ailleurs, le modèle n'est strictement valable qu'en "courant nul". Le changement d'état des jonctions est sensé ne dépendre que de la variable température. Or, une jonction supraconductrice peut passer à l'état normal lorsque le courant qui la traverse est supérieur à son courant critique. Cet effet, s'il existe, doit être visible au voisinage du seuil de percolation, lorsqu'une grande proportion de liens dits sensibles apparaît sur l'amas infini.

B. Ropers [6] a montré qu'aucune différence n'apparaissait sur la transition résistive d'un composite YBaCuO(2 μ m)/Ag ($\phi_s = 50\%$) lorsque le courant de mesure variait de 1 mA à 0,5 mA. La transition des jonctions vers l'état normal pouvait donc être considérée comme n'étant, en effet, que fonction de la variable température au moins dans les conditions expérimentales choisies.

Cet effet du courant critique dépend des caractéristiques intrinsèques des jonctions intergranulaires qui dépendent bien évidemment en grande partie du matériau supraconducteur étudié. Pour les composites 2212/Ag, nous constatons, premièrement, un élargissement brutal de la transition lorsque la concentration se rapproche du seuil p_c de percolation des liens supraconducteurs, deuxièmement, un changement du comportement des composites lorsque la concentration est inférieure au seuil p_c .

Nous pouvons donc logiquement penser que cet effet a une influence sur le comportement résistif des composites 2212/Ag. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait faire l'expérience avec un courant de mesure inférieur à 1 mA sur un échantillon proche du seuil de percolation. Cependant, la mesure précise de la résistivité des composites avec ces nouvelles conditions expérimentales est difficile car nous atteignons la limite expérimentale de nos appareillages.

Un autre aspect du modèle est qu'il repose sur la séparation distincte, avec la température, des niveaux intragrain (niveaux 2 et 3 selon Morgenstern), du niveau intergrain (niveau 1 selon Morgenstern) de la granularité (le terme "granularité" se rapporte ici aux jonctions de types faibles du matériau).

Un supraconducteur granulaire est un supraconducteur de type II pour lequel $a_g \gg \xi_s(0)$, avec a_g : taille des grains, et $\xi_s(0)$: longueur de cohérence à 0 K. Les supraconducteurs granulaires "conventionnels" (non HTSC) possèdent généralement des propriétés supraconductrices intragranulaires homogènes. Le domaine de paraconductivité du modèle de Rosenblatt coïncide, alors, avec le comportement homogène des grains, et le domaine de paracohérence, avec le comportement de type jonction faible des joints de grain. Dans le cas d'un supraconducteur granulaire à température critique élevée, les propriétés supraconductrices sont inhomogènes car leur longueur de cohérence est particulièrement faible et anisotrope. Le modèle de Rosenblatt ne coïncide plus nécessairement avec le comportement des grains et des joints de grains de la céramique car l'existence de jonctions faibles intragranulaires est probable. Le comportement résistif de type jonction faible de la céramique possède alors une contribution intergranulaire et une contribution intragranulaire qui pourraient au moins partiellement se recouvrir. Il est difficile de savoir exactement ce qu'il en est dans nos composites 2212/Ag. Cependant, en raison de la plus grande anisotropie des propriétés supraconductrices et de la plus grande complexité chimique (nombre d'éléments, structure, défauts...) de la phase 2212 par rapport à YBaCuO, ce phénomène est a priori plus marqué pour les composites 2212/Ag que pour les composites YBaCuO/Ag.

Par ailleurs, la description complète de la granularité d'une céramique doit prendre en compte la variable "densité de jonctions". En effet, une forte densité de ces jonctions faibles atténue, en raison de l'effet de "shunt" (passage du courant aux plus faibles résistances), la prédominance de leur comportement. La transition supraconductrice n'est

alors représentative que d'une faible partie (la meilleure) des jonctions supraconductrices. Le modèle de Rosenblatt, à forte concentration, est alors mieux adapté que celui de B. Ropers et al. Par contre, par dilution des grains, nous diminuons la densité de jonctions faibles de la céramique. Les effets percolatifs associés à une fonction de distribution de jonction seraient, alors, prépondérants et donneraient l'élargissement de la transition résistive, comme semble le montrer l'approche de B. Ropers et al. Ce raisonnement n'est valable qu'à "qualité de jonction" constante. Il semble que ce soit le cas pour les composites H 2212/Ag, par contre, nous l'avons vu, pour les composites Pb 2212/Ag, la présence de l'argent modifie la "qualité des jonctions supraconductrices" en les améliorant.

En conclusion, nous avons pu appliquer le modèle de B. Ropers et al. au système composite 2212/Ag. Ce modèle, en tenant compte des limitations énoncées ci-dessus, nous donne des éléments de comparaison des jonctions faibles supraconductrices pour les différentes séries de composites 2212/Ag.

IV.3.2.2f- Comparaison des résultats :

La figure IV.21 représente les fonctions $j(T)$ obtenues pour les séries Pb 2212/Ag et H 2212/Ag en fonction de T/T_C . Nous rappelons que les fonctions $j(T)$ des séries H 2212/Ag élaborées par les méthodes A et B sont pratiquement identiques.

La fonction $j(T)$ des composites Pb 2212/Ag possède deux pics, le plus important est centré à $T/T_C = 0,85$, et le plus petit à $T/T_C = 0,48$. Celle des composites H 2212/Ag en possède aussi deux, un petit centré à $T/T_C = 0,74$, l'autre plus grand centré à $T/T_C = 0,3$. Ces deux fonctions n'ont aucun point commun mis à part le fait qu'elles sont de type log-normal. Elles s'étalent sur un très large domaine en température, ce qui signifie que nos deux matériaux possèdent donc bien des jonctions intergranulaires qui ne basculent de l'état normal à l'état supraconducteur qu'à très basse température. Il est d'ailleurs vraisemblable que de telles jonctions soient sensibles au courant appliqué si petit soit-il ainsi que nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent.

Cette analyse suggère que la "qualité" des contacts intergranulaires dans les composites Pb 2212/Ag soit meilleure que pour H 2212/Ag. Cependant, il convient de noter que la fonction $j(T)$ des composites Pb 2212/Ag n'illustre pas forcément la qualité des contacts dans la céramique supraconductrice Pb 2212 en raison du rôle de l'argent précédemment évoqué.

Par contre, de telles modifications n'ont pas été observés pour les composites H 2212/Ag, ce qui nous laisse supposer qu'il n'y a eu pratiquement pas d'interaction entre la phase H 2212 et l'argent. Nous supposons donc, que le pic observé pour les

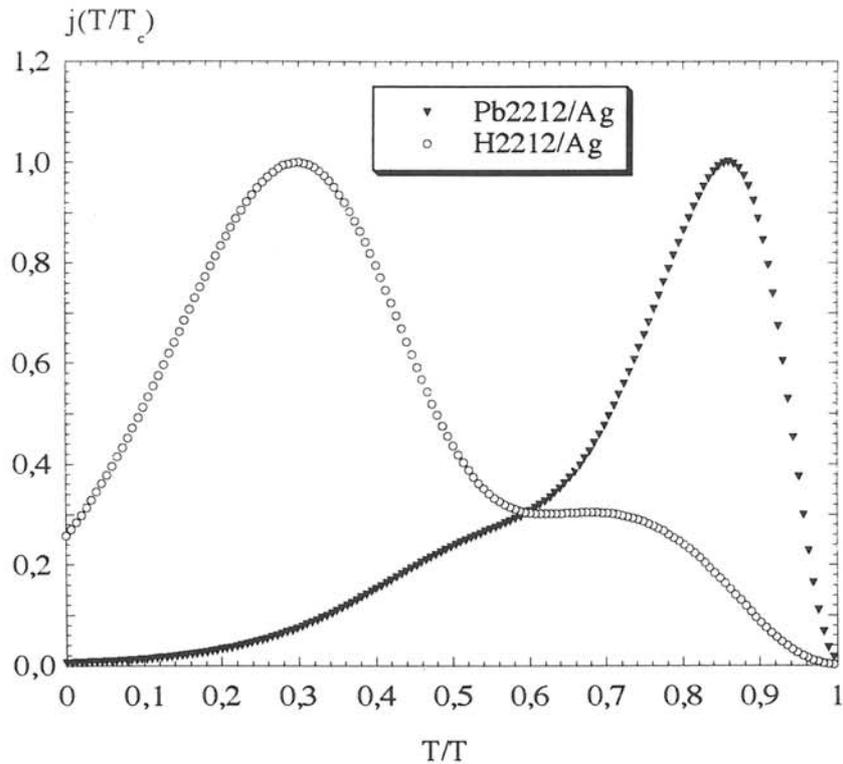


Figure IV.21 : Comparaison des fonctions de distribution des températures critiques des liens faibles pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

composites H 2212/Ag à basse température, est aussi caractéristique de la densité importante des "mauvaises" jonctions dans la céramique H 2212. La qualité des jonctions intergranulaires dépend étroitement du processus de frittage. Les conditions de frittage n'ont pas permis un bon rétablissement des jonctions supraconductrices intergranulaires.

IV.4- CONCLUSION :

L'étude du comportement résistif des différents composites a permis de mettre en évidence le rôle de la granularité caractéristique de ces matériaux. Nous avons mis en œuvre une approche phénoménologique, qui consiste à considérer ces composites comme des milieux percolants à connectivité variable avec un seul paramètre ajustable : la température. Nous avons vu qu'en ce qui concerne le système 2212/Ag, le modèle atteint ses limites en raison des caractéristiques intrinsèques de la phase 2212 et de la microstructure des matériaux (porosité). Cependant, nous observons une bonne corrélation entre les caractéristiques microstructurales des céramiques et les différentes fonctions de distribution des températures critiques qui en découlent. La méthode développée pour l'analyse des transitions résistives reste donc, tout de même, un bon outil de caractérisation des effets granulaires dans les matériaux supraconducteurs.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] P. Morgenstern, *Earlieren Recents Aspects of Superconductivity*, Springer Series in Solid State Sciences, 90, (1990), 240.
- [2] C. E. Gouch, M. S. Golclouch, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, S. Sutton, *Nature*, 326, (1987), 855.
- [3] A. Raboutou, P. Peyral, C. Lebeau, J. Rosenblatt, J. P. Burin, *J. of Less. Common Met.*, 164-165, (1990), 1400.
- [4] J. Rosenblatt, A. Raboutou, P. Peyral, C. Lebeau, *Phase Transitions*, 30, (1991), 157.
- [5] J. Rosenblatt, J. P. Burin, A. Raboutou, P. Peyral, C. Lebeau, *Rev. Phys. Appl.*, 25, (1990), 73.
- [6] B. Ropers, *Thèse de l'université de Bordeaux I*, n° 668, (1992).
- [7] J. P. Burin, J. Dehmej, Y. Fouad, A. Raboutou, P. Peyral, C. Lebeau, J. Rosenblatt, C. Carel, A. Ouammou, *Solid State Commun.*, 99 (8), (1996), 531.
- [8] R. Landauer, *A. I. P. Conf. Proceedings*, 40, (1978), 2.
- [9] S. Jin, R. C. Sherwood, T. H. Tifel, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, M. E. Davis, S. M. Zahurak, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (13), (1988), 1628.
- [10] T. D. Dzhafarov, A. Varilci, M. Sadygov, M. Altunbas, *Physica C*, 268, (1996), 143.
- [11] L. Hua, G. Z. Yao, M. Jiang, Y. Z. Wang, H. Tang, Z. R. Li, *J. Appl. Phys.*, 78, (1995), 3274.
- [12] Y. C. Guo, H. K. Liu, S. X. Dou, *Mater. Lett.*, 18, (1994), 336.
- [13] Y. Feng, D. C. Larbalestrier, S. E. Babcock, J. B. Vander Sande, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (10), (1992), 1234.
- [14] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, G. N. Rilly Jr, W. L. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (5), (1993), 690.
- [15] J. M. Yoo, K. Mukherjee, *J. of Mat. Sci.*, 29, (1994), 4306.
- [16] M. K. Al Mosawi, C. Beduz, Y. Yang, R. G. Scurlock, *Physica C*, 267, (1996), 45.
- [17] H. K. Liu, J. Howat, Q. Y. Hu, D. K. Yu, S. X. Dou, *Physica C*, 259, (1996), 187-192.
- [18] R. Ray II, E. E. Hellstrom, *Physica C*, 175, (1991), 255.
- [19] C. Sarma, G. Schindler, D. G. Haase, C. C. Koch, A. I. Kingon, A. Goyal, *Physica C*, 244, (1995), 287.

- [20] Y. Matsumoto, J. Hombo, Y. Yamaguchi, M. Nishida, A. Chiba, *Appl. Phys. Lett.*, 56, (1990), 1585.
- [21] T. V. Mani, A. D. Damodaran, K. G. Warriar, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (2A), (1995), 490.
- [22] Y. Zhu, Z. L. Wang, M. Suenaga, *Philo. Mag.*, A67, (1993), 11.
- [23] S. E. Babcock, X. Y. Cai, D. C. Larbalestrier, D. H. Shin, N. Zhang et al., *Physica C*, 227, (1994), 183.
- [24] S. Dubois, *Thèse de l'université de Bordeaux I*, N°1150, (1994).
- [25] B. Ropers, F. Carmona, S. Flandrois, *Physica C*, 204, (1992), 71.
- [26] G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, S. Fishman, Y. Shapira, *Phys. Rev. B*, 21, (1980), 5041.

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES

V.1-INTRODUCTION

V.2-RAPPELS SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES ET DES COMPOSITES YBaCuO/Ag

V.2.1- L'effet d'écran

**V.2.2- Corrélation entre liens faibles et effet d'écran dans les
supraconducteurs à température critique élevée**

**V.2.3- Evolution des propriétés magnétiques supraconductrices dans
des composites à base d'YBaCuO**

V.3-PROPRIETES MAGNETIQUES DES CERAMIQUES 2212 (résultats expérimentaux)

V.3.1- La céramique Pb 2212

V.3.1.1- Aimantation en fonction du champ, à température fixée

V.3.1.1a- Comportement en champs faibles

V.3.1.1b- Comportement en champs forts et cycle d'hystérèse

V.3.1.2- Aimantation en fonction de la température, à champ fixé

V.3.2- La céramique H 2212

V.3.3- Discussion

V.4-PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSITES 2212/Ag

V.4.1- Les composites Pb 2212/Ag

V.4.2- Les composites H 2212/Ag

V.4.3- Discussion

V.4.4- Synthèse des comportements

V.4.5- Discussion

V.5- CONCLUSION

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES

V.1-INTRODUCTION :

Les comportements magnétiques, en effet d'écran, des composites supraconducteurs YBaCuO/Ag et YBaCuO/CuO peuvent être associés à l'état de connectivité entre les particules d'YBaCuO [1, 2].

Après un bref rappel sur l'effet d'écran dans les supraconducteurs à température critique élevée, nous aborderons les propriétés magnétiques des céramiques Pb 2212 et H 2212 pures. Nous mettrons en évidence et discuterons le comportement particulier de nos céramiques. Par la suite, nous étudierons l'effet d'écran des composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag en fonction du champ statique appliqué à température fixée. Une comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux déjà obtenus sur YBaCuO/Ag et YBaCuO/CuO sera effectuée. Pour cela, nous tenterons d'appliquer sur nos composés l'analyse développée par B. Ropers [1] et S. Dubois [2].

V.2-RAPPELS SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES ET DES COMPOSITES YBaCuO/Ag :

V.2.1- L'effet d'écran :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les caractéristiques essentielles de la supraconductivité sont la résistance nulle et l'effet Meissner. Cette dernière propriété ne peut se déduire de la première puisque les lois de l'électromagnétisme classique (équations de Maxwell) appliquées à un corps de résistance nulle conduisent à une induction constante à l'intérieur de ce corps, sans pouvoir conclure qu'elle est nulle. Cependant, la résistance nulle d'un supraconducteur fait qu'il peut se comporter magnétiquement aussi comme un conducteur parfait. Ce comportement correspond à l'effet d'écran, qu'il convient de bien distinguer de l'effet Meissner.

Considérons un matériau supraconducteur. Lorsque ce matériau, dans l'état normal, est soumis à un champ magnétique, il est complètement pénétré par les lignes de flux du champ magnétique appliqué. Si ce matériau est alors refroidi en-dessous de sa température critique, des courants supraconducteurs écrantent totalement (supraconducteurs de type I ou type II avec $H < H_{c1}(J, T)$) ou en partie (supraconducteur de type II avec $H > H_{c1}(J, T)$) les zones supraconductrices. Les zones non

supraconductrices de l'échantillon (porosité, phases secondaires, gros défauts...) restent pénétrées par le champ magnétique. Ce phénomène, correspondant à l'effet Meissner, est caractéristique de l'état supraconducteur. L'effet Meissner complet ou incomplet est totalement réversible.

Lorsque ce matériau est d'abord refroidi en-dessous de sa température critique afin de passer dans l'état supraconducteur puis soumis à un champ magnétique faible, il apparaît des courants supraconducteurs en surface de l'échantillon. Ces courants écrantent le champ à l'intérieur de l'échantillon (zones non supraconductrices incluses), suivant la loi de Lenz. Etant donné la nature supraconductrice du matériau, ces courants d'écrantage sont des courants persistants. Cet écrantage "diamagnétique" est en tout point identique à celui d'un conducteur parfait ($R = 0$) soumis à une variation de flux. Ce phénomène correspond à l'effet d'écran.

Remarque : Les procédures expérimentales associées à l'effet Meissner et à l'effet d'écran sont appelées respectivement FC et ZFC et correspondent aux expressions anglaises "Field Cooled" et "Zero Field Cooled".

Pour un supraconducteur de type II idéal (aucun défaut, propriétés supraconductrices isotropes), les aimantations mesurées en FC ou ZFC sont équivalentes. Lorsqu'un champ magnétique suffisamment fort pour le pénétrer lui est appliqué ($H > H_{c1}$), son état d'équilibre est décrit par la théorie d'Abrikosov. La densité de vortex est alors égale en tout point du matériau, excepté près de la surface dans une épaisseur équivalente à la longueur de pénétration de London. La densité de courant critique du matériau est nulle en raison de la dissipation d'énergie due aux mouvements des vortex sous l'effet de la température ou du courant appliqué.

Dans un supraconducteur à température critique élevée, la présence de centres d'ancrage intrinsèques (anisotropie) ou extrinsèques (défauts structuraux, zones intergranulaires, porosité, phases secondaires, surface...) des vortex engendre une irréversibilité de l'aimantation mesurée. Ces centres d'ancrage perturbent la pénétration des vortex dans le matériau selon la théorie d'Abrikosov d'où la différence d'aimantation en ZFC (effet d'écran) et FC (effet Meissner). Il convient de noter que la présence de gros défauts dans le matériau (porosité, phases secondaires, etc...) au volume non négligeable augmente aussi la différence entre les deux mesures, simplement par variation du volume écranté. En effet, l'induction est nulle même dans les zones non supraconductrices lorsque la mesure est effectuée en ZFC.

V.2.2- Corrélation entre liens faibles et effet d'écran dans les supraconducteurs à température critique élevée :

Les joints de grains d'une céramique supraconductrice ont un comportement magnétique (ZFC) de type jonction Josephson qui se distingue du comportement magnétique des grains.

La pénétration du champ magnétique appliqué peut être découpée en quatre domaines. Chaque domaine est caractérisé par une configuration particulière des courants d'écrantage dans le matériau (figure V.1).

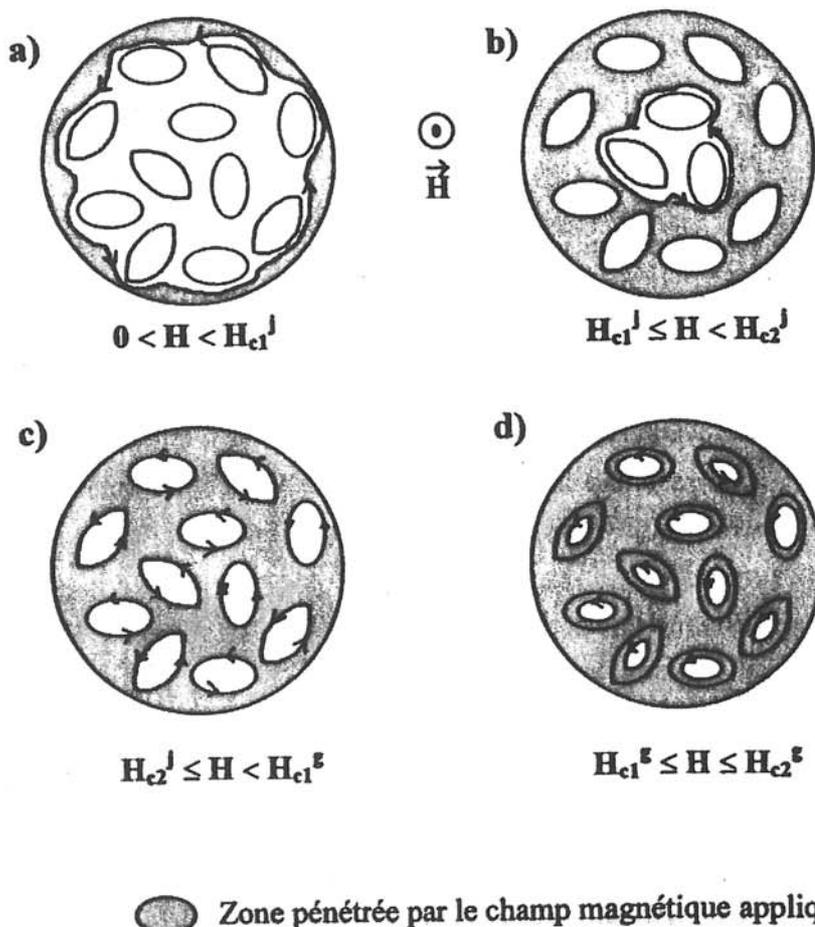


Figure V.1 : Configuration des courants d'écrantage dans une céramique suivant la valeur du champ statique appliqué (effet d'écran) [3].

Pour $0 < H < H_{c1}^J$, un courant circule à la surface de l'échantillon et s'oppose à la variation de flux qui lui a donné naissance (figure V.1.a). Le matériau est dit totalement écranté, l'induction magnétique dans le matériau est nulle. La susceptibilité χ rapportée à l'unité de volume de supraconducteur est égale à -1 en unités SI, $-1/4\pi$ en unités CGS. A cette température (5 K) et pour ces champs magnétiques suffisamment faibles, le matériau

est constitué de grains supraconducteurs connectés par des jonctions supraconductrices. Le courant d'écrantage circule sur une épaisseur équivalente à la longueur de pénétration de London (λ_L) au niveau des grains et sur une épaisseur λ_J dite longueur de pénétration de Josephson au niveau des jonctions supraconductrices.

Pour $H_{c1J} \leq H \leq H_{c2J}$, le champ pénètre progressivement les jonctions faibles du matériau reliant les grains supraconducteurs (figure V.1.b) ; le courant ne peut pas créer un champ égal et opposé à celui qui est appliqué. Les champs critiques H_{c1J} et H_{c2J} représentent respectivement le début et la fin de la pénétration des lignes de flux magnétique dans les régions intergranulaires.

Pour $H_{c2J} \leq H \leq H_{c1g}$, toutes les jonctions intergranulaires sont à l'état normal, seuls les grains de la céramique sont supraconducteurs (figure V.1.c). Un courant supraconducteur circule à la surface des régions granulaires sur la profondeur de pénétration de London λ_L . Pour $H < H_{c2J}$, le comportement de la céramique équivaut à celui d'une assemblée de grains non frittés. L'aimantation mesurée est alors proportionnelle à la masse de supraconducteur.

Pour $H_{c1g} \leq H \leq H_{c2g}$, le champ pénètre les régions granulaires (figure V.1.d). Les champs critiques H_{c1g} et H_{c2g} représentent respectivement le début et la fin de la pénétration des lignes de flux dans ces régions. Avant d'atteindre le champ critique H_{c2g} , il existe un champ particulier $H_{irr}(T)$ au-delà duquel l'aimantation est réversible. Ces champs élevés permettent le désancrage des vortex des défauts du matériau.

Pour $H > H_{c2g}$, la supraconductivité est détruite.

Il est à noter que les valeurs de tous ces champs critiques dépendent de la température T à laquelle est effectuée l'étude, mais aussi, de la composition et de la morphologie de l'échantillon.

V.2.3- Evolution des propriétés magnétiques supraconductrices dans les composites à base d'YBaCuO :

L'étude de l'effet d'écran dans les composites aléatoires YBaCuO/Ag [1, 3] et YBaCuO/CuO [2] a permis de mettre en évidence la similarité du comportement de ces matériaux avec la céramique frittée d'YBaCuO.

La figure V.2 présente l'aimantation par unité de masse d'YBaCuO en fonction du champ magnétique à $T = 5$ K (ZFC) d'un composite YBaCuO/Ag comportant 50 % d'YBaCuO en volume [2].

Nous retrouvons les trois champs caractéristiques H_{c1J} , H_{c2J} , H_{c1g} définis sur la céramique pure, qui bornent les deux domaines de variation linéaire de l'aimantation avec le champ. H_{c1J} et H_{c2J} dépendent de la température et de la concentration du composite alors qu' H_{c1g} ne dépend que de la température.

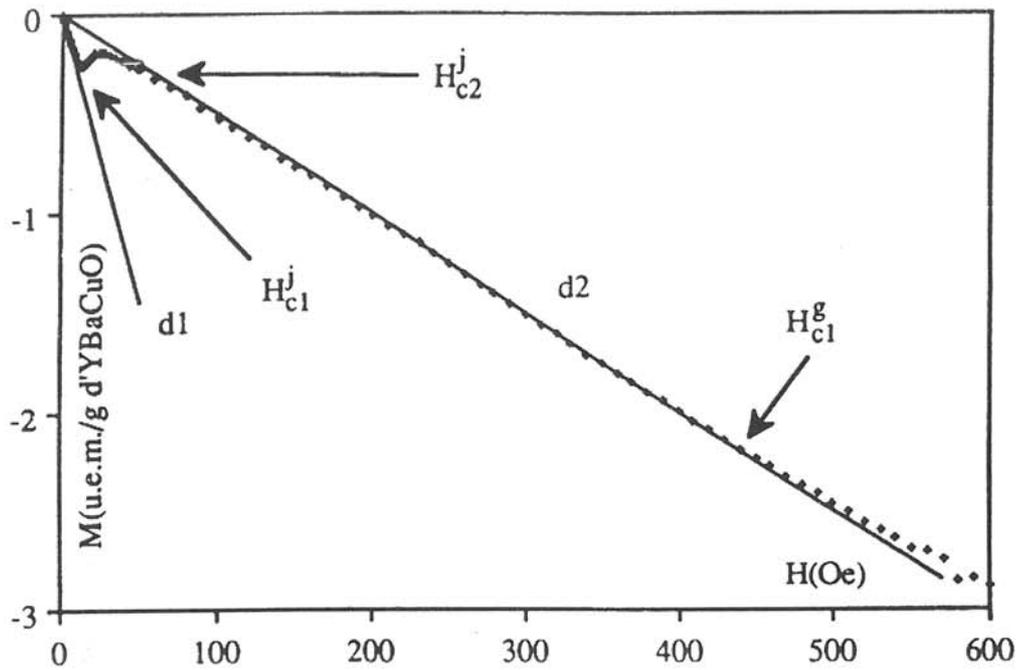


Figure V.2 : Variation de l'aimantation par unité de masse d'YBaCuO en fonction du champ magnétique d'un composite YBaCuO/Ag contenant 50 % volumique d'YBaCuO ($T = 5 \text{ K}$) [2].

A $T = 5 \text{ K}$, le champ H_{c1}^j n'est défini que pour une concentration supérieure ou égale à 50 %. L'existence du champ H_{c1}^j est liée à celle d'un écrantage total du champ : c'est-à-dire à l'existence de courants supraconducteurs de surface. Cet écrantage ne peut être total que s'il existe à la surface de l'échantillon un amas infini de particules d'YBaCuO connectées par des jonctions supraconductrices. Il est donc nécessaire que la concentration volumique en YBaCuO soit supérieure ou égale au seuil de percolation bidimensionnel d'un mélange binaire qui est de l'ordre de 50 % surfacique. Cette condition nécessaire rend donc compte de l'existence de H_{c1}^j seulement pour des concentrations supérieures ou égales à 50 %.

Pour un champ appliqué $H_{c2}^j < H < H_{c1}^g$ et indépendamment de la concentration, le rapport M/H , avec M par unité de masse d'YBaCuO, est constant et correspond donc, par la relation $M = \chi_0 \cdot H$, à la susceptibilité par unité de masse d'YBaCuO, χ_0 . Cette susceptibilité est identique à celle mesurée sur une collection de grains non frittés. Le champ H_{c2}^j marque la pénétration complète du champ dans les régions intergranulaires et la matrice.

Les similitudes des comportements magnétiques des composites et de la céramique frittée, ont conduit à la recherche d'une présentation "unifiée" de l'ensemble des

comportements observés en fonction des trois variables T , H , ϕ_s afin de les rendre plus aisément comparables.

Deux "susceptibilités magnétiques" correspondant au rapport M/H ont été définies.

- Une susceptibilité par unité de volume du matériau appelée χ_v .
- Une susceptibilité par unité de masse de phase supraconductrice appelée χ_g .

La relation entre ces deux susceptibilités est : $\chi_v = \rho_s \phi_s \chi_g$, avec :

ρ_s : masse volumique de la phase supraconductrice.

ϕ_s : fraction volumique de la phase supraconductrice dans le composite.

Tous les comportements magnétiques ont été normalisés par deux fonctions "réduites" : la "susceptibilité" réduite (χ_{red}) et le champ réduit (h) variant tous deux entre 0 et 1 lorsque, à composition et à température constantes, le champ réel varie de $H_{c1}^j(\phi, T)$ pour lequel $\chi_v = -1$ (SI) à $H_{c2}^j(\phi, T)$ pour lequel $\chi_g = \chi_0$. Les variables réduites sont les suivantes :

$$\chi_{red} = \frac{1 + \chi_v}{1 + \rho \phi \chi_0(T)}$$

$$h = \frac{H - H_{c1}^j(T, \phi)}{H_{c2}^j(T, \phi) - H_{c1}^j(T, \phi)}$$

La figure V.3 représente les variations de la susceptibilité réduite en fonction du champ réduit calculées à partir des valeurs expérimentales d'aimantation de six composites YBaCuO/CuO, d'un composite YBaCuO/Ag et de la céramique frittée dont l'aimantation a été mesurée entre 5 K et 40 K. Elles décrivent une courbe unique qui est significative d'un mécanisme de pénétration du champ dans les régions intergranulaires et la matrice (CuO ou Ag) identique quelle que soit la concentration de l'échantillon considéré et la température.

Cette représentation met en évidence la continuité des comportements entre la céramique supraconductrice et les composites YBaCuO/Ag et YBaCuO/CuO. Cette continuité a pour origine fondamentale le caractère granulaire commun à tous ces matériaux et la géométrie de l'échantillon.

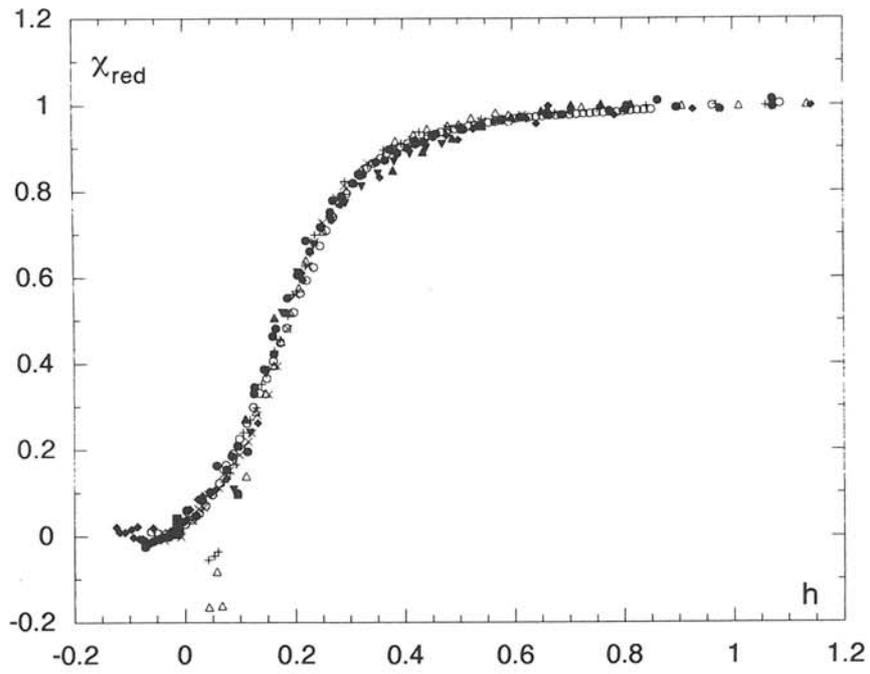


Figure V.3 : Variation de la susceptibilité réduite χ_{red} en fonction du champ réduit h .

V.3- PROPRIETES MAGNETIQUES DES CERAMIQUES 2212 (résultats expérimentaux) :

V.3.1- La céramique Pb 2212 :

V.3.1.1- Aimantation en fonction du champ, à température fixée :

V.3.1.1a- Comportement en champs faibles :

La figure V.4 présente la variation de la grandeur M/H en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K, d'un échantillon céramique de Pb 2212 (effet d'écran). Nous avons minimisé les effets démagnétisants en plaçant l'échantillon avec sa plus grande longueur parallèle au champ. L'aimantation M est exprimée en uem/cm^3 et H en Oersted.

Pour les plus faibles champs, la valeur de M/H est constante et correspond donc à la susceptibilité magnétique χ . Sa valeur de $-1/4\pi$ (unités CGS) correspond bien à l'écrantage total du matériau. Le champ H_{c1j} de la céramique est très faible et de l'ordre de 20 Oe. Lorsque le champ appliqué dépasse H_{c1j} , il commence à pénétrer l'échantillon, la valeur de M/H n'est alors plus constante dans ce domaine. Cela correspond au début de la pénétration du champ dans les zones intergranulaires.

La figure V.5 présente la variation de l'aimantation par gramme de matériau en fonction du champ appliqué à $T = 5$ K. Nous reconnaissons la linéarité de la courbe correspondant à l'écrantage total du matériau pour $H \leq H_{c1j}$ mais nous n'observons pas la seconde partie linéaire correspondant à l'écrantage total des grains de la céramique Pb 2212 comme dans le cas d'une céramique d'YBaCuO (cf figure V.2). Nous constatons, cependant, la présence d'un épaulement de la courbe qui ressemble à celui mis en évidence sur une courbe $M = f(H)$ à $T = 5$ K d'une céramique YBaCuO [1, 2].

V.3.1.1b- Comportement en champs forts et cycle d'hystérèse :

La figure V.6 présente le comportement du matériau pour des champs élevés toujours à 5 K. Le quart inférieur droit de la figure correspond à l'aimantation lors de la montée en champ jusqu'à 20000 Oe. Nous y reconnaissons l'allure générale de l'aimantation en fonction du champ d'un supraconducteur de type II. Le deuxième champ critique des grains (H_{c2g}) est très supérieur à 20000 Oe. Il n'est de toute façon pas accessible avec notre appareillage. Lorsque le champ est abaissé (quart supérieur droit de la figure V.6), nous observons un comportement non réversible qui indique que dans ce matériau le déplacement des vortex est gêné par les défauts cristallins ("ancrage" des

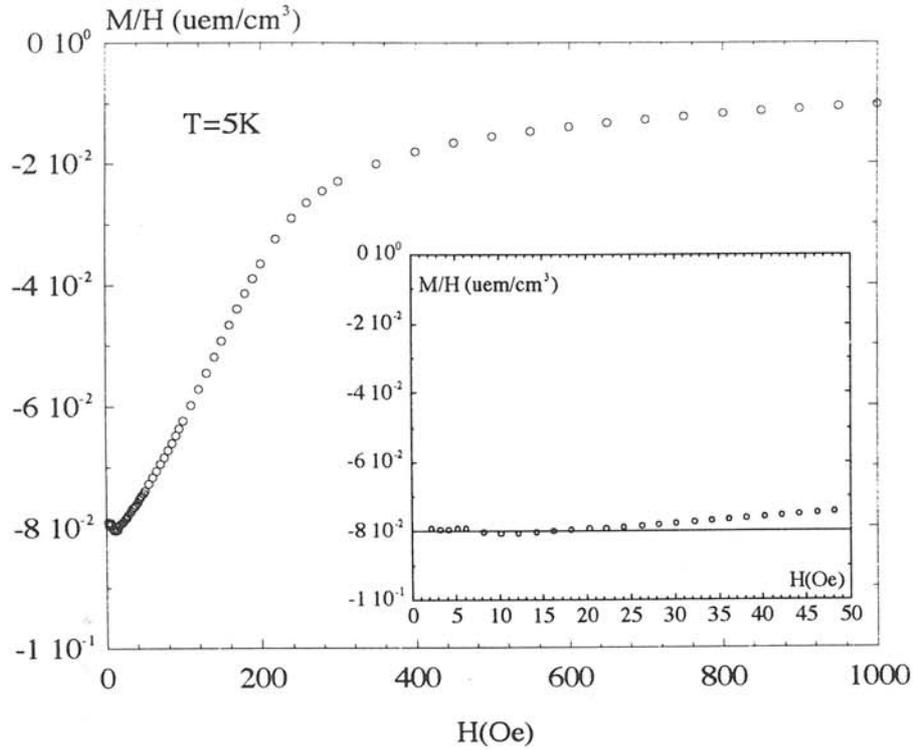


Figure V.4 : Variation de M/H par unité de volume en fonction du champ magnétique d'un échantillon céramique Pb 2212 .

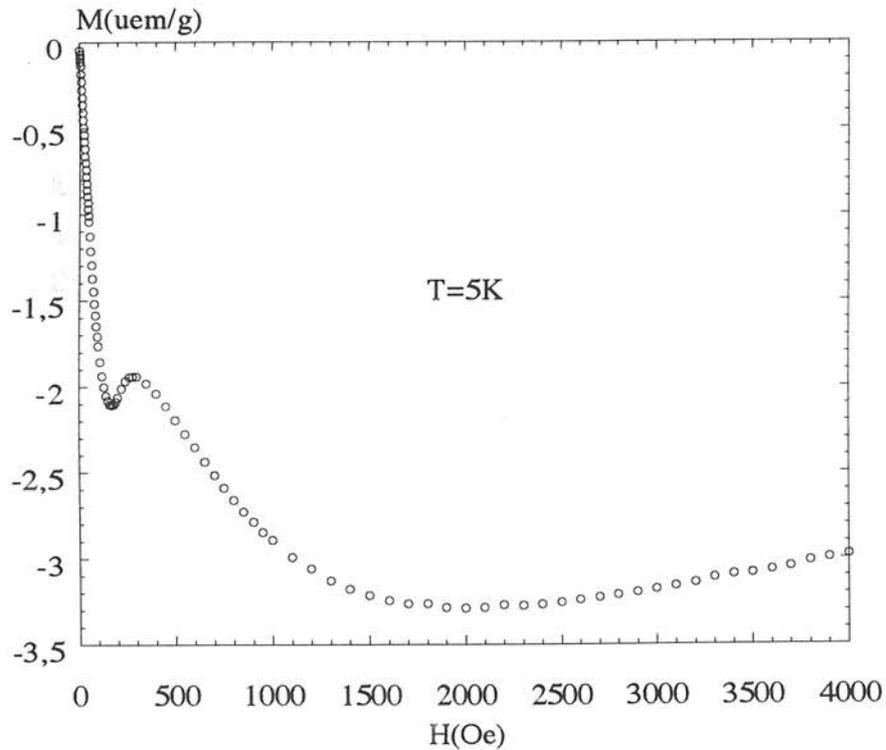


Figure V.5 : Variation de M (uem/g) en fonction du champ magnétique d'un échantillon céramique Pb 2212 .

lignes de flux). Nous obtenons une hystérèse complète en inversant la polarité du champ (moitié gauche de la figure V.6).

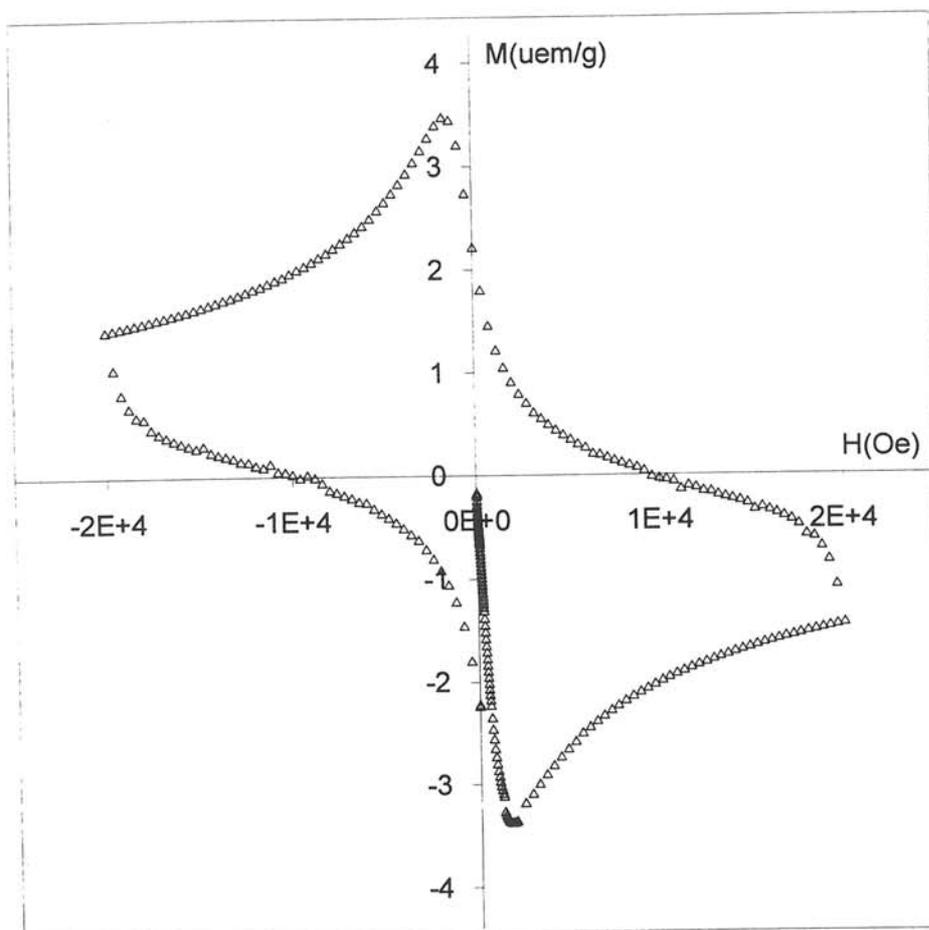


Figure V.6 : Cycle d'hystérèse magnétique d'une céramique Pb 2212.

V.3.1.2- Aimantation en fonction de la température, à champ fixé :

Nous avons effectué des mesures de l'aimantation en fonction de la température, à des champs variés, dans le but de suivre l'évolution du comportement des liens faibles avec la température. Ces mesures ont été faites sur l'échantillon utilisé pour l'étude à 5 K, son axe le plus grand toujours placé parallèlement au champ.

La figure V.7 présente l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons choisi de porter en ordonnée la grandeur M/H (M en uem/g , H en Oersted), de façon à pouvoir comparer les courbes obtenues pour les différents champs.

Quel que soit le champ appliqué, nous observons le T_{onset} de la transition pour une température identique de l'ordre de 80 K. Cependant, même pour les plus faibles champs, les courbes M/H à l'amorce de la transition, ne sont pas abruptes, mais au contraire, se détachent lentement de la valeur de M/H pour l'état normal (valeur proche de 0). Ce phénomène s'accroît lorsque le champ appliqué augmente.

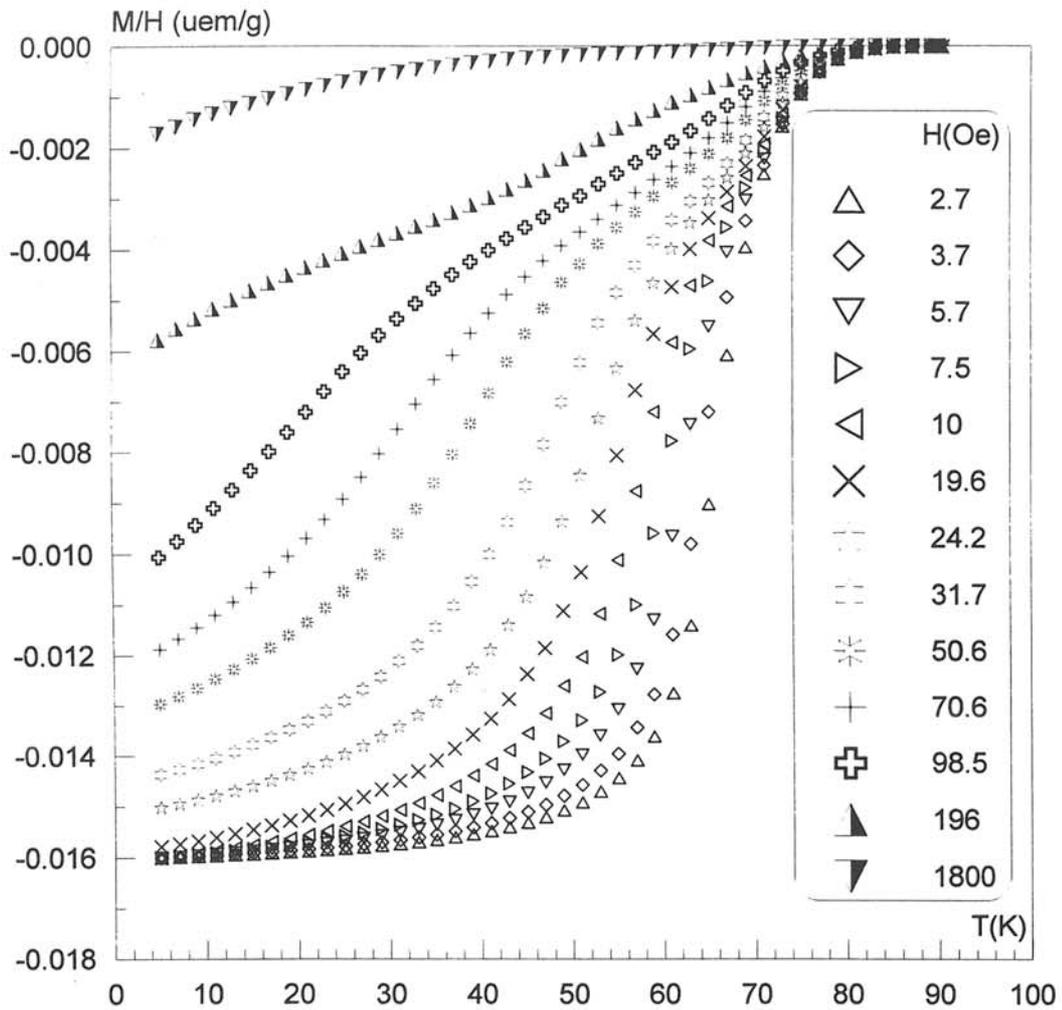


Figure V.7 : Variation de M/H par unité de masse en fonction de la température de la céramique Pb 2212 pour différents champs magnétiques.

Pour $H \leq 20$ Oe, les courbes M/H ont la valeur commune $0,016$ uem/g à $T = 5$ K. Connaissant la densité apparente de l'échantillon et correction faite de l'effet démagnétisant, nous obtenons une valeur de -8.10^{-2} (uem CGS) pour la susceptibilité par unité de volume. Elle est en excellent accord avec la valeur théorique de $-1/4\pi$ attendue pour un matériau dans l'état supraconducteur. Toutefois, les courbes M/H ne prennent cette valeur que sur un faible intervalle de température. L'aimantation normalisée M/H n'est plus égale à $-1/4\pi$ pour des températures d'autant plus basses que le champ est élevé, phénomène correspondant à la variation de H_{c1J} avec la température. D'ailleurs nous retrouvons avec la courbe $H = 20$ Oe, la valeur de H_{c1J} déduite des expériences à champs variables pour $T = 5$ K. Cependant, compte tenu des faibles valeurs de H_{c1J} , de sa forte dépendance en température, et de la faible précision dans cette gamme de champs du magnétomètre utilisé, nous ne pouvons pas étudier plus précisément l'évolution de H_{c1J} avec la température.

Pour $H > 20$ Oe, le matériau n'est jamais totalement écranté quelle que soit la température. L'allure des courbes change selon la valeur du champ, et en particulier, nous pouvons noter la présence d'un épaulement des courbes M/H pour les valeurs de champs intermédiaires ($20 \text{ Oe} \leq H \leq 70 \text{ Oe}$), qui s'atténue puis disparaît lorsque le champ augmente. Ce faisceau de courbes permet d'obtenir l'évolution des comportements décrits au paragraphe précédent avec la température. Cependant, nous ne pouvons pas étudier l'évolution des champs critiques H_{c2J} et H_{c1g} avec la température car ces champs ne sont pas définis quelle que soit la température.

V.3.2- La céramique H 2212 :

La figure V.8 présente l'évolution de la grandeur M/H en fonction de H à $T = 5$ K de la céramique H 2212 (M en uem/cm^3 , et H en Oersted). La valeur de M/H à faible champ n'atteint jamais la valeur théorique de $-1/4\pi$ (exprimée en unités CGS) correspondant à l'écrantage total du matériau. De plus, le rapport M/H n'est jamais constant. Même pour une température faible de 5 K, le champ magnétique critique H_{c1J} n'est pas défini pour cette céramique. Ce phénomène est la conséquence directe d'une "mauvaise" connectivité des grains de H 2212 dans cette céramique, et il prouve qu'une grande partie des jonctions intergranulaires de cette céramique ne sont jamais supraconductrices. Nous retrouvons dans ce comportement magnétique, la différence de connectivité entre les céramiques H 2212 et Pb 2212 observée lors de l'étude des propriétés résistives du chapitre IV. Les contacts intergranulaires sont de "meilleure" qualité dans la céramique Pb 2212 car ils permettent un écrantage total du matériau même si ce n'est vrai que pour les champs les plus faibles ($H_{c1J} = 20$ Oe à $T = 5$ K).

La figure V.9 présente la variation de l'aimantation (exprimée en uem/g) en fonction du champ appliqué à $T = 5$ K. Comme pour la céramique Pb 2212, nous n'observons pas la partie linéaire de l'aimantation correspondant à l'écrantage total des grains de la céramique H 2212. Les champs critiques H_{c2J} et H_{c1g} ne sont donc pas définis. L'épaulement de la courbe $M = f(H)$ à $T = 5$ K est ici beaucoup moins marqué que pour la céramique Pb 2212 et se produit à plus faible champ. Les manifestations des effets de la granularité semble amoindries dans le comportement de la céramique H 2212.

Les résultats expérimentaux sur le magnétisme des céramiques Pb 2212 et H 2212 mettent en évidence des comportements magnétiques différents de ceux obtenus sur la céramique YBaCuO [1-3]. Nous allons essayer de mieux comprendre cette différence de comportement dans la discussion du paragraphe suivant.

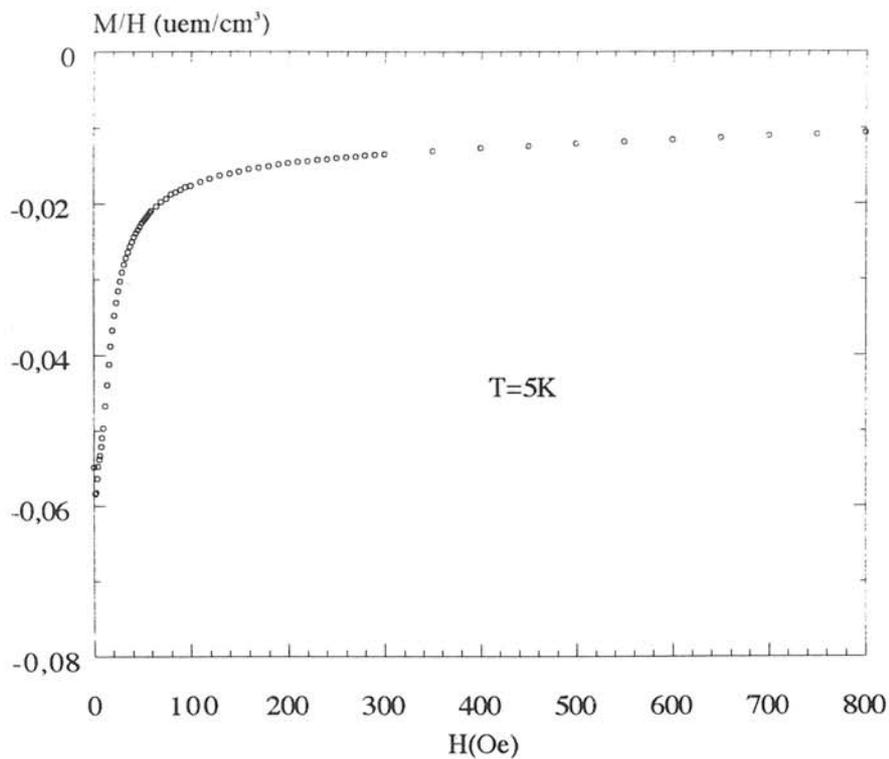


Figure V.8 : Variation de M/H par unité de volume en fonction du champ magnétique d'un échantillon céramique H 2212.

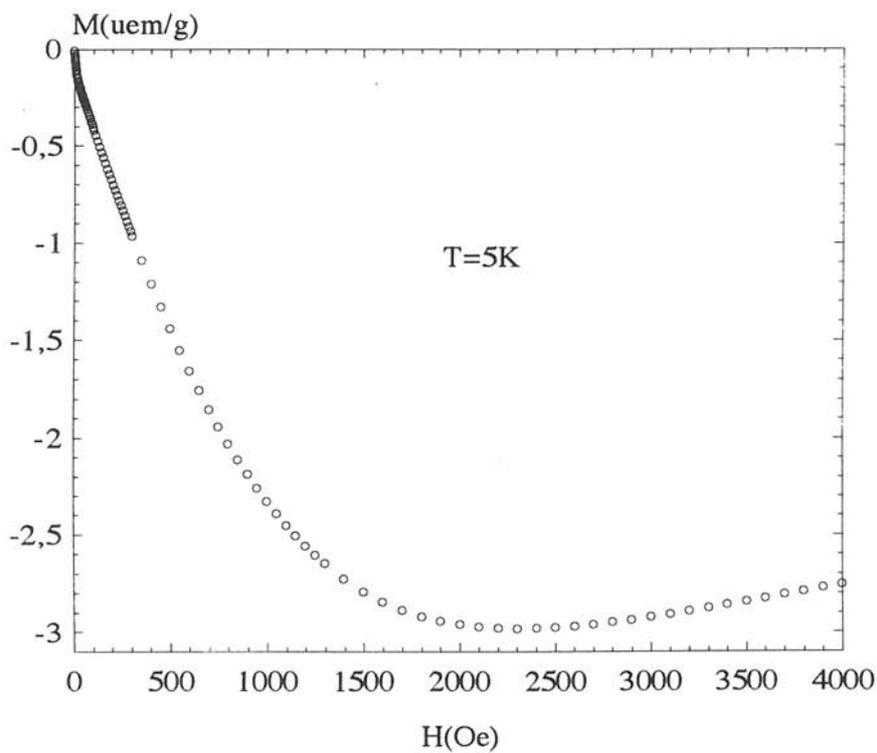


Figure V.9 : Variation de M (uem/g) en fonction du champ magnétique d'un échantillon céramique H 2212.

V.3.3- Discussion :

La figure V.10 présente la variation de l'aimantation en fonction du champ à $T = 5 \text{ K}$ d'une céramique de Pb 2212 frittée, puis de cette même céramique broyée grossièrement et enfin, plus finement.

La courbe des céramiques broyées se confond avec celle de la céramique initiale pour un champ appliqué d'autant plus grand que les fragments de céramique sont plus fins. Ainsi, nous constatons qu'à partir d'un certain champ magnétique appliqué, le comportement de la céramique est celui d'une assemblée de grains supraconducteurs non frittés, de la même façon que pour les céramiques d'YBaCuO [1, 3]. La différence de comportement entre les céramiques 2212 que nous étudions et la céramique YBaCuO [1, 3] est simplement l'absence d'une deuxième partie linéaire de l'aimantation correspondant à l'écrantage des grains.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous allons nous intéresser de manière plus détaillée aux propriétés supraconductrices de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ou de structures identiques décrites dans la littérature.

B. Giordanengo et al. [4] ont étudié les propriétés magnétiques d'un cristal de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, composé isotype de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Ils mettent en évidence la très forte anisotropie de ce cristal et le décrivent comme une succession de multi-plans supraconducteurs ($\text{CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2$) plus ou moins connectés selon la température par des multi-plans faiblement supraconducteurs (BaO-TlO-TlO-BaO) qui ont un comportement de type jonction Josephson. La dépendance angulaire de l'aimantation (effet d'écran) en fonction du champ appliqué est modélisée par le modèle des aimantations indépendantes [5, 6]. Suivant la température, deux types de comportement sont observés :

Pour $T = 40 \text{ K}$, le comportement de l'aimantation est dominé par la projection du champ appliqué suivant l'axe c excepté bien évidemment lorsque le champ est parallèle au plan (a, b) du cristal. En négligeant la contribution selon le plan (a, b), nous pouvons déduire que l'aimantation d'un ensemble de cristaux déconnectés et orientés aléatoirement est effectivement linéaire jusqu'au champ de pénétration le plus élevé des cristaux, $H_{c1}(c)$, c'est-à-dire lorsque le champ appliqué est dirigé selon l'axe c [1].

Pour $T = 4 \text{ K}$, la pénétration des vortex dans le cristal dépend davantage du piégeage des vortex que des propriétés à l'équilibre de l'aimantation. Le piégeage des vortex dépendant beaucoup moins de l'orientation du cristal que les propriétés à l'équilibre de l'aimantation, à cette température, la position du maximum d'aimantation est indépendante de l'angle d'application du champ sur le cristal. Donc, au-delà de $H_{c1}(c)$, c'est le piégeage des vortex qui retarde la pénétration du champ magnétique.

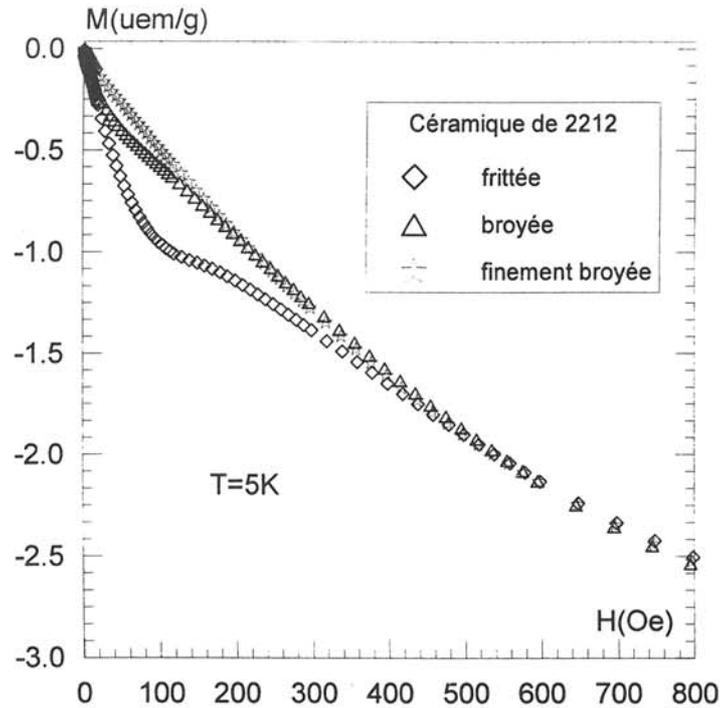


Figure V.10 : Comparaison des variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique d'une céramique Pb 2212, de la même céramique broyée, puis finement broyée.

Cependant, le comportement de l'aimantation en fonction du champ n'est pas strictement linéaire, et dépend étroitement des défauts du cristal.

Donc dans une collection de grains déconnectés d'un supraconducteur à température critique élevée très anisotrope, la linéarité de l'aimantation en fonction du champ est directement reliée à la valeur du champ critique de pénétration des grains selon l'orientation favorable $H_{c1}(c)$.

J. Lin et al. [7] ont mesuré le champ de première pénétration sur un cristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ à $T = 7 \text{ K}$ lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe c , puis parallèlement au plan (a, b) . Ils trouvent respectivement les valeurs $H_{c1}(c) = 25 \text{ G}$ et $H_{c1}(a, b) = 4 \text{ G}$ sans tenir compte des effets démagnétisants. Nous constatons donc que ces champs critiques sont très faibles, et que par analogie avec le système précédent, l'aimantation en fonction du champ d'un ensemble de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ne peut être linéaire qu'à très faible champ.

La figure V.11 présente le comportement de la grandeur M/H (exprimée en uem/g) d'un ensemble de grains de Pb 2212 pour $T = 5 \text{ K}$. Nous constatons que sa valeur n'est jamais constante quel que soit le champ magnétique appliqué, ce qui confirme bien notre hypothèse.

Les caractéristiques magnétiques du cristal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sont donc faibles et ceci se répercute directement sur la courbe de première aimantation des grains, qui n'est alors pratiquement jamais réellement linéaire quelle que soit la température.

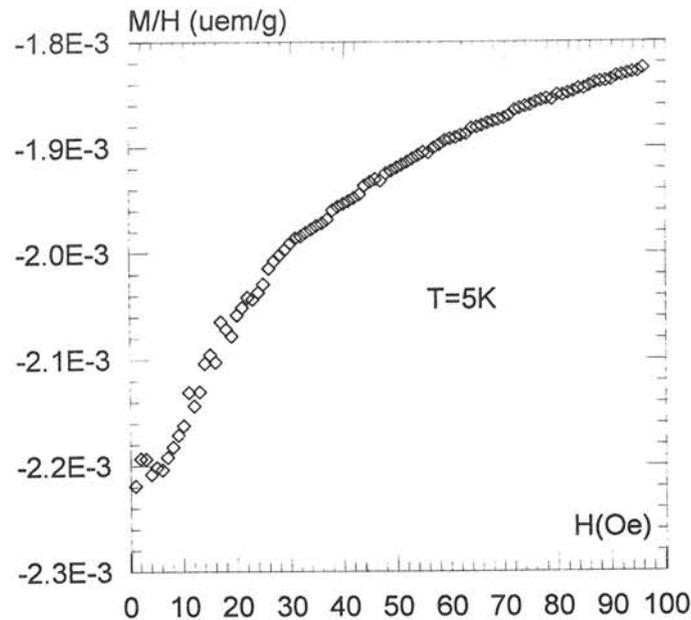


Figure V.11 : Variation de M/H par unité de masse en fonction du champ magnétique d'une poudre Pb 2212.

Par ailleurs, dans le régime linéaire de l'aimantation des cristallites de 2212 intervient directement une des grandeurs fondamentales de la supraconductivité : la profondeur de pénétration de London. W. Kraitscha et al. [8] l'ont mesurée suivant l'orientation du champ sur un cristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Pour $T = 5\text{K}$, ils trouvent $\lambda_c = 0,755\ \mu\text{m}$ et $\lambda_{(a, b)} = 0,342\ \mu\text{m}$ respectivement lorsque le courant circule selon l'axe c et dans les plans CuO_2 . Ces résultats sont en accord avec ceux de Mitra et al. [9] mais plus élevés que ceux de M. Weber et al. ($\lambda_{(a, b)} = 0,1\ \mu\text{m}$) [10]. Le volume écranté d'un cristallite correspond au volume de ce cristallite moins le volume pénétré par le champ sur la longueur de pénétration de London. Si nous considérons les cristallites de la céramique Pb 2212 ($0,2 \times 2 \times 2\ \mu\text{m}^3$) et les mesures de Kraitscha et al., nous calculons que le volume écranté d'un cristallite est nul lorsque H est parallèle au plan (a, b) et représente seulement 40 % du volume lorsque H est parallèle à l'axe c . L'orientation aléatoire des cristallites, dans la céramique implique que le volume totalement écranté des cristallites est négligeable, et que ce phénomène ne peut être prédominant.

Nous constatons donc, qu'en raison des faibles caractéristiques intrinsèques (λ_L , ξ) de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, de son anisotropie, et des petites dimensions des cristallites, il est a priori normal que la partie linéaire correspondant à l'écrantage total des grains ne soit pas visible dans nos céramiques aléatoires de 2212. Le comportement macroscopique observé correspond à une moyennisation des différents comportements : la masse supraconductrice varie de manière continue en fonction du champ magnétique.

La discussion que nous venons de mener concerne essentiellement les cristallites constituant les céramiques. Ces remarques sont importantes pour mieux comprendre le comportement des jonctions supraconductrices dans ces matériaux. En effet, les caractéristiques des jonctions vont dépendre des caractéristiques des grains. La morphologie de ces derniers détermine la géométrie des jonctions et cette géométrie de jonction permet de coupler, plus ou moins "efficacement" les grains entre eux. Il existe deux types caractéristiques de jonctions dans les supraconducteurs à température critique élevée en raison de l'anisotropie de morphologie des grains [3] : l'une met en contact direct les plans CuO, siège de la supraconductivité (nous les appellerons jonctions (ab-ab)), l'autre met en contact les plans CuO indirectement selon l'axe c (jonctions ab-c-ab).

Des mesures de courant critique sous variation angulaire d'un champ magnétique d'une céramique texturée de 2212 conduisent à l'existence systématique d'un courant selon l'axe c, et donc à travers les jonctions (ab-c-ab) [11-13]. Les courants microscopiques ne sont pas toujours parallèles au courant de transport macroscopique. En fait, le courant microscopique suit un chemin en zig-zag, passant successivement dans les plans CuO puis à travers les jonctions (ab-c-ab). La contribution des jonctions (ab-ab) à la densité de courant est très faible même pour une céramique texturée de 2212, car leur surface est trop faible et elles ne possèdent pas la force d'ancrage des jonctions (ab-c-ab) [3]. Le courant critique des matériaux texturés 2212 est donc limité par le courant intergranulaire des jonctions (ab-c-ab) et donc, indirectement par le courant granulaire selon l'axe c.

Dans nos matériaux aléatoires, toutes les configurations de jonctions sont envisageables. Cependant, la probabilité de présence d'une jonction (ab-c-ab) est beaucoup plus grande que celle d'une jonction (ab-ab) en raison du rapport des surfaces respectives de ces jonctions. Nous devrions donc avoir une forte contribution des jonctions (ab-c-ab) dans le comportement de nos matériaux. Ceci nous laisse à penser que les propriétés supraconductrices de nos céramiques 2212 sont limitées par le courant intergranulaire à travers les jonctions (ab-c-ab). Cela pourrait expliquer la faiblesse des caractéristiques intergranulaires des céramiques que nous avons étudiées. Ce phénomène est moins marqué pour des céramiques YBaCuO, à l'anisotropie de morphologie moins importante. Le grand facteur d'anisotropie de la céramique 2212 rend donc ses comportements résistifs et magnétiques encore plus tributaires des jonctions intergranulaires.

V.4- PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSITES 2212/Ag :

L'étude des échantillons Pb 2212 et H 2212 purs frittés a montré l'existence de comportements particuliers liés à la connectivité des particules supraconductrices. Nous allons à présent étudier l'évolution de ces comportements avec la composition, à température constante ($T = 5 \text{ K}$) dans le système 2212/Ag. Nos échantillons composites ont une forme parallélépipédique et un facteur de forme identiques. Ils sont placés dans le champ magnétique suivant leur plus grande dimension afin de minimiser les effets du champ démagnétisant.

V.4.1- Les composites Pb 2212/Ag :

La figure V.12 présente l'évolution de la grandeur M/H (M est exprimée en uem/cm^3) en fonction du champ magnétique appliqué à $T = 5 \text{ K}$ pour les composites Pb 2212/Ag. La dispersion des premiers points (figure V.12.a) est due à une faible précision de l'appareillage dans la gamme des champs faibles ($\leq 5 \text{ Oe}$) (cf annexe).

Nous remarquons que seuls les composites de composition $\phi_s \geq 70 \%$ semblent atteindre l'écrantage total correspondant à la valeur $-1/4\pi \text{ uem/cm}^3$. Pour les composites tels que $\phi_s < 70 \%$, le matériau est pénétré même pour les plus faibles valeurs du champ magnétique appliqué.

Dans les composites YBaCuO/Ag, B. Ropers [1] et S. Dubois [2] ont trouvé un champ H_{c1J} diminuant avec la concentration en supraconducteur seulement pour des concentrations supérieures ou égales à 50 %. En tenant compte de la porosité de nos matériaux, le composite Pb 2212/Ag ($\phi_s = 70 \%$), correspond à une concentration réelle $\phi_s^R = 44,8 \%$. Cette valeur, compte tenu de la forte incertitude sur la mesure du volume poreux, est relativement proche du seuil de percolation bidimensionnel. Ce résultat semble donc en bon accord avec celui obtenu pour les composites YBaCuO/Ag. L'évolution de H_{c1J} avec la concentration est difficile à suivre compte tenu de la très faible valeur de H_{c1J} (environ 20 Oe) pour la céramique pure et de l'imprécision sur la valeur du champ. Nous observons sur la figure V.12.b, une forte diminution de la valeur absolue de M/H pour les composites de concentrations $\phi_s < 35 \%$. Elle correspond à une forte diminution du volume de matériau écranté. Elle pourrait donc être attribuable au passage, lorsqu'on diminue la concentration, d'un matériau possédant des amas finis de grains supraconducteurs en contact à un matériau composé de grains supraconducteurs isolés dans la matrice argent comme le proposent B. Ropers et al. [1] dans le système YBaCuO/Ag.

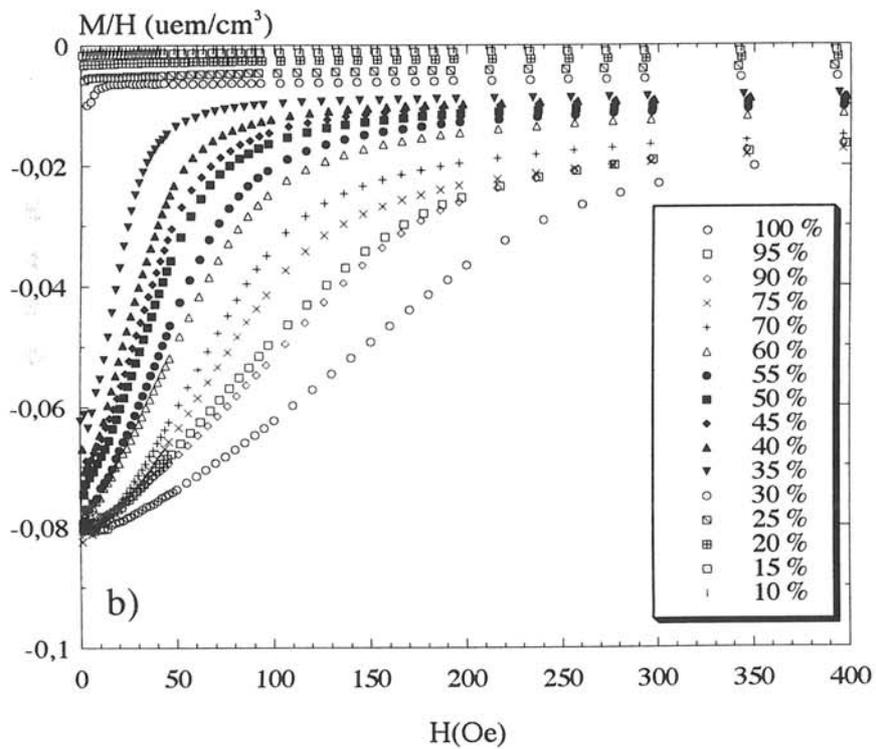
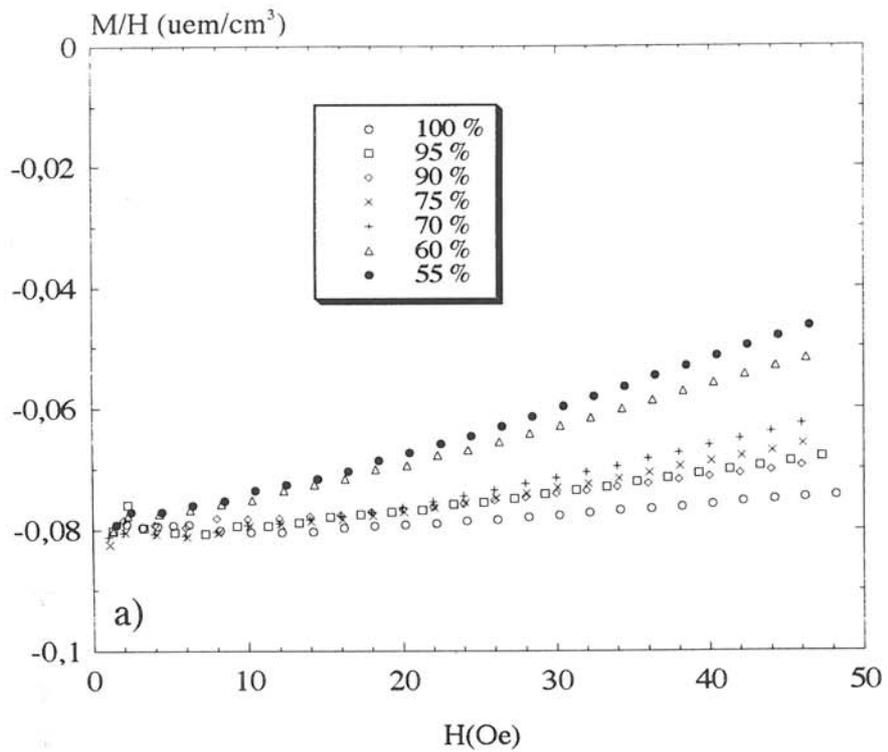


Figure V.12 : Variation de M/H par unité de volume en fonction du champ magnétique pour les composites Pb 2212/Ag ($T = 5 \text{ K}$).

Les figures V.13.a et b présentent les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à $T = 5 \text{ K}$ pour différentes compositions nominales Pb 2212/Ag. L'aimantation est donnée en uem par gramme de phase supraconductrice.

A faible champ (figure V.13.a), nous observons deux types de comportements suivant la composition.

Pour les composites $\phi_S \geq 35 \%$, la courbe $M = f(H)$ à température constante présente un épaulement avec un minimum relatif comme pour la céramique pure. Cet épaulement survient à un champ d'autant plus bas que la composition en supraconducteur est faible. Par contre, les courbes des composites $\phi_S < 35 \%$ décroissent de manière monotone. La valeur absolue de l'aimantation pour un champ donné diminue avec la composition, excepté pour les courbes des composites $\phi_S = 15 \%$ et $\phi_S = 10 \%$ qui sont identiques.

Pour des champs plus élevés (figure V.13.b), les courbes des composites $\phi_S \geq 35 \%$ se regroupent en une courbe unique avec cependant une légère dispersion qui peut être attribuable à l'incertitude de mesure réelle de la masse de supraconducteur (*). L'aimantation par gramme de Pb 2212 devient donc égale dans ces composites à fort champ magnétique. L'épaulement observé à champ plus faible correspond donc, comme dans le système YBaCuO/Ag [1, 2], à la courbe de raccordement des propriétés magnétiques volumiques des composites dues à la connectivité entre particules supraconductrices, et de leurs propriétés magnétiques massiques dues aux grains supraconducteurs isolés (après pénétration des zones intergranulaires). Par contre, la diminution de la valeur absolue de l'aimantation par gramme de Pb 2212 avec la composition pour les composites $\phi_S < 35 \%$ n'est pas en accord avec ce dernier résultat. En effet, pour une taille des grains identique, les courbes des composites $\phi_S < 35 \%$ devraient se confondre pour les champs élevés avec celle des composites $\phi_S \geq 35 \%$ [1, 2]. Avant de discuter ce dernier point, nous analyserons d'abord le comportement magnétique des composites H 2212/Ag afin de pouvoir le comparer à celui de cette série.

* Incertitude sur la masse de Pb 2212 : Compte tenu du mode expérimental de fabrication de nos composites, une incertitude absolue de 1 mg sur la masse de Pb 2212 est envisageable (cela ne représente qu'un volume très faible de $0,16 \text{ mm}^3$ compte tenu de la densité de la phase 2212). Nous avons donc recalculé la valeur de l'aimantation (uem/g de Pb 2212) pour le composite $\phi_S = 50 \%$ pour $H = 1600 \text{ Oe}$ en considérant que sa masse de Pb 2212 varie de $\pm 1 \text{ mg}$. Nous constatons sur la figure V.13.b, que l'incertitude ainsi obtenue englobe la totalité du faisceau de courbes. Ainsi, en négligeant toutes autres sources d'erreurs, l'aimantation, à champ élevé, des composites $\phi_S \geq 35 \%$, est bien proportionnelle à la masse de phase supraconductrice Pb 2212. Un calcul

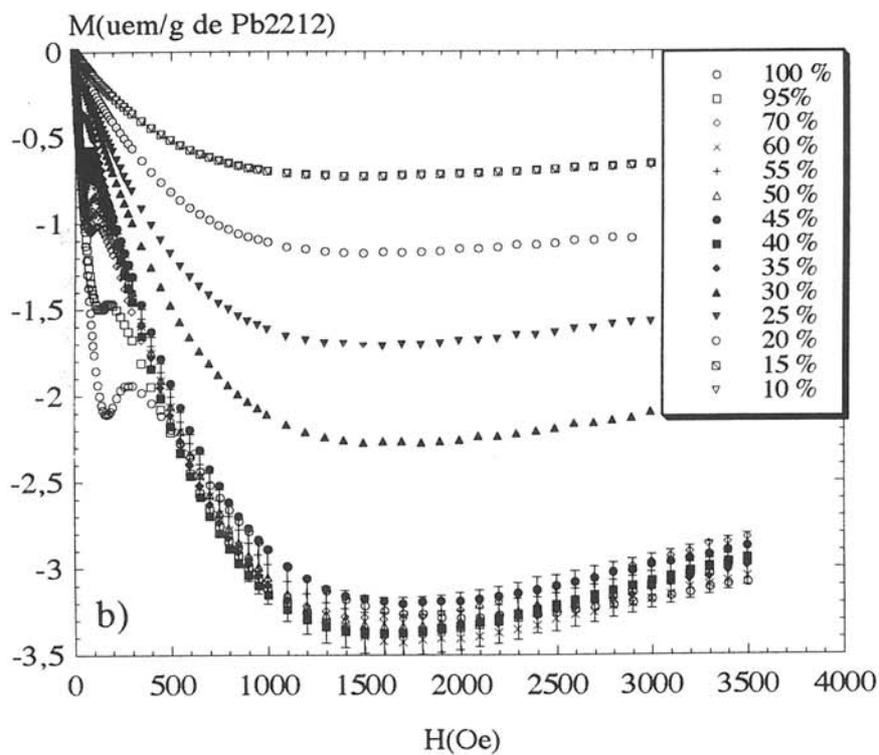
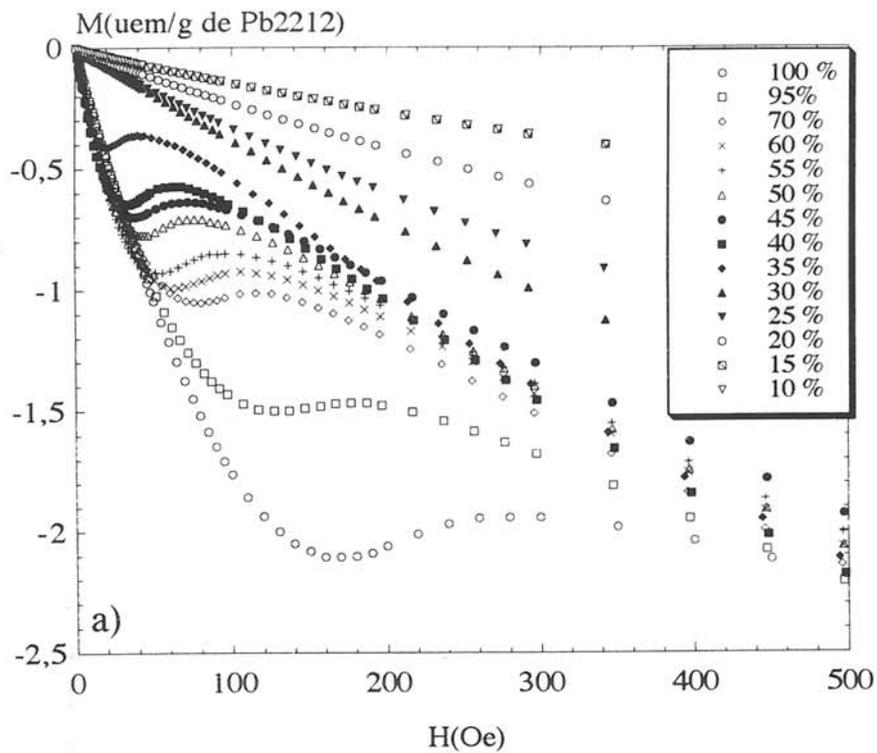


Figure V.13 : Variation de M (uem/g de Pb 2212) en fonction du champ magnétique des composites Pb 2212/Ag ($T = 5 \text{ K}$).

a) Champs faibles.

b) Champs élevés.

identique sur les composites $\phi_S < 35 \%$ a montré que les variations de comportement ne peuvent pas être dues à un tel écart de masse de Pb 2212.

V.4.2- Les composites H 2212/Ag :

La figure V.14 représente la grandeur M/H (M en $\mu\text{em}/\text{cm}^3$ de composite) en fonction du champ magnétique appliqué à $T = 5 \text{ K}$ pour les composites H 2212/Ag. Même pour les plus faibles champs, les valeurs de M/H ne correspondent pas à un écrantage total du matériau. Le volume écranté diminue d'abord progressivement avec la composition pour les composites $\phi_S \geq 70 \%$ puis brusquement entre $\phi_S = 70 \%$ et $\phi_S = 60 \%$. Tous les composites de concentration $\phi_S \leq 60 \%$ ont des volumes écrantés proches et très faibles (15 % en moyenne du volume global pour les plus faibles champs).

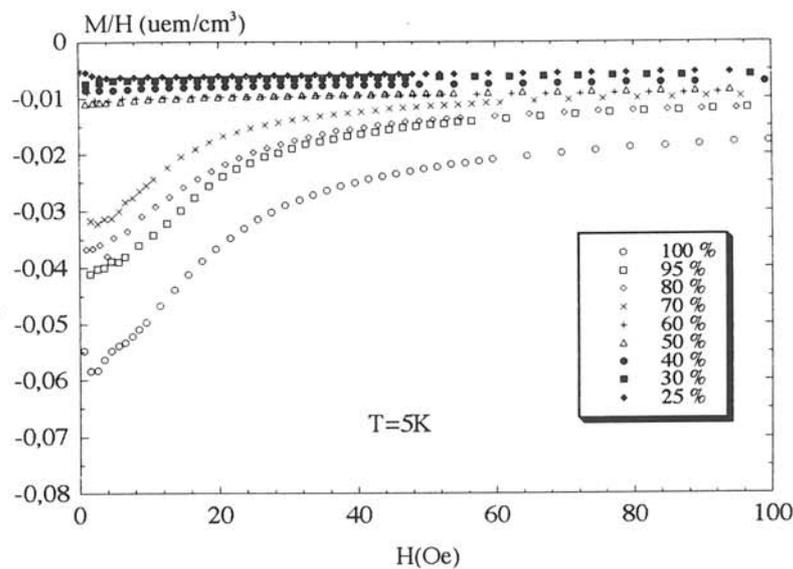


Figure V.14 : Variation de M/H par unité de volume en fonction du champ magnétique pour les composites H 2212/Ag.

L'évolution des propriétés magnétiques volumiques à faibles champs avec la concentration des composites H 2212/Ag est similaire à celle des composites Pb 2212/Ag. Les caractéristiques communes sont la diminution progressive puis brusque du volume écranté avec la concentration. Cependant, ce changement de comportement intervient pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag à des concentrations très différentes qui sont respectivement $\phi_S = 30-35 \%$ et $\phi_S = 60-70 \%$. Ce phénomène est certainement lié à la différence de connectivité entre particules supraconductrices dans les deux types de matériaux que nous avons déjà mis en évidence lors de l'étude des

transitions résistives du chapitre IV. Ces résultats sont en accord avec l'analyse du comportement des jonctions dans les céramiques pures.

La figure V.15 représente la courbe $M = f(H)$ pour $T = 5\text{ K}$ en fonction du champ des composites H 2212/Ag.

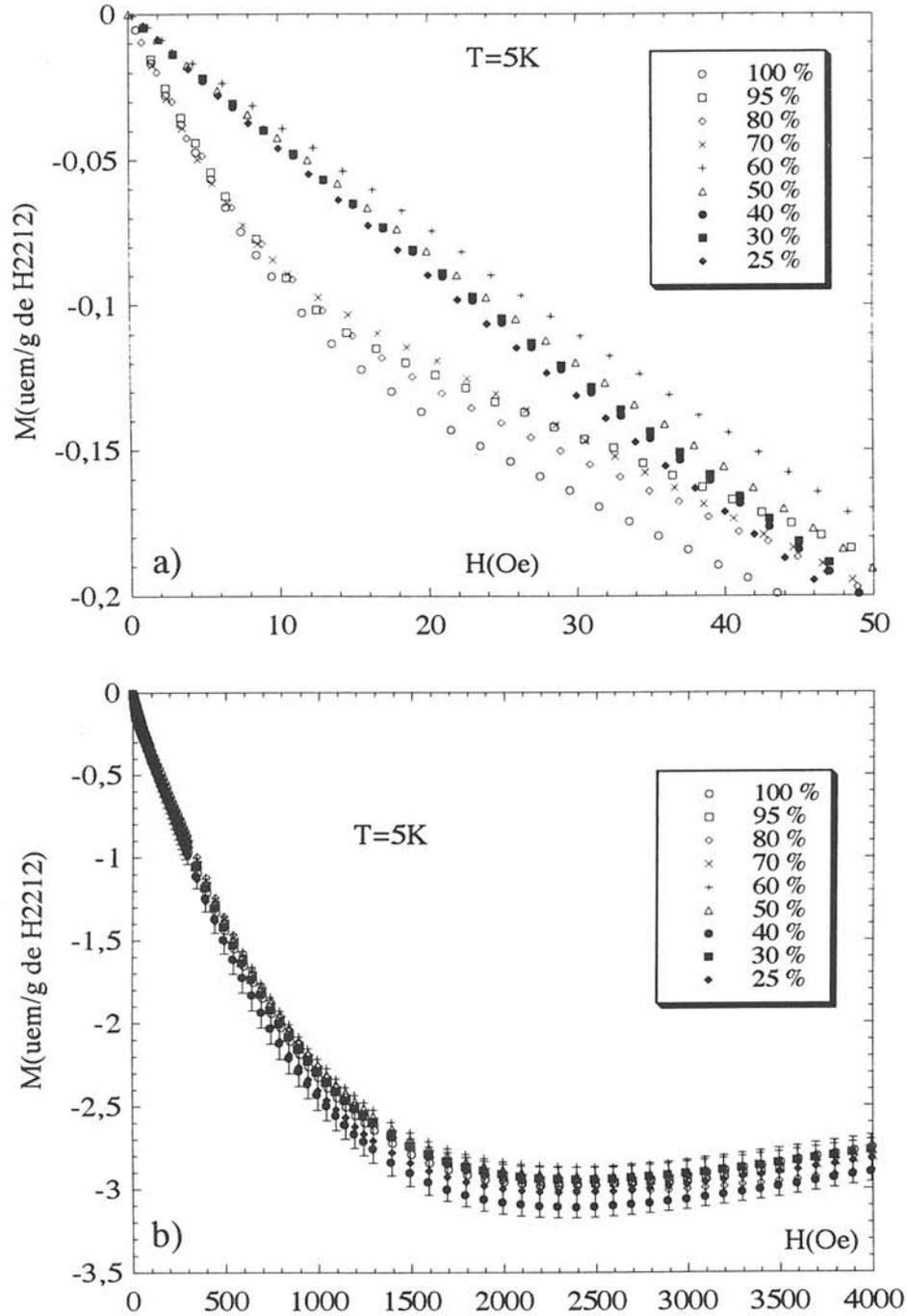


Figure V.15 : Variation de M ($\mu\text{em/g}$ de H 2212) en fonction du champ magnétique des composites H 2212/Ag.

a) Champs faibles.

b) Champs élevés.

A faible champ (figure V.15.a), nous observons, comme pour les composites Pb 2212/Ag, deux types de comportement suivant la composition mais de façon moins marquée et pour des concentrations différentes ainsi que cela a été mentionné précédemment. Les composites à forte teneur ($\phi_S > 60 \%$) contiennent des amas supraconducteurs connectés (jonctions supraconductrices efficaces) ce qui se traduit par des valeurs de l'aimantation par gramme de H 2212 supérieures à celle des échantillons $\phi_S \leq 60 \%$. Ces derniers se comportent en fait comme une assemblée de grains déconnectés, comme cela a été observé dans le cas des composites YBaCuO/Ag [1, 3] mais pour des compositions bien inférieures en phase supraconductrice. Dans cette série, nous constatons que la valeur absolue de l'aimantation pour un champ donné est pratiquement indépendante de la composition pour les composites $\phi_S \leq 60 \%$. Dans la série Pb 2212/Ag, elle diminuait avec la composition, pour les concentrations $\phi_S \leq 30 \%$.

A champ élevé (figure V.15.b), nous obtenons un faisceau de courbes comportant la totalité des concentrations étudiées. Nous ne notons pas d'évolution de ces courbes suivant la composition comme pour les composites $\phi_S \leq 30 \%$ de la série Pb 2212/Ag mais seulement une forte dispersion.

Pour mieux comprendre cette dispersion des courbes, nous avons réalisé le même type de calcul d'erreur que sur la série précédente. Nous notons sur la figure V.15.b, que l'incertitude sur la valeur de M pour un composite $\phi_S = 50 \%$ englobe le faisceau de courbes.

Nous pouvons donc penser, qu'aux erreurs expérimentales près, les courbes d'aimantation massique de cette série, pour les champs magnétiques élevés, sont identiques quelle que soit la concentration en supraconducteur. Ce résultat est en total accord avec le comportement des composites YBaCuO/Ag [1, 2]. La différence de comportement des composites Pb 2212/Ag de concentration $\phi_S \leq 30 \%$ fait l'objet de la discussion du paragraphe suivant.

V.4.3- Discussion :

Comme nous venons de le voir, l'aimantation par gramme de Pb 2212, en valeur absolue, diminue avec la composition, quel que soit le champ, au lieu d'être constante à champ élevé comme pour les composites H 2212/Ag (ou YBaCuO/Ag). En considérant les descriptions magnétiques des paragraphes V.2.2 et V.2.3 [1-3], la différence pourrait s'expliquer par une diminution avec la composition de la taille des "grains" de Pb 2212 dans les composites $\phi_S < 35 \%$.

Dans le chapitre III, nous avons mis en évidence une évolution microstructurale de la phase supraconductrice dans les composites Pb 2212/Ag qui n'a pas lieu pour la phase H 2212. L'analyse granulométrique a montré la présence, en quantité importante, dans la

poudre avant frittage, de très petites particules ($< 1 \mu\text{m}$) de phase Pb 2212. Or, il est très vraisemblable que le réarrangement microstructural aboutissant à une taille de "grains" significative du point de vue magnétique nécessite une quantité de matière supérieure à celle d'une seule particule de phase Pb 2212 avant frittage. Lorsque la concentration en phase supraconductrice diminue, la dispersion des particules dans l'oxyde d'argent est de plus en plus importante. Ceci va limiter le phénomène de croissance granulaire lors du frittage du composite, nécessaire pour obtenir des grains donnant un signal magnétique significatif. Pour les plus faibles concentrations en Pb 2212 ($\phi_s = 10 \%$ et $\phi_s = 15 \%$), toutes les particules de 2212 du mélange sont isolées les unes des autres, et pour une répartition granulométrique homogène, la microstructure des composites est macroscopiquement identique. L'aimantation par gramme de Pb 2212 de ces composites doit donc être identique et faible comme nous le constatons sur la figure V.13.b. Pour les concentrations intermédiaires, une croissance partielle de la taille des grains est rendue possible. Ce phénomène pourrait expliquer la variation des propriétés magnétiques enregistrée, avec la concentration, pour les composites Pb 2212/Ag ($\phi_s < 35 \%$).

V.4.4- Synthèse des comportements :

Nous avons représenté sur les figures V.16.a, V.16.b, V.17.a et V.17.b, les variations de χ_g et de χ_v (définies dans le paragraphe V.2.3) en fonction du champ magnétique pour les deux séries de composites 2212/Ag. La valeur de χ_g , atteint, lorsque le champ augmente une valeur commune à chaque série, conformément aux mesures d'aimantation en fonction du champ vues antérieurement (seuls les composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s < 35 \%$ dérogent à ce comportement). La valeur $\chi_v = -1/4\pi$ (CGS), correspondant à l'écrantage total du matériau en-dessous de H_{cj} , n'est atteinte que pour les composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s^R \geq 50 \%$ (ϕ_s^R est la composition volumique réelle en phase supraconductrice du composite définie dans le chapitre III). L'absence d'écrantage total pour les composites H 2212/Ag avec $\phi_s \geq 50 \%$ est due à l'absence de bons contacts supraconducteurs après frittage.

L'ensemble des comportements observés à composition et champ variables est compris entre l'écrantage total du matériau ($\chi_v = -1/4\pi$) et le diamagnétisme des grains supraconducteurs isolés χ_o . L'écrantage total du champ dans le composite est une propriété de surface qui dépend de l'état de connectivité des grains supraconducteurs du matériau alors que le comportement des grains (pour des tailles équivalentes) ne dépend que de la quantité de 2212 présente dans le composite. Exception faite des composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s < 35 \%$, dont la taille des amas supraconducteurs semble varier, il existe de nombreuses analogies entre les composites 2212/Ag et YBaCuO/CuO, qui permettent d'envisager un comportement magnétique qualitativement identique dans les deux

systèmes. Nous allons donc essayer, en nous appuyant sur les fonctions réduites utilisées par B. Ropers [1] et S. Dubois [2], de représenter de façon unifiée, les comportements magnétiques des composites 2212/Ag afin de pouvoir tous les comparer.

Pour les composites YBaCuO/Ag et YBaCuO/CuO, la composition volumique de phase supraconductrice des composites (ϕ_s) correspond pratiquement à leur composition volumique réelle (ϕ_s^R) car la porosité des échantillons est faible. Par contre, pour nos composites 2212/Ag, la porosité des échantillons n'étant pas négligeable (cf chapitre III), il est nécessaire d'en tenir compte dans le calcul des fonctions réduites définies dans le paragraphe V.2.3. Lorsque nous calculons χ_v , nous prenons le volume apparent de l'échantillon qui inclue le volume des pores. En conséquence, la relation entre les susceptibilités χ_v et χ_g est :

$$\chi_v = \rho_s \cdot \phi_s^R \cdot \chi_g$$

avec ρ_s : masse volumique supraconductrice.

ϕ_s^R : fraction volumique réelle de la phase supraconductrice dans le composite.

Les expressions des fonctions réduites χ_{red} et h deviennent alors :

$$\chi_{red} = \frac{1 + 4\pi \cdot \chi_v(H, \phi_s, T)}{1 + 4\pi \cdot \rho_s \cdot \phi_s^R \cdot \chi_o(T)}$$

$$h = \frac{H - Hc_1^j}{Hc_2^j - Hc_1^j}$$

$\chi_o(T)$ dans l'expression de χ_{red} , correspond à la susceptibilité par gramme de supraconducteur dans le matériau, soit χ_g , lorsqu'il y a écrantage total des grains, à la longueur de pénétration de London près. La pénétration de London dépendant de la température, χ_o dépend donc de la température. Pour deux matériaux supraconducteurs aux caractéristiques supraconductrices intrinsèques (λ_L , ξ) identiques, $\chi_o(T)$ dépend aussi de la taille des grains supraconducteurs en raison de la variation du volume écranté qu'elle induit. En effet, si nous considérons un grain supraconducteur sphérique de rayon R_g avec une longueur de pénétration de London λ_L à T constante, l'expression du volume écranté s'écrit :

$$V = \frac{4}{3} \pi (R_g - \lambda_L)^3$$

χ_o varie donc avec le rayon des grains supraconducteurs.

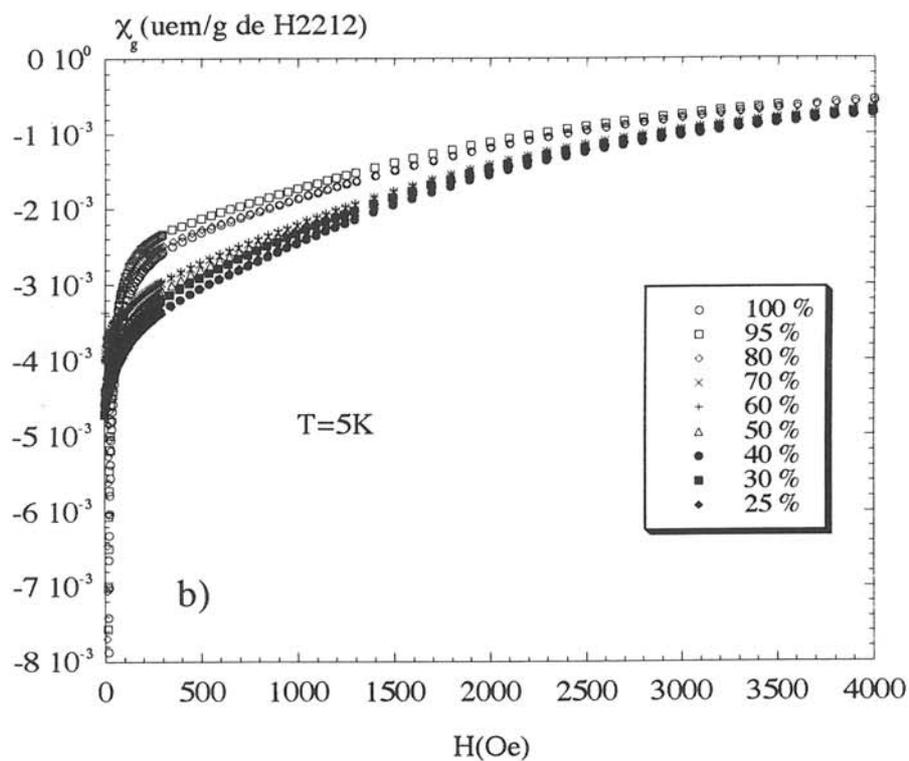
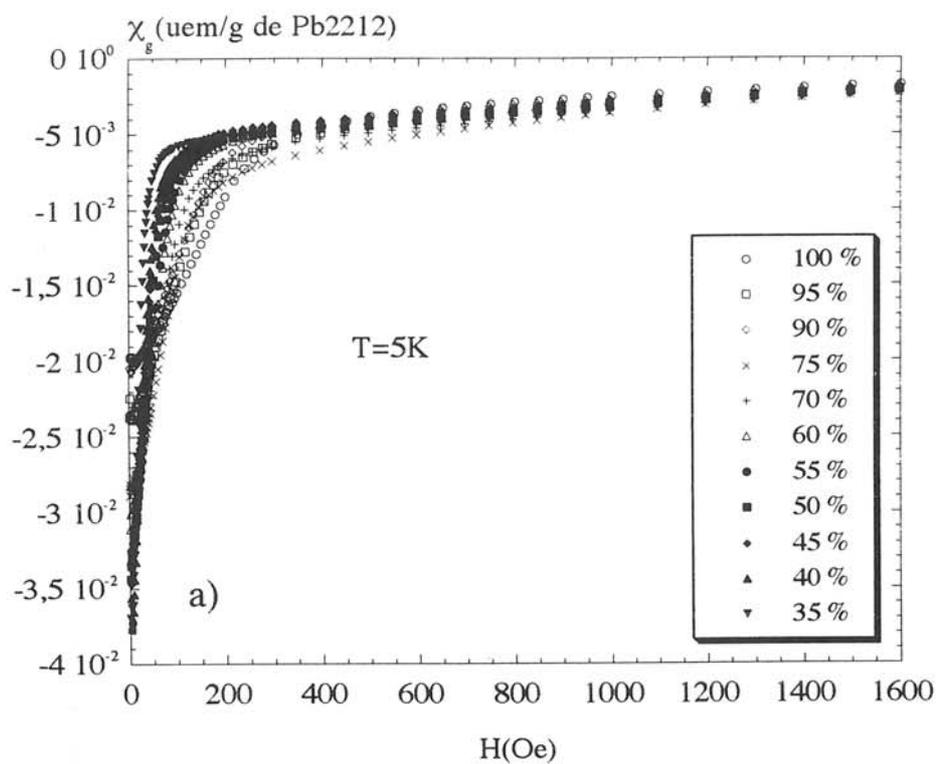


Figure V.16 : Variation de χ_g en fonction du champ magnétique pour les composites (a) Pb 2212 et (b) H 2212 .

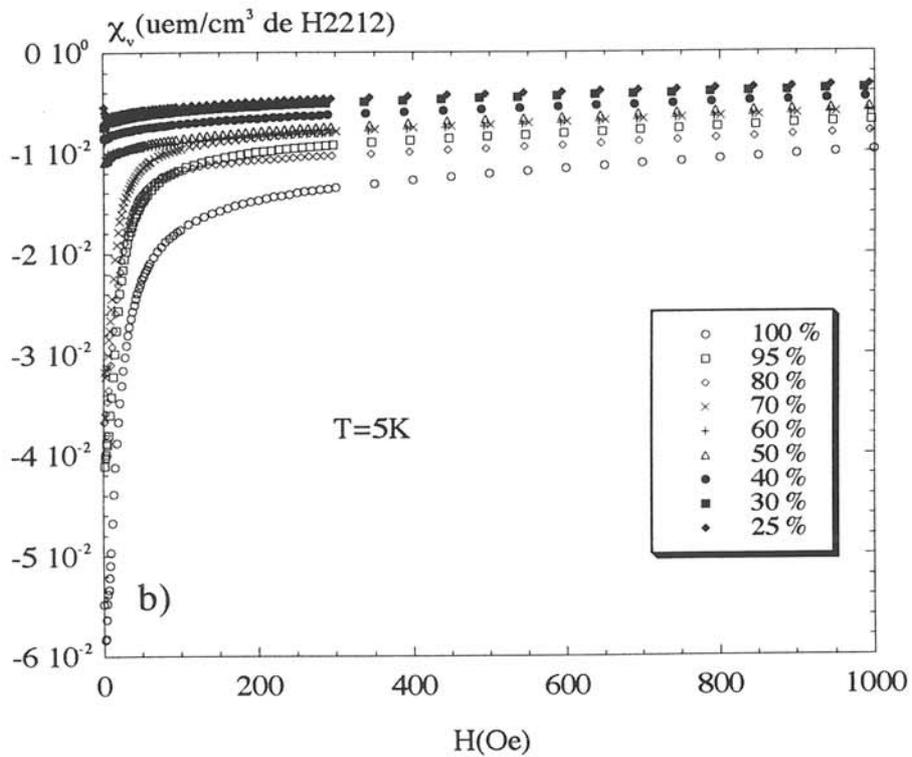
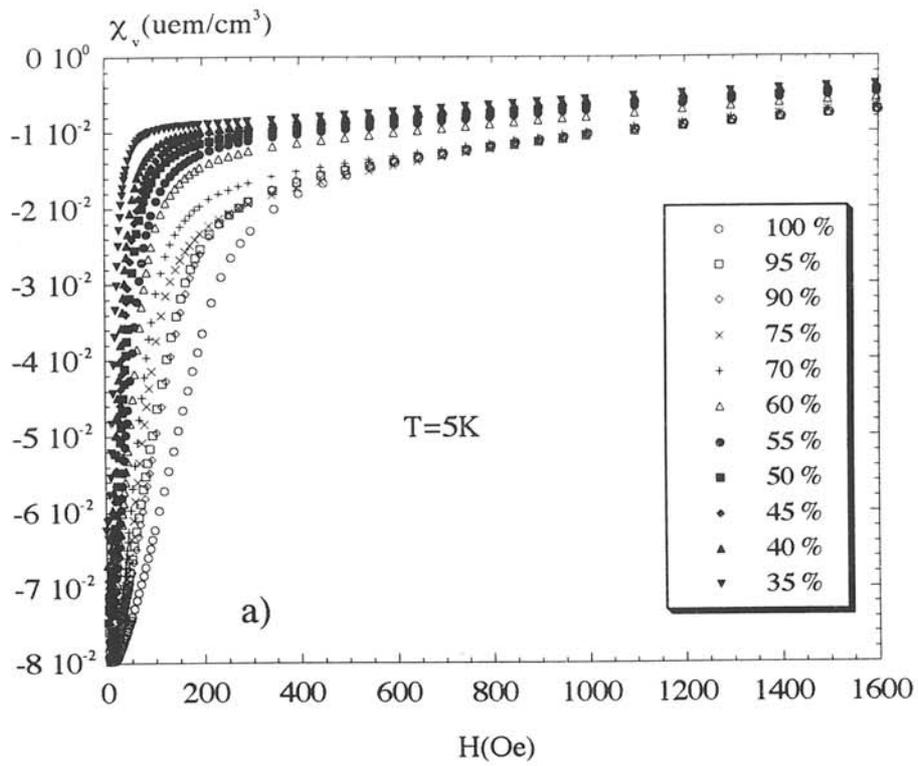


Figure V.17 : Variation de χ_v en fonction du champ magnétique pour les composites (a) Pb 2212 et (b) H 2212 .

Pour les composites YBaCuO/Ag, $\chi_o(T)$ n'est observable qu'à partir de H_{c1g} , mais sa valeur exprime, de 0 à H_{c1g} , le comportement linéaire d'une assemblée de grains d'YBaCuO non frittés. Ainsi, l'expression de $\chi_{red} = f(h(H))$ pour H compris entre H_{c1g} et H_{c2g} permet de rendre compte de la pénétration du champ dans les régions intergranulaires et la matrice, correction faite de la quantité d'YBaCuO supraconducteur présent dans le composite.

Pour les composites 2212/Ag, $\chi_o(T)$ est fonction du champ ($\chi_o(T, H)$). La masse de 2212 écrantée varie constamment avec le champ en raison de l'anisotropie et de la faiblesse des caractéristiques intrinsèques de la phase. Nous observons le comportement d'une assemblée de grains de 2212 non frittés lorsque nous atteignons la valeur commune de χ_g , dans une série de composites donnée. La non-linéarité du comportement ne nous permet pas de connaître exactement la valeur de $\chi_o(T, H)$ dans l'intervalle de champ pour lequel les jonctions intergranulaires sont supraconductrices. Cependant, nous pouvons interpoler à 0 le comportement commun des composites afin d'estimer cette valeur (figure V.18). Par ailleurs, cette estimation est tout à fait en accord avec la mesure de l'aimantation par gramme de 2212 d'une céramique frittée puis broyée exposée dans le paragraphe V.3.3. Ainsi, nous pouvons tracer la fonction réduite
$$\chi_{red} = \frac{1 + 4\pi \cdot \chi_v(H)}{1 + 4\pi \cdot \rho_s \cdot \phi_s \cdot \chi_o(H)}$$
 en fonction de H à T fixée pour chaque série de composites.

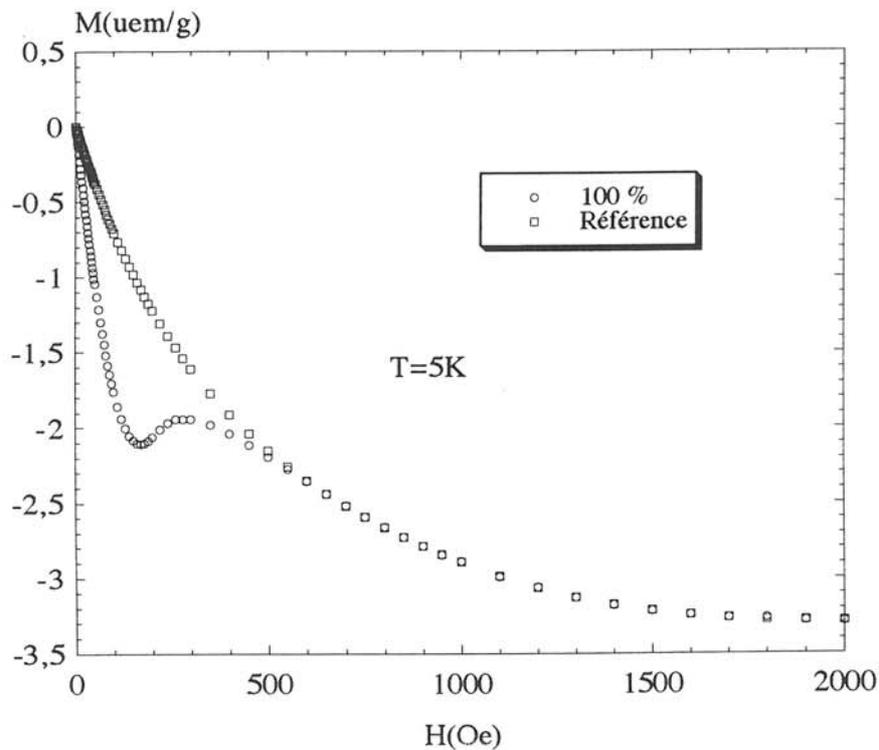


Figure V.18 : Courbe de référence de l'aimantation permettant de calculer la susceptibilité réduite χ_{red}

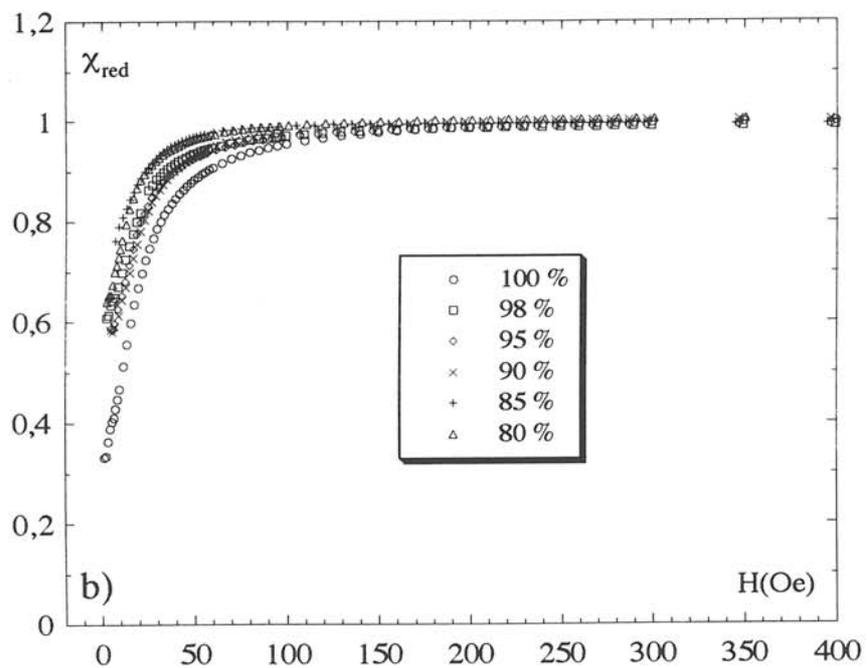
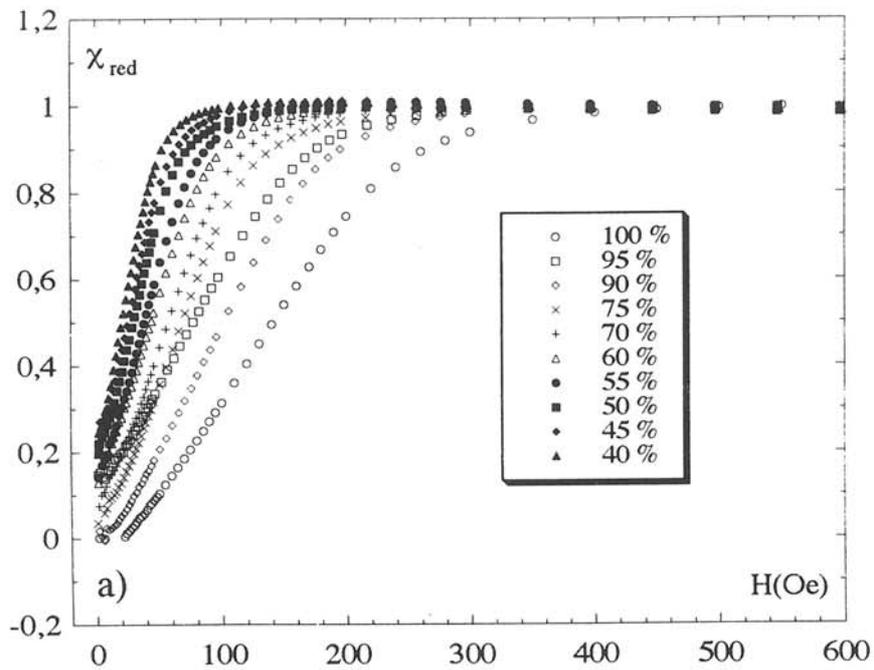


Figure V.19 : Variation de la susceptibilité réduite en fonction du champ magnétique pour les composites a) Pb 2212/Ag avec $\phi_s \geq 35\%$.

b) H 2212/Ag.

Les figures V.19 a) et b) représentent les variations de χ_{red} avec H pour les composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s \geq 35 \%$ et H 2212/Ag. La valeur 0 de χ_{red} correspond à l'écrantage total du matériau composite, c'est pourquoi elle est atteinte seulement pour les composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s \geq 70 \%$ en dessous du champ H_{c1J} . La valeur 1 de χ_{red} est représentative du matériau dont les zones intergranulaires et la matrice d'argent sont pénétrées par le champ, le volume écranté correspondant alors à une fraction volumique des grains de 2212, et, donc à une fraction de la masse de 2212 dans le composite. Nous cherchons à savoir s'il est possible d'obtenir un comportement "universel" de ces courbes sans pouvoir déterminer directement la valeur du champ réduit h. Cependant, nous pouvons nous affranchir de cette difficulté en essayant de superposer ces courbes, ce qui revient à déduire mathématiquement les valeurs de H_{c1J} et H_{c2J} afin d'optimiser la représentation réduite $\chi_{red} = f(h)$ pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag. Nous constatons que les susceptibilités réduites des composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s \geq 35 \%$ (figure V.20 a) et H 2212/Ag (figure V.20 b) forment une courbe unique. La plupart des valeurs de H_{c1J} calculées mathématiquement sont négatives (cas où l'écrantage n'est jamais total), elles n'ont donc aucune signification physique. Cependant, la bonne superposition des différentes courbes à composition variable montre la continuité du comportement magnétique de la céramique et des composites de chaque série.

Sur la figure V.21, nous avons superposé les susceptibilités réduites en fonction du champ réduit des composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s \geq 35 \%$, des composites H 2212/Ag et des composites YBaCuO(10 μm)/Ag obtenues par B. Ropers. Nous constatons que l'ensemble des susceptibilités réduites des composites 2212/Ag forment une courbe unique qui s'identifie à celle obtenue pour les composites YBaCuO(10 μm)/Ag par B. Ropers. Cette courbe est, aussi, identique à celle obtenue pour la céramique YBaCuO à différentes températures et à celle obtenue pour les composites YBaCuO(2 μm)/Ag et YBaCuO/CuO par S. Dubois.

La représentation proposée révèle la continuité des comportements entre les composites et la céramique supraconductrice, quelle que soit la nature de cette dernière et quels que soient les différents paramètres physiques (T, ϕ_s , rayon des grains). Les variables réduites permettent de corriger le phénomène de pénétration des jonctions supraconductrices et de la matrice par le champ magnétique, de toutes les variations quantitatives qui sont imputables aux paramètres expérimentaux (T, ϕ_s , R_g) mais aussi aux caractéristiques intrinsèques différentes des phases supraconductrices. Nous en concluons donc que le mécanisme de pénétration du champ magnétique est le même quel que soit l'échantillon considéré.

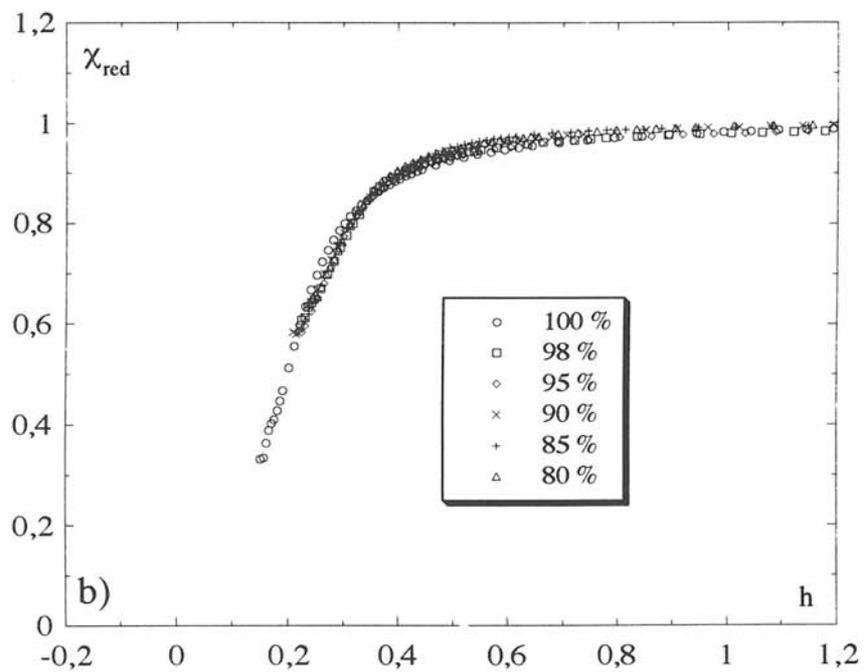
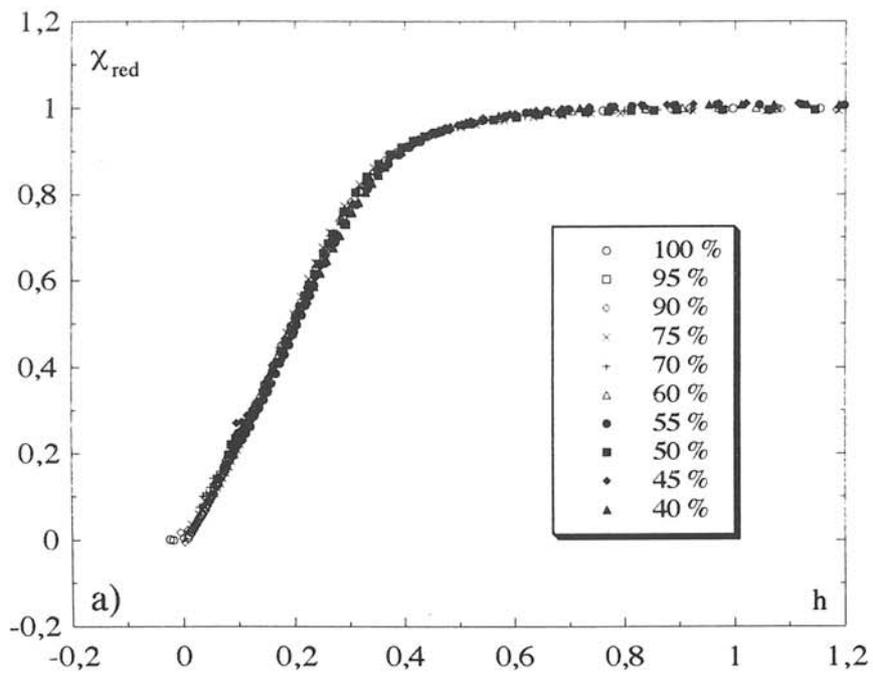


Figure V.20 : Représentation réduite $\chi_{red} = f(h)$ pour les composites :

a) Pb 2212/Ag avec $\phi_s \geq 35$ %.

b) H 2212/Ag.

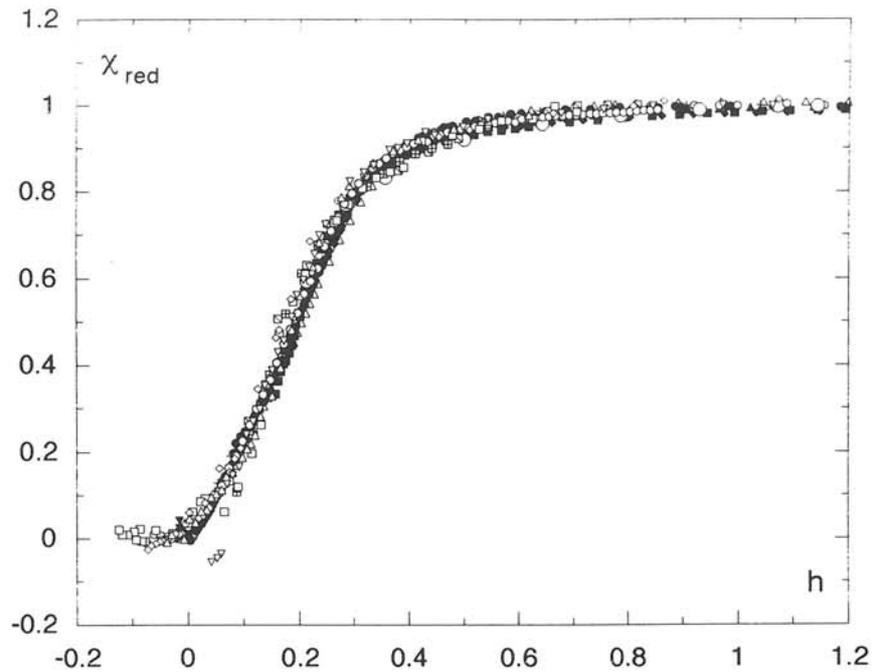


Figure V.21 : Superposition des représentations réduites $\chi_{red} = f(h)$ des composites Pb 2212/Ag, H 2212/Ag et YBaCuO/Ag [1].

V.4.5- Discussion :

Reich et Nabutovski [14] ont montré que pour un matériau supraconducteur de structure donnée (composite ou massif) et de symétrie cylindrique, la pénétration du champ peut être décrite par une fonction du rapport H/H_C (H_C est un champ critique local) ne dépendant que de la forme et du facteur de forme de l'échantillon. Cela implique que le mécanisme de pénétration du champ est insensible aux variations du nombre de jonctions intergranulaires et à l'existence d'une fonction de distribution des champs critiques. La seule information relative à la microstructure est contenue dans les valeurs des champs critiques apparents.

La géométrie et le facteur de forme des composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag sont identiques et relativement proches de ceux utilisés par B. Ropers et S. Dubois. Ainsi, la courbe unique obtenue pour toutes les fonctions réduites $\chi_{red} = f(h)$ de chacun des composites et céramiques, n'est que le reflet d'un mécanisme de pénétration du champ identique dans les zones intergranulaires et la matrice, qui ne dépend que de considérations géométriques de l'échantillon, et, bien entendu, de l'aspect granulaire de la supraconductivité à température critique élevée.

Dans le modèle de Reich et Nabutovski, l'échantillon est dans l'état initial connecté au centre (champ écranté), totalement déconnecté à la périphérie et la pénétration du champ est liée à un rétrécissement du volume connecté au profit du volume déconnecté. S. Dubois [2] a montré la compatibilité de ce comportement avec celui de nos matériaux.

Pour cela, il assimile la pénétration du champ dans les régions intergranulaires d'un composite supraconducteur à la pénétration d'un champ électromagnétique alternatif à l'intérieur d'un conducteur normal. Il utilise le modèle de Bean pour évaluer la variation, avec le champ h , de la longueur macroscopique de pénétration (Δ) du champ ($H_{c1j} \leq H \leq H_{c2j}$) dans l'échantillon. Le calcul, effectué avec une géométrie et un facteur identique à ceux des échantillons composites, mène, sans aucun paramètre ajustable, à la fonction réduite $\chi_{red} = f(h)$. La figure V.22 représente la variation expérimentale et la variation calculée de la susceptibilité réduite en fonction du champ réduit. Nous constatons une bonne adéquation entre ces deux variations. Nous avons donc bien pénétration progressive du champ de la surface vers le centre de nos échantillons, avec, comme unique paramètre de ce phénomène, la géométrie de l'échantillon.

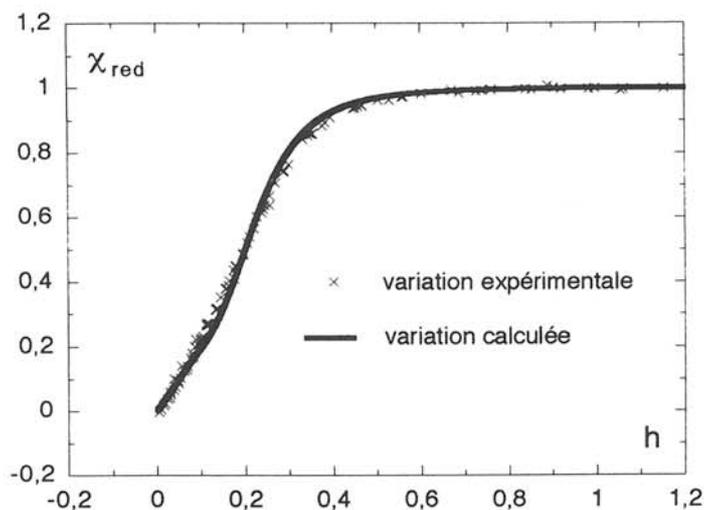


Figure V.22 : Variation expérimentale et variation calculée de la pénétration du champ dans les régions intergranulaires et la matrice.

Pour les composites à base d'YBaCuO, le champ pénètre la totalité des jonctions faibles et de la matrice entre les champs H_{c1j} et H_{c2j} , alors que les grains restent totalement écartés pour un champ inférieur à H_{c1g} . Au-delà, le champ commence à pénétrer les grains pour, enfin, détruire la supraconductivité à H_{c2g} .

Pour les composites à base de 2212, en raison de la plus grande anisotropie morphologique et supraconductrice des grains, et, du caractère aléatoire de nos matériaux, le champ n'a pas fini de pénétrer les jonctions faibles et la matrice, que certains grains, orientés défavorablement, sont déjà pénétrés, dans le volume déconnecté. Il en résulte les différences de comportements magnétiques, en effet d'écran, constatés entre les systèmes 2212/Ag et YBaCuO/Ag ou YBaCuO/CuO. Le mécanisme de pénétration du champ magnétique dans l'échantillon reste globalement identique.

V.5- CONCLUSION :

Ce chapitre consacré à l'étude des propriétés magnétiques des céramiques et composites supraconducteurs à base de 2212 a permis de mettre en évidence une identité qualitative des comportements dans les systèmes YBaCuO/Ag, YBaCuO/CuO et 2212/Ag. Les principales différences observées dans le système 2212/Ag sont dues à la plus grande anisotropie de morphologie et des propriétés supraconductrices intrinsèques de la phase 2212 par rapport à YBaCuO. Par ailleurs, la différence de connectivité entre particules supraconductrices des deux séries de composites 2212/Ag étudiées a bien montré l'influence quantitative des jonctions supraconductrices sur l'effet d'écran. Ces résultats sont en accord avec les différentes fonctions de distribution $j(T)$ obtenues pour les deux séries de composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

Nous allons reprendre les caractéristiques communes de ces matériaux en soulignant l'originalité de ceux comportant la phase 2212.

Il existe, pour toute concentration supérieure à environ 50 %, un champ critique H_{c1J} , dépendant de la concentration, en dessous duquel le champ est totalement écranté. La concentration limite dépend fortement du nombre de jonctions intergranulaires qui ne sont jamais supraconductrices quels que soient T, H et J.

Le mécanisme de pénétration du champ dans les régions intergranulaires et la matrice est identique dans tous les matériaux. Par ailleurs, il se fait simultanément avec le début de pénétration des grains pour les matériaux avec la phase 2212 alors qu'il en est séparé pour les matériaux avec la phase YBaCuO. Il en résulte que le champ critique H_{c2J} n'est pas défini pour les matériaux à base de 2212.

Lorsque la totalité des jonctions intergranulaires et de la matrice est pénétrée par le champ magnétique, la susceptibilité par unité de masse de supraconducteur est indépendante de la concentration. Pour les matériaux avec la phase 2212, elle n'est naturellement pas constante, comme pour les matériaux à base d'YBaCuO entre H_{c2J} et H_{c1g} , en raison de la variation continue de la masse supraconductrice en fonction du champ. Il faut souligner, cependant, le comportement particulier des composites Pb 2212/Ag avec $\phi_s < 35\%$ qui n'a pas été clairement identifié. Nous proposons une hypothèse qui met en jeu une croissance granulaire partielle des grains de cette phase, qui mériterait une confirmation expérimentale plus poussée (caractérisation microstructurale détaillée lors du frittage de ces composites).

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] B. Ropers, F. Carmona, S. Flandrois, *ICMAS*, (1993), 53.
- [2] S. Dubois, F. Carmona, S. Flandrois, *Physica C*, 245, (1995), 261.
- [3] S. Senoussi, *J. Phys. III*, (1992), 1041.
- [4] B. Giordanengo, *Thèse de l'université Joseph Fourier de Grenoble I*, (1992).
- [5] M. Oussena, *Thèse de l'université de Paris-sud*, (1989).
- [6] B. Giordanengo, A. Sulpice, R. Tournier, J. C. Frison, J. P. Chaminade, M. Pouchard, J. Etourneau, *Proc. Int. Crystallographic Congress (Bordeaux)*, (1990), 20.
- [7] J. J. Lin, E. L. Benitez, S. J. Poon, *Phys. Rev. B*, 38 (7), (1988), 5095.
- [8] W. Kritscha, F. M. Sauerzoph, H. W. Weber, *Physica C*, 179, (1991), 59.
- [9] S. Mitra, J. H. Cho, W. C. Lee, D. C. Johnston, V. G. Kogan, *Phys. Rev. B*, 40, (1989), 2674.
- [10] M. Weber, A. Amato, P. Birrer, V. N. Duginov, V. G. Grebinnick, F. N. Gygax, S. Kapusta, B. F. Kirrillov, E. Lippelt, H. Maletta, V. G. Olshevsky, A. V. Pirogov, V. Yu. Pomjakuskin, A. N. Ponomarev, A. Schenck, V. G. Storchak, V. A. Zhurov, *Supercond. Sci. Technol.*, 4, (1991), S403.
- [11] J. G. Noudem, *Thèse de l'université Joseph Fourier de Grenoble I*, (1995).
- [12] H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, J. Kase, T. Morimoto, *Appl. Phys. Lett.*, 58, (1991), 2830.
- [13] T. Hitaka, M. Ueyama, H. Mukai, K. Sato, *Cryogenis.*, 30, (1990), 924.
- [14] S. Reich, V. M. Nabutovski, *J. Appl. Phys.*, 68, (1990), 668.

CHAPITRE VI : ETUDE DES JONCTIONS INTERGRANULAIRES PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X

VI.1- INTRODUCTION

VI.2- PROCEDURE EXPERIMENTALE

VI.3- RESULTATS EXPERIMENTAUX

**VI.4- ANALYSE DES RESULTATS DES SPECTRES DE PHOTOEMISSION
X**

VI.5- DISCUSSION

VI.6- CONCLUSION

CHAPITRE VI : ETUDE DES JONCTIONS INTERGRANULAIRES PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X

VI.1- INTRODUCTION :

L'étude que nous avons poursuivie concerne principalement le comportement des jonctions dans les matériaux céramiques supraconducteurs à température critique élevée. Nous avons mis en évidence au cours des chapitres précédents des comportements physiques différents selon la poudre initiale de phase au bismuth. En particulier l'analyse des courbes de résistivité a montré que les fonctions de distribution des températures critiques des jonctions se différencient à la fois en températures et en proportion. Malheureusement, il n'existe que peu de techniques expérimentales qui permettent de caractériser des jonctions ou des joints de grains tout en conservant un caractère statistique important. Les études de microscopie électronique en transmission (MET) ou de spectroscopie d'électrons Auger (AES) pourraient nous renseigner efficacement. Dans le cas du MET, la préparation des échantillons est longue et délicate et l'obtention de résultats significatifs pour un grand nombre d'échantillons nécessiterait de très nombreuses mesures extrêmement consommatrices de temps. En ce qui concerne l'AES, il faut analyser la forme et la position en énergie des pics pour caractériser la nature des atomes de surface et leur environnement proche, ce qui peut être très délicat à obtenir selon la nature des éléments. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), particulièrement adaptée aux analyses de surface et qui dans le cas de fractures intergranulaires nous donnera une image chimique des interfaces et nous assurera d'une mesure statistique puisque la zone analysée est de l'ordre de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$.

La série Pb 2212 a été étudiée de manière approfondie (échantillons 100, 95, 60 et 40) afin d'observer le rôle éventuel de l'argent dans ces composites 2212/Ag. Ensuite une comparaison des deux séries Pb 2212 et H 2212 est proposée pour tenter de différencier les joints de grains des deux types de poudres (échantillons Pb 2212 et H 2212 avec $\phi_s = 70 \%$) et d'établir des corrélations entre ces mesures de caractérisation des interfaces et les mesures de résistivité.

VI.2- PROCEDURE EXPERIMENTALE :

Les spectres de photoélectrons X ont été acquis sur un appareil VG ESCALAB 220 i XL équipé d'une source monochromatique de rayons X (Al $K\alpha$) et muni d'un système de compensation de charge. Dans le mode haute précision (énergie de passage 20 eV), la résolution instrumentale est estimée à $\pm 0,1$ eV et la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de l'argent, Ag 3d_{5/2} pris comme référence, est de 0,6 eV.

Les échantillons céramiques et composites sont fracturés perpendiculairement à leur grande dimension dans la chambre de préparation sous un vide inférieur à 10^{-8} mbar. Le matériau est ensuite introduit dans la chambre d'analyse dans laquelle la pression résiduelle est inférieure à 10^{-9} mbar.

Les spectres caractéristiques du carbone (C 1s : 280-293 eV), du bismuth (Bi 4d : 430-450 eV et Bi 5f : 155-168 eV), du strontium (Sr 3p : 262-274 eV), du calcium (Ca 2p : 340-355 eV), du cuivre (Cu 2p : 930-965 eV), de l'oxygène (O 1s : 526-535 eV) et de l'argent (Ag 3d : 366-371 eV), ont été enregistrés en mode haute résolution avec un signal moyenné correspondant à 20 passages. Le temps d'acquisition moyen par spectre est de l'ordre de la minute. Dans ces conditions (clivage sous ultra vide et temps d'acquisition total inférieur à 10 minutes), la contamination de la surface des échantillons par l'oxygène ou le carbone résiduels, présents dans la chambre d'analyse, est très faible.

VI.3- RESULTATS EXPERIMENTAUX :

La figure VI.1 présente les spectres d'émission complet des échantillons Pb 2212/Ag ($\phi_s = 100\%$ et 70%) et H 2212/Ag ($\phi_s = 70\%$) sur lesquels les pics relatifs au niveaux de coeur des éléments analysés sont précisés.

L'échelle des énergies de liaison pour ces matériaux est obtenue par référence au niveau de Fermi du carbone, fixé à $E_b = 284,8$ eV. Bien que les phases supraconductrices au bismuth soient connues pour présenter peu de phénomènes de charges lors de l'analyse, nous avons vérifié systématiquement les valeurs des énergies de liaison d'éléments de référence (Ag 3d_{5/2}, $E_b = 368,2$ eV et C 1s) de manière à s'assurer de la validité de la comparaison en énergie des spectres des différents échantillons.

Les valeurs en énergies issues des enregistrements haute résolution de photoémission X sont donnés dans des tableaux comparatifs, référencés de VI.1 à VI.7. Dans tous ces tableaux, " E_b " représente l'énergie du pic considéré par rapport au niveau de Fermi, "largeur" correspond à la largeur à mi-hauteur du pic, et "aire relative" donne l'aire sous la courbe rapportée à la somme des aires des pics exprimée en pourcentage. Ces résultats (énergie de liaison et largeur à mi-hauteur) correspondent en fait à la désomation des spectres expérimentaux XPS. Cette

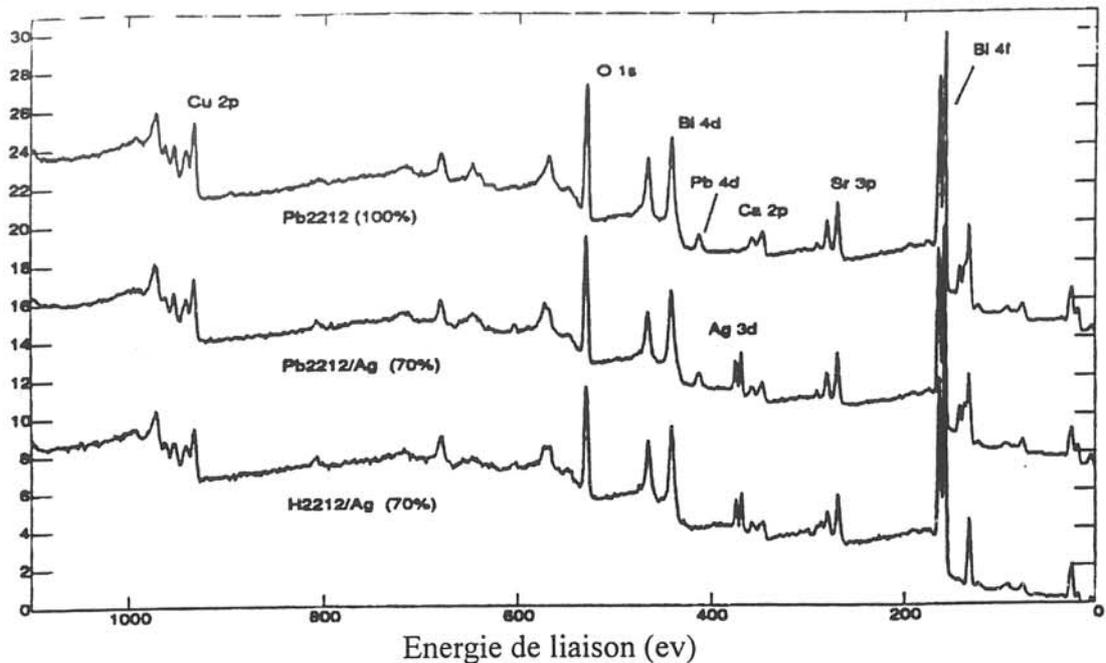


Figure VI.1 : Spectres XPS général des composites :

- a) Pb 2212/Ag, $\phi_s = 100 \%$.
- b) Pb 2212/Ag, $\phi_s = 70 \%$.
- c) H 2212/Ag, $\phi_s = 70 \%$.

Les pics analysés par la suite sont indiqués sur les spectres.

opération mathématique nécessite qu'un grand nombre de précautions (méthodologie et rigueur dans le traitement des spectres originaux) soit prises pour que les informations qui en découlent soient significatives. Nous nous sommes donc appuyés sur la connaissance que nous avons du matériau et de sa structure cristallographique. Nous avons aussi eu recours à des travaux argumentés de la littérature pour obtenir des valeurs d'énergie de liaison.

En pratique, pour chaque spectre expérimental, la détermination des différentes espèces chimiques présentes requiert de soustraire tout d'abord toutes les contributions dues aux processus d'interactions non élastiques avec la matière. Pour cela nous avons utilisé la méthode de Shirley (ligne de base non linéaire). Une deuxième étape consiste, en fonction de la forme générale du spectre expérimental et des travaux de la littérature, à déterminer le nombre le plus probable des composantes et leurs énergies. Ensuite, l'optimisation du calcul est entreprise et la qualité de la décomposition est exprimée par le facteur de convergence χ^2 (écart quadratique moyen entre points expérimentaux et valeurs calculées). En règle générale, les valeurs de χ^2 sont inférieures à 1. Pour réaliser des comparaisons correctes, la forme des pics (rapport Gaussien/Lorentzien) est maintenue constante pour un spectre donné ; de même pour des pics bien identifiés les largeurs à mi-hauteur sont fixées lors du processus d'affinement. Dans certains cas (Sr 3p, O 1s, Cu 2p), pour des raisons de clarté et bien que ces pics puissent être l'enveloppe de plusieurs contributions, nous avons choisi de ne pas procéder à une

Bi 4f _{7/2}	E _b (1) eV	largeur	aire relative	E _b (2) eV	largeur	aire relative
Pb 2212 (100 %)	157,9	0,8	28	158,45	1,33	72
Pb 2212 (70 %)	158,05	0,8	28	158,55	1,43	72
H 2212 (70 %)	158,05	0,8	27	158,6	1,57	73
Pb 2212 (40 %)	158,05	0,8	27	158,55	1,56	73

Tableau VI.1 : Energies de liaison du Bi 4f_{7/2} pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

Sr 3p _{3/2}	E _b (eV)	largeur
Pb 2212 (100%)	267,9	2,95
Pb 2212 (95 %)	267,9	2,9
Pb 2212 (70 %)	267,9	3,05
H 2212 (70 %)	268	3,3
Pb 2212 (40 %)	267,9	3

Tableau VI.2 : Energies de liaison du Sr 3p_{3/2} pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

Ca 2p _{3/2}	E _b (1) eV	largeur	aire relative	E _b (2) eV	largeur	aire relative
Pb 2212 (100%)	344,65	1	31	345,7	2,2	69
Pb 2212 (95 %)	344,65	0,9	29	345,7	2,1	71
Pb 2212 (70 %)	344,65	1	31	345,8	2,3	69
H 2212 (70 %)	344,75	1	30	346,15	2,3	69
Pb 2212 (40 %)	344,65	1,5	33	345,7	2,4	67

Tableau VI.3 : Energies de liaison du Ca 2p_{3/2} pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

Cu 2p _{3/2}	E _b (eV)	largeur	χ ²
Pb 2212 (100%)	933,5	3,5	1,5
Pb 2212 (95 %)	933,45	3,55	2
Pb 2212 (70 %)	933,45	3,6	1,6
H 2212 (70 %)	933,55	3,6	1,2
Pb 2212 (40 %)	933,45	3,6	1,4

Tableau VI.4 : Energies de liaison du Cu 2p_{3/2} pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag. χ² est le critère de convergence exprimant la qualité du paramétrage du spectre expérimental par le pic calculé

O 1s	E_b (1) eV	largeur	aire relative	E_b (2) eV	largeur	aire relative
Pb 2212 (100%)	528,65	1,65	52	530,85	1,8	48
Pb 2212 (95 %)	528,65	1,65	47	530,85	1,8	53
Pb 2212 (70 %)	528,65	1,65	49	530,9	1,8	51
H 2212 (70 %)	528,9	1,75	48	531,1	1,8	52
Pb 2212 (40 %)	528,65	1,65	47	530,9	1,8	53

Tableau VI.5 : Energies de liaison de O 1s pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

Ag 3d _{5/2}	E_b (1) eV	largeur	aire relative	E_b (2) eV	largeur	aire relative	E_b (3) eV	largeur	aire relative
Pb 2212 (95 %)	367,8	1,2	30	368,2	0,69	70			
Pb 2212 (70 %)	367,8	1,2	13	368,2	0,69	75	368,4	0,5	12,4
H 2212 (70 %)	367,75	1,2	9	368,2	0,69	91	-	-	-
Pb 2212 (40 %)	-	-	-	368,2	0,69	88	368,4	0,5	12

Tableau VI.6 : Energies de liaison de Ag 3d_{5/2} pour les composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag.

O 1s	E_b (D) eV	largeur	aire relative	E_b (C) eV	largeur	aire relative	E_b (B) eV	largeur	aire relative
Pb 2212 (70 %)	528,05	1	30	528,8	1	30	529,1	1,55	40
H 2212 (70 %)	528,2	1	27	528,95	1	29	529,3	1,55	44

Tableau VI.7 : Désomation du "pic supraconducteur" du spectre de l'O 1s (basse énergie, $E_b \sim 528,7$ eV) des composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag ($\phi_s = 70\%$). Les lettres B, C et D renvoient aux trois contributions annotées sur la figure VI.4.

Dans tous ces tableaux, " E_b " représente l'énergie du pic considéré par rapport au niveau de Fermi, "largeur" correspond à la largeur à mi-hauteur du pic, et "aire relative" donne l'aire sous la courbe rapportée à la somme des aires des pics exprimée en pourcentage.

désommission totale ; nous ne présentons alors que les résultats obtenus par le paramétrage le plus simple possible.

Les enregistrements XPS dans le domaine des énergies de liaison caractéristiques du C 1s révèlent la présence systématique de deux pics. Le premier ($E_b = 284,8$ eV) est attribuable sans difficulté au carbone de contamination. La caractérisation du second, observé pour une énergie de 289,1 eV est plus difficile. Il ne correspond pas directement à des liaisons de type C-O dans des carbonates de strontium ou de calcium répertoriés dans la littérature autour de 289,6 eV [1].

Les spectres relatifs au Pb $4d_{5/2}$ et $4d_{3/2}$ et au Bi $4d_{5/2}$ sont constitués d'un seul pic mais avec une largeur à mi-hauteur importante (FWHM $\sim 4-5$ eV). Les valeurs moyennes sont les suivantes : E_b (Pb $4d_{5/2}$) = 412,6 eV, E_b (Pb $4d_{3/2}$) = 436,2 eV, E_b (Bi $4d_{5/2}$) = 441,6 eV. Une désommission plus complexe pourrait être tentée mais compte tenu de la faible intensité de ces signaux, l'interprétation risque alors de ne pas être significative. Il faut toutefois remarquer que pour la série Pb 2212, les valeurs moyennes d'énergie de liaison du plomb ou du bismuth n'apparaissent pas modifiées par l'adjonction d'argent. Le signal du bismuth $4d_{5/2}$ ne semble pas modifié non plus, dans la limite de précision de ces mesures (0,1 eV), par la présence du plomb.

Une analyse plus détaillée a été effectuée sur le signal plus intense du niveau $4f_{7/2}$ du bismuth. Une désommission comprenant deux contributions a été réalisée pour tenir compte de la forte asymétrie de ces pics (tableau VI.1). Les énergies de liaison des pics relatifs à la céramique Pb 2212 ($\phi_s = 100$ %) sont E_b (1) = 157,9 eV et E_b (2) = 158,45 eV. Pour tous les composites, quel que soient la nature ou la teneur de la phase supraconductrice, les énergies de liaison sont identiques et très légèrement supérieures aux précédentes : E_b (1) = 158,05 eV et E_b (2) = 158,55 eV. Les proportions relatives des intensités de ces pics (aires) semblent inchangées pour tous les échantillons. Les travaux relatifs à la spectroscopie XPS des phases aux bismuth donnent comme valeurs du niveau de coeur du bismuth (Bi $4f_{7/2}$) : $E_b \sim 158-159$ eV [2-4]. Nous avons aussi mesuré à titre de référence la valeur d'énergie de liaison du bismuth métallique et nous avons obtenu : $E_b = 156,8$ eV.

Le tableau VI.2 reporte les résultats du niveau de coeur Sr $3p_{3/2}$. La désommission que nous proposons montre que les énergies et les largeurs à mi-hauteur du pic du strontium sont inchangées pour la série Pb 2212 ($E_b = 267,9$ eV). L'échantillon H 2212/Ag avec $\phi_s = 70$ % présente lui une valeur d'énergie de liaison à peine plus élevée mais une largeur à mi-hauteur plus importante. En ce qui concerne le calcium, l'allure du spectre (figure VI.2) qui inclut les niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, indique clairement la présence d'une contribution supplémentaire à haute énergie en raison de l'asymétrie de ces pics. En respectant la séparation en énergie et les rapports d'intensité entre les niveaux $3/2$ et $1/2$, nous avons pu obtenir une désommission satisfaisante qui est présentée pour Ca $2p_{3/2}$ dans le tableau VI.3. $E_b(1) = 344,65$ eV pour la

Coups

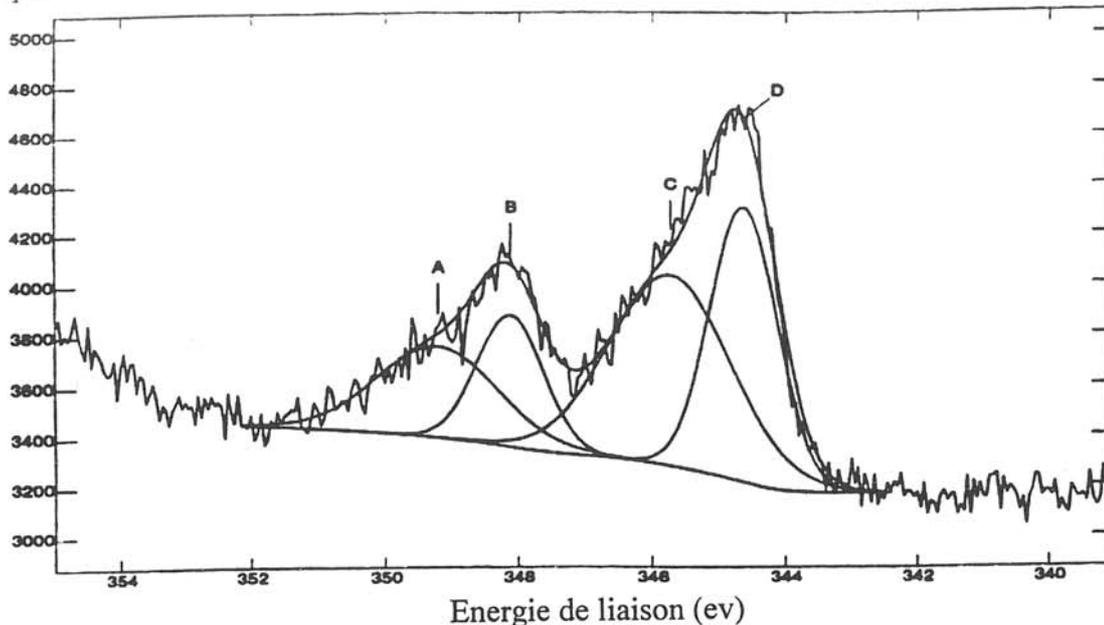


Figure VI.2 : Spectre XPS du niveau 2p du calcium de la céramique Pb 2212 ($\phi_S = 100\%$).

série Pb 2212 et vaut $E'_b(1) = 344,75$ eV pour l'échantillon H 2212/Ag avec $\phi_S = 70\%$. Par contre, il semblerait que le pic à haute énergie $E_b(2) \approx 345,7$ eV soit déplacé vers de plus hautes énergies ($\rightarrow 346,15$ eV) dans le cas de la poudre Hoechst. Il faut noter que ces valeurs restent toutes inférieures à celles caractéristiques de liaisons M-O dans les carbonates de strontium (269,2-269,7 eV) ou de calcium (346,6 eV).

Le spectre d'émission du niveau Cu $2p_{3/2}$ est constitué d'un pic principal centré autour de 933 eV et d'un pic satellite entre 939 et 944 eV (figure VI.3). La présence du satellite est caractéristique du cuivre divalent. Le rapport des intensités du pic principal et du satellite ainsi que la séparation énergétique entre ces deux composantes sont deux paramètres qui ont été largement étudiés en fonction de la nature des phases supraconductrices et corrélés aux mécanismes de la supraconductivité [5]. Dans le cadre de ce travail où nous n'abordons pas ces sujets, nous avons simplement analysé le pic principal. La largeur à mi-hauteur est importante (FWHM $\sim 3,6$ eV) et recouvre en fait plusieurs contributions. Des désommutations fines en trois composantes ont été proposées et bien identifiées pour les phases $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [5]. Ce n'est pas le cas pour les phases au bismuth, ce qui nous a conduit à décrire le pic principal à l'aide d'une seule désommutation. Les valeurs d'énergie de liaison pour tous les échantillons sont pratiquement inchangées $E_b = 933,4$ eV (tableau VI.4) et correspondent à celle reportée par d'autres auteurs [6, 7]. La seule modification à relever concerne la présence plus marquée d'une contribution à basse énergie pour l'échantillon Pb 2212/Ag avec $\phi_S = 95\%$, qui se traduit par un paramétrage de moindre qualité que pour les autres échantillons (χ^2 plus élevé).

Le tableau VI.5 donne les résultats de la désommutation la plus simple du spectre de l'O 1s qui présente nettement deux contributions rapprochées situées respectivement autour de $E_b \approx 528,7$ eV et de $E_b \approx 530,9$ eV. Le pic observé à 528,7 eV est caractéristique de la phase supraconductrice, tandis que l'attribution précise du second est moins claire. Une analyse en

sera proposée dans la section suivante tout comme une désomation plus complète et argumentée du pic de basse énergie (figure VI.4).

En ce qui concerne le spectre de l'argent ($Ag\ 3d_{5/2}$) présent dans les composites, des désomations simples centrées sur $E_b = 368,2\ eV$ n'apparaissent pas totalement satisfaisantes. En respectant la valeur de largeur à mi-hauteur caractéristique de l'argent métallique et en tenant compte des travaux portant sur Ag_2O [8], une meilleure désomation est proposée dans le tableau VI.6. Elle fait apparaître des contributions supplémentaires à basse énergie ($E_b = 367,8\ eV$) et/ou à haute énergie ($E_b = 368,4\ eV$) qui renvoient à la présence soit d'oxyde d'argent [8], soit d'alliages métalliques [1].

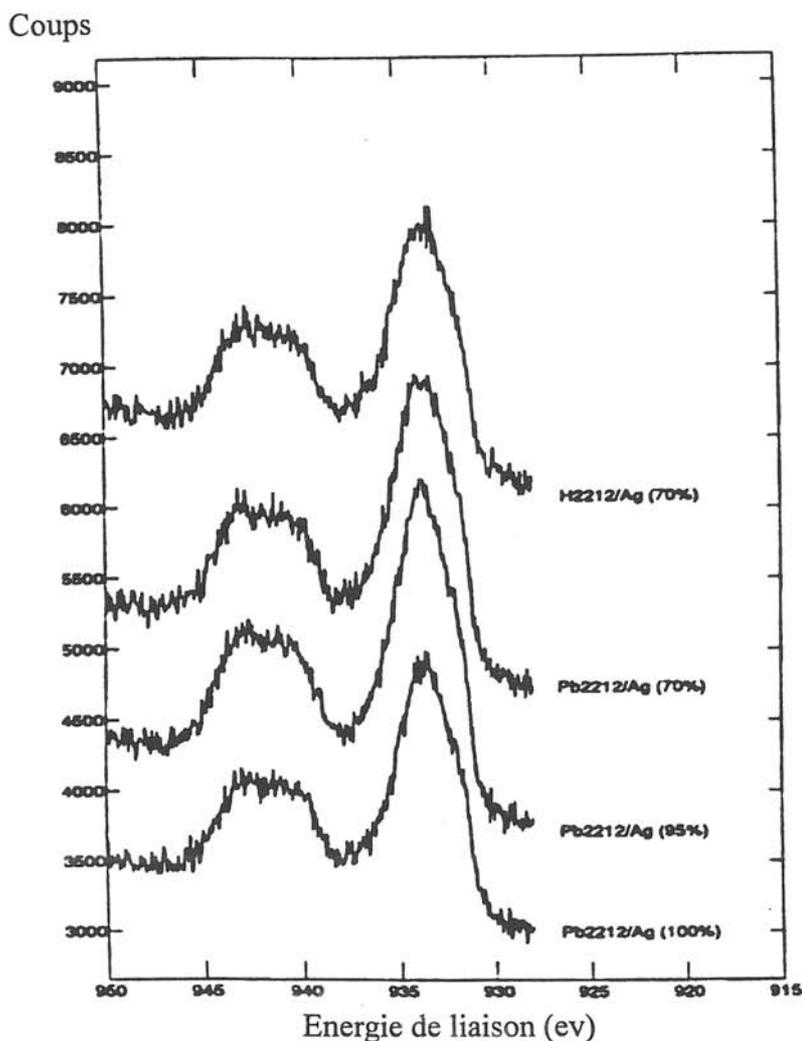


Figure VI.3 : Spectre XPS du niveau $2p_{3/2}$ du cuivre des composites.

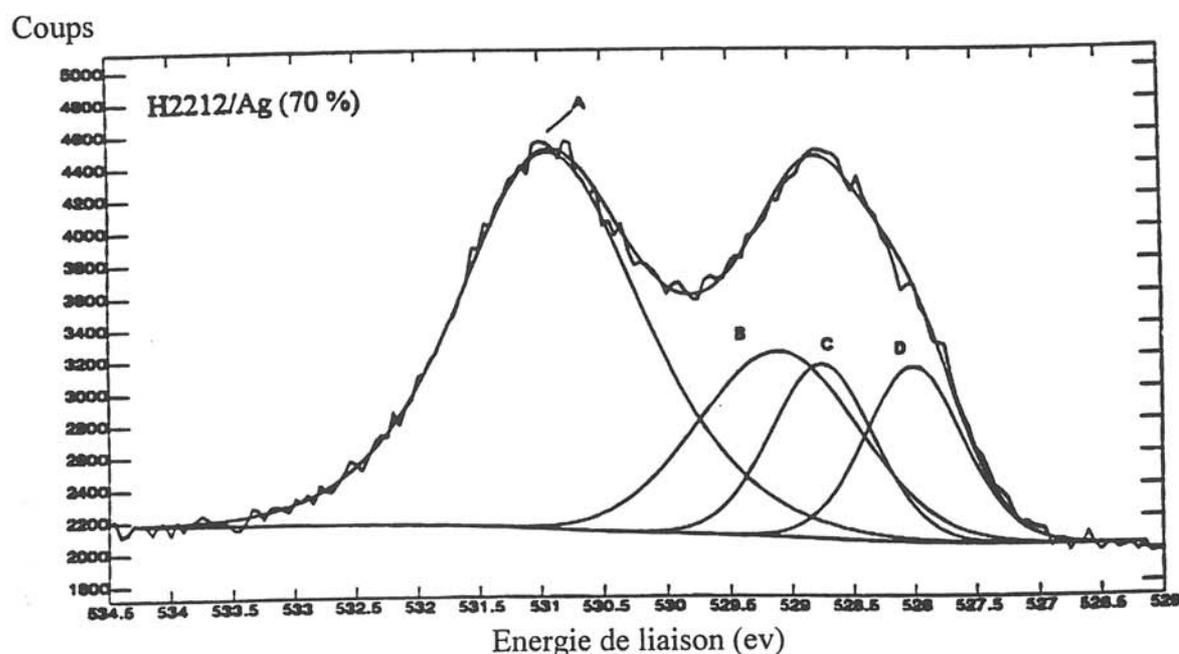
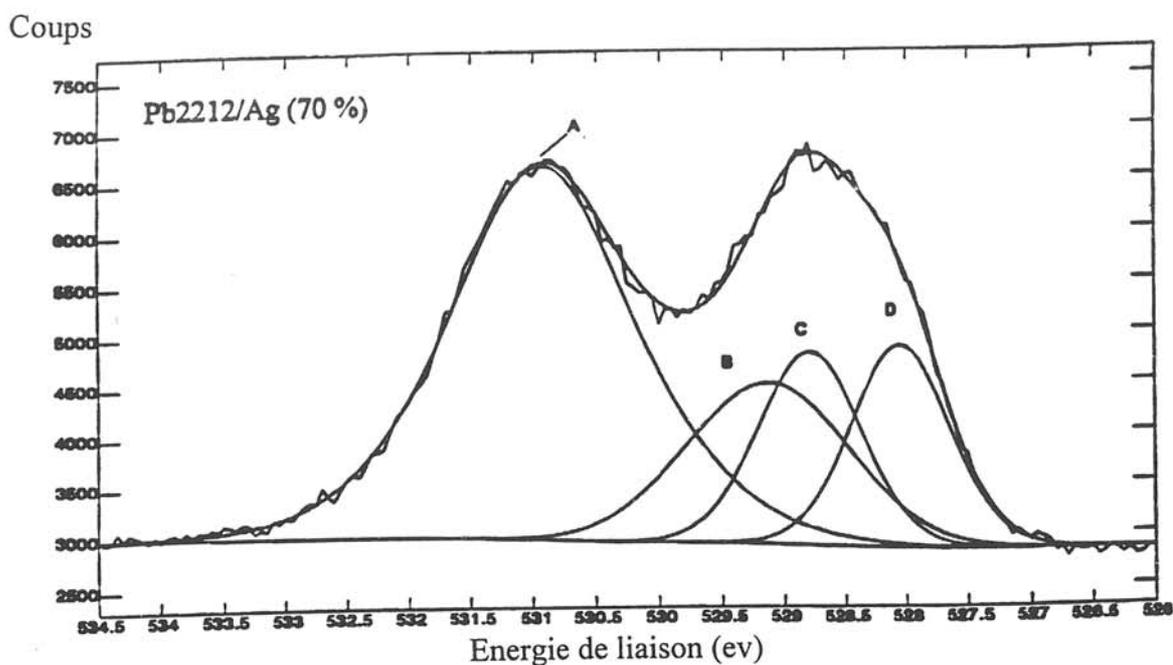


Figure VI.4 : Spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène des composites :

- a) H 2212/Ag, $\phi_s = 70 \%$.
- b) Pb 2212/Ag, $\phi_s = 70 \%$.

Le pic de plus basse énergie de liaison est caractéristique des liaisons M-O dans le supraconducteur. L'attribution des pics issus de la désomation proposée par Qvarford [11] est par ordre d'énergie croissante : Cu-O₂ (D), Sr-O (C), et Bi-O (B). Le pic à plus haute énergie (A) est attribué à un environnement non supraconducteur.

VI.4- ANALYSE DES RESULTATS DES SPECTRES DE PHOTOEMISSION

X :

Notre étude de photoémission X permet en premier lieu de vérifier sous quel état se trouve l'argent dans ces composites puis de déterminer son influence éventuelle sur les phases au bismuth. Pour cela, nous nous attachons aux évolutions des spectres relatifs à l'argent et au bismuth (Tableaux VI.6 et VI.1). En effet, les phases au bismuth présentent des plans de clivage préférentiels au niveau de la couche Bi-O et ce comportement fragile se retrouve tout à fait dans les matériaux polycristallins [9]. Par conséquent les interactions éventuelles entre les deux composants de nos composites devraient être significatives au niveau de l'argent et du bismuth et devraient pouvoir être révélées par l'étude de leurs spectres d'émission X.

Dans les composites, l'argent se trouve très majoritairement sous forme métallique ($E_b = 368,2$ eV). Toutefois, la présence d'oxyde sous forme Ag_2O est aussi mise en évidence. Nous avons vérifié précédemment que le précurseur Ag_2O était bien décomposé lors du traitement thermique de préparation des composites. Cet effet est donc plus vraisemblablement dû à une oxydation partielle de l'argent au contact de l'oxyde supraconducteur. Lorsque le taux d'argent augmente, la contribution caractéristique de l'oxyde d'argent diminue et disparaît même pour l'échantillon Pb 2212/Ag avec $\phi_s = 40$ % au profit d'une espèce dont l'énergie de liaison supérieure à celle de l'argent métallique pourrait correspondre à la formation d'un alliage métallique [1]. Ainsi, pour les plus fortes teneurs en argent, la réduction de l'oxyde au niveau des joints de grains conduit alors à l'obtention d'interfaces métal-céramique "propres".

Le spectre Bi $4f_{7/2}$ des composites ne montre pratiquement aucune modification à l'exception d'un faible déplacement de ses deux contributions vers des énergies plus élevées lorsque de l'argent est ajouté. Une réaction avec l'argent conduisant à une réduction du bismuth aurait dû se traduire par un abaissement de l'énergie de liaison ainsi que cela a pu être constaté dans le cas du couple 2212/Al [6]. Par contre, une autre étude concernant des dépôts métalliques sur des monocristaux de 2212, n'a pas montré d'évolution significative des spectres XPS en présence d'argent [10]. Nos mesures n'indiquent pas d'effet chimique important du métal argent sur les phases au bismuth ; tout au plus une faible augmentation de l'état d'oxydation du bismuth et peut être relevée dès que de l'argent est présent dans l'échantillon.

Le deuxième point caractéristique de nos matériaux concerne la présence du pic supplémentaire à haute énergie ($E_b(2) \sim 530,9$ eV), visible sur le spectre de l'oxygène O 1s (figure VI.4). Il semble actuellement exister un consensus pour considérer que seule l'énergie de liaison voisine de 529 eV est caractéristique des liaisons métal-oxygène dans la phase supraconductrice [11, 12]. La contribution à 530,9 eV révélerait alors la présence d'impuretés oxydes, hydroxydes ou carbonates. C'est un domaine en énergie compatible avec celui des hydroxydes d'alcalino-terreux mais en général les énergies de liaison de l'oxygène au sein des hydroxydes sont supérieures à cette valeur ($E_b > 531$ eV). Par contre, nous avons identifié la

présence, même faible, de carbone sur les surfaces analysées. Là encore, compte tenu des valeurs d'énergies observées, l'existence de carbonates de strontium ou de calcium stricto sensu ne semble pas vraisemblable. Mais ces liaisons C-O pourrait être associées à la carbonatation partielle du strontium ou du calcium dans des zones cristallographiquement perturbées ainsi que cela a pu être mis en évidence dans les phases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [13]. Des travaux concernant la formation d'une couche de détérioration en surface de cristaux de 2212 indiquent effectivement la croissance d'un pic vers 531 eV mais ces résultats sont peu précis et apparaissent difficilement comparables à nos mesures [14]. Ce pic peut encore avoir pour origine la présence d'impuretés de type oxyde présents au niveau des joints de grain en faible quantité et qui n'ont pas pu être mis en évidence par d'autres techniques de caractérisation plus macroscopique. Enfin, une dernière hypothèse peut être proposée : elle repose sur une étude du spectre de l'oxygène 1s de cristaux 2212 clivés à basse température [15]. Ce travail montre l'existence d'un pic situé autour de 531 eV dont l'intensité augmente après bombardement ionique de l'échantillon. Cet effet est interprété comme une grande sensibilité à des contraintes externes des couches terminales Bi-O qui se traduit par des modifications importantes de stoechiométrie à la surface du cristal clivé. Par analogie, des joints de grains s'éloignant fortement de la structure et de la stoechiométrie de 2212 pourraient alors induire une partie du signal que nous observons. En résumé, nous mettons en évidence par ces mesures XPS l'existence de deux types d'environnements très différents pour l'oxygène, l'un correspondant à des espèces non supraconductrices ($E_b \sim 530,9$ eV), l'autre caractéristique des liaisons métal-oxygène dans la phase supraconductrice au bismuth ($E_b \sim 528,7$ eV).

La troisième information qu'il est possible d'extraire de ces mesures XPS concerne la comparaison entre les échantillons du type Pb 2212 et ceux de la série H 2212. Il apparaît immédiatement au vu des différents tableaux présentés précédemment que cette différence si elle existe, reste faible. Toutes les variations observées sont à la limite de précision de nos mesures. Malgré tout, plusieurs évolutions qui vont dans le même sens peuvent être relevées.

La première différence concerne le spectre Ca 2p. Un léger déplacement de ses pics vers les fortes énergies est observé pour l'échantillon H 2212/Ag avec $\phi_S = 70\%$. Une étude récente et bien argumenté portant sur les niveaux de coeur du calcium (ainsi que ceux du Ba $3d_{5/2}$, Sr $3d_{5/2}$ et Y $3d_{5/2}$) a montré l'existence d'une relation universelle entre ces énergies de liaison et les températures critiques de plusieurs oxydes supraconducteurs [16]. Les déplacements chimiques ont été corrélés à la concentration en porteurs de charges dans les plan Cu-O₂ en tenant compte des effets inductifs dans ces structures. L'effet observé pour l'échantillon H 2212 pourrait alors être interprété comme une diminution de la concentration de lacunes dans les plans Cu-O₂, soit une diminution de la température critique.

L'autre spectre qui nécessite une analyse soignée est celui de l'oxygène 1s et plus précisément du "pic supraconducteur" situé autour de $E_b = 929$ eV. Plusieurs travaux ont porté sur les désommutations possibles de ce pic [7, 12, 15, 17]. En tenant compte de l'aspect

lamellaire de la structure de ces phases et en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau X, trois contributions ont pu être identifiées avec pour énergies de liaison $E_b(1) \sim 528$ eV, $E_b(2) \sim 528,7$ eV et $E_b(3) \sim 529,3$ eV. Elles seraient caractéristiques des liaisons Cu-O₂, Bi-O et Sr-O [12, 17]. Nous avons donc tenté de décomposer le pic à basse énergie des spectres des échantillons H 2212/Ag et Pb 2212/Ag ($\phi_s = 70$ %) en se référant aux critères donnés dans ces travaux. La désommission obtenue pour l'échantillon Pb 2212 s'avère correspondre tout à fait à la décomposition proposée par Qvarford (tableau VI.7, figure VI.4). Par contre, il n'est pas possible d'obtenir le même accord pour le composite H 2212/Ag et une modification à la fois en position et en intensité des trois composantes est observée. La comparaison des spectres de l'O 1s de divers membres de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ suggère que la variation en énergie du pic à $E_b \sim 528$ eV est directement corrélée au dopage en trou de la couche Cu-O₂ [12, 17]. La minimisation de l'intensité du pic de plus faible énergie (pic D, figure VI.4) de l'échantillon H 2212 ainsi que son déplacement chimique $DE = + 0,15$ eV pourrait correspondre à la présence de phase de type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_6$ au sein de ce composite ou tout au moins à une diminution de la concentration en porteurs de charge dans les plans Cu-O₂ de la phase supraconductrice dans une partie des joints de grains analysés. Ainsi cette étude tend à montrer que la poudre Hoechst conduit après frittage du composite à une phase supraconductrice de moindre "qualité" que la poudre préparée au laboratoire.

VI.5- DISCUSSION :

Il est important de rappeler que les mesures de photoémission X que nous venons de présenter sont effectuées sur une fracture du matériau. En raison de la forme très particulière des grains de phase au bismuth (anisotrope) et de la densification incomplète, des ruptures majoritairement de type intergranulaire sont attendues à la fois aux interfaces céramique/métal et céramique/céramique. En particulier pour ces dernières, le comportement mécanique très fragile de la phase supraconductrice favorise les phénomènes de clivages aux joints de grains y compris au sein d'agglomérats. Expérimentalement, les micrographies de microscopie électronique (chapitre III, figure III.9) ont bien confirmé la nature intergranulaire des fractures. Cela signifie que les surfaces analysées peuvent être considérée comme significatives des différentes populations de jonctions existant dans les composites et que l'interprétation des spectres XPS permet alors d'accéder de manière statistique aux caractéristiques des joints de grains de ces matériaux

Les mesures de résistivité et de magnétisme réalisées sur les composites et les interprétations qui en ont découlé ont permis de caractériser le comportement physique des joints de grains. En particulier, les fonctions de distribution des températures critiques $j(T)$ donnent des informations statistiques "semi-quantitatives" qu'il semble intéressant de confirmer

et de corrélérer aux caractérisations chimiques des joints de grain que nous venons d'exposer (signification des maxima de $j(T)$).

Les deux séries d'échantillon présentent une proportion importante de jonctions qui transitent pour des températures proches de la température critique de la phase supraconductrice (chapitre IV, figure IV.21 : $T/T_c^{\max}(\text{H 2212}) \sim 0,75$ et $T/T_c^{\max}(\text{Pb 2212}) \sim 0,85$). De manière évidente, ce maximum de $j(T)$, situé à température élevée, est caractéristique des jonctions supraconductrices de "bonne qualité" se développant lors du frittage. A ce titre, la comparaison des composites H 2212/Ag et Pb 2212/Ag ($\phi_s = 70 \%$) est intéressante. Les différences faibles que nous avons relevés entre ces échantillons semblent s'accorder avec les mesures physiques précédentes. Pour la poudre H 2212, les déplacements chimiques du spectre du calcium $2p_{3/2}$ et les modifications de celui de l'oxygène 1s nous conduisent à penser que cette phase présente des caractéristiques supraconductrices plus faibles que celle de Pb 2212 [12, 17] ce qui se traduit par une valeur plus faible de la température réduite T/T_c correspondant au maximum du pic haute température de $j(T)$.

L'autre enseignement de ces analyses concerne la présence sur le spectre de l'oxygène 1s du pic à haute énergie ($E_b = 530,8 \text{ eV}$), à coté de celui caractéristique des liaisons métal-oxygène du supraconducteur (figure VI.4). Nous avons attribué ce pic supplémentaire à des oxygènes impliqués dans des phases secondaires non supraconductrices (liaisons C-O) ou dans une zone intergranulaire fortement désordonnée du point de vue cristallographique. Ce résultat est à rapprocher de l'existence de la deuxième fonction $j(T)$ qui apparaît à basse température pour les deux types d'échantillons de la série 2212 (chapitre IV, figure IV.21). Ces pics de transition des jonctions à basse température ($T/T_c^{\min}(\text{H 2212}) \sim 0,3$ et $T/T_c^{\min}(\text{Pb 2212}) \sim 0,5$) seraient alors caractéristiques de la présence de ces interfaces de faible qualité et qui montrent un comportement supraconducteur fortement dégradé.

Les modifications de nature chimiques que nous venons de relever ont aussi pour origine le processus de préparation de ces matériaux et peuvent être corrélées aux microstructures des composites. L'analyse d'image de micrographies optiques montre, pour une même fraction volumique, une répartition de la phase supraconductrice notablement différente (chapitre III, figure III.10). Les composites de la série Hoechst sont constitués de gros agglomérats faiblement connectés, tandis que la distribution des grains de la phase Pb 2212 est plus régulière avec une connectivité importante (réseau continu de phase supraconductrice à l'échelle d'observation pour $\phi_s = 40\%$). L'étude du frittage des phases pures a montré que les conditions de frittage qui ont été utilisées favorisent la croissance granulaire uniquement pour la phase Pb 2212. Cette croissance fortement anisotrope facilite d'une part la formation d'une proportion importante de joints de grains en épitaxie et d'autre part le développement de connections intergranulaires entre amas supraconducteurs. Inversement pour la série H 2212/Ag, ces phénomènes sont minorés. Les défauts de surface des grains de la poudre de départ, liés à la synthèse ou au broyage, sont aussi moins résorbés et la proportion importante de joints de plus

faible qualité qui en résulte se traduit par une proportion plus importante de la contribution basse température de la fonction $j(T)$.

Ces remarques semblent en accord avec les fonctions de distribution des températures critiques des composites YBaCuO/Ag et YBaCuO/CuO [18-20]. Tout d'abord, tous les composites présentent un maximum de $j(T)$ pour $T/T_c \sim 0,9$ qui souligne la qualité des jonctions qui sont mises en jeu dans ces composites. Ensuite, pour les échantillons YBaCuO(10 μ m)/Ag, l'absence du pic basse température dans la courbe $j(T)$ peut être relevée. Les conditions de préparation de la phase supraconductrice YBa₂Cu₃O_{7.8} sont telles qu'elles conduisent effectivement à la synthèse d'une poudre bien cristallisée dont la taille des grains est importante et peu sensible aux processus de dégradation atmosphérique ; le frittage de la poudre étant lui aussi réalisé dans des conditions qui favorise l'obtention d'un matériau homogène et propre.

VI.6- CONCLUSION :

Tout d'abord, ces mesures XPS ne montrent qu'une faible interaction chimique entre l'argent et les phases au bismuth confirmant d'autres travaux de la littérature. Cependant, nous pouvons relever une augmentation de l'énergie de liaison du bismuth qui correspondrait à l'amélioration des propriétés supraconductrices des composites Pb 2212/Ag fortement chargé en argent, par rapport à la céramique (cf chapitre IV).

Ensuite, les spectres de l'oxygène 1s indiquent l'existence nette de deux types d'environnements bien différents pour cet élément. Le pic à basse énergie ($\sim 528,7$ eV) est caractéristique de la phase supraconductrice et peut être désommé de manière très satisfaisante à partir des contributions des différentes couches atomiques de cette structure. L'attribution précise du pic à haute énergie ($\sim 530,9$ eV) est plus délicate mais tout laisse à penser qu'il est caractéristique de zones non ou faiblement supraconductrices (carbonatées et/ou cristallographiquement désordonnées). Les spectres des autres éléments sont en accord avec cette description.

Une corrélation qualitative a alors été proposée entre ces résultats de XPS et les fonctions de distribution des températures de couplage des jonctions. Elle est basée sur la comparaison des deux séries de composites Pb 2212/Ag et H 2212/Ag. Elles présentent toutes les deux, deux types d'interfaces et deux fonctions de température de couplage. Les températures plus faibles observées pour la série H 2212 sont en accord avec les analyses XPS qui révèlent des interfaces de moindre qualité pour ces échantillons.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minesota (USA), (1995).
- [2] H. M. Meyer III, D. M. Hill, J. M. Weaver, D. L. Nelson, C. F. Gallo, *Phys. Rev. B*, 38, (1988), 7144.
- [3] A. Bhattacharyay, P. Rajasekar, P. Chakraborty, S. K. Bandyopadhyay, P. Barat, P. Sen, F. Caccavale, S. Lo-Russo, E. Knystantass, A. Adnot, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 29, (1996), 2745.
- [4] P. Rajasekar, N. Ray, S. D. Dey, S. K. Bandyopadhyay, P. Barat, P. Sen, P. Chakraborty, F. Caccavale, R. Bertinello, *J. Appl. Phys.*, 77 (1), (1995), 343.
- [5] F. Parmigiani, L. Sangaletti, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 66, (1994), 223.
- [6] P. A. P. Lindberg, B. O. Wells, Z. X. Shen, D. S. Dessau, I. Lindau, W. E. Spicer, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, *J. Appl. Phys.*, 67 (5), (1990), 2667.
- [7] F. Parmigiani, Z. X. Shen, D. B. Mitzi, I. Lindau, W. E. Spicer, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B*, 43 (4), (1991), 3085.
- [8] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. Van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sarvatzky, R. L. Johnson, *Phys. Rev. B*, 41 (5), (1990), 3190.
- [9] Y. Kusano, J. Takada, M. Fukuhara, A. Doi, Y. Ikeda, M. Takano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1), (1998), 217.
- [10] H. Bernhoff, M. Qvarford, S. Söderholm, R. Nyholm, U. O. Karlsson, I. Lindau, A. S. Elodström, *Physica C*, 218, (1993), 103.
- [11] F. Al Shamma, J. C. Fuggle, *Physica C*, 169, (1990), 325.
- [12] M. Qvarford, S. Söderholm, G. Ghiaia, R. Nyholm, J. N. Andersen, I. Lindau, U. O. Karlsson, L. Leonyuk, A. Nilsson, N. Martensson, *Phys. Rev. B*, 53 (22), (1996), 753.
- [13] R. Zhao, S. Myhra, *Physica C*, 230, (1994), 75.
- [14] S. Kishida, M. Tokimoto, H. Tokutara, K. Fujimura, A. Shibasaki, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 151, (1995), 387.
- [15] A. Balzarotti, M. De Crescenzi, N. Motta, F. Catella, A. Sgarlata, P. Caroli, G. Balestrino, M. Marinelli, *Phys. Rev. B*, 43 (13), (1991), 11500.
- [16] M. Nagoshi, Y. Syono, M. Tachiki, Y. Fukuda, *Phys. Rev. B*, 51 (14), (1995), 9352.
- [17] M. Nagoshi, Y. Fukuda, N. Sanada, Y. Syono, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Tachiki, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 61, (1993), 309.
- [18] B. Ropers, F. Carmona, S. Flandrois, *ICMAS*, (1993), 53.
- [19] B. Ropers, F. Carmona, S. Flandrois, *ICMAS*, (1993), 303.
- [20] B. Ropers, F. Carmona, S. Flandrois, *Physica A*, 207, (1994), 265.

CONCLUSION GENERALE :

Au cours de ce travail, la synthèse de différentes phases supraconductrices au bismuth a été effectuée.

Notamment, la synthèse de la phase $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ a été réalisée suivant deux méthodes, une voie classique oxy-carbonate, et une voie sol-gel. La voie oxy-carbonate ne donne pas de résultats probants, la cinétique de réaction étant très lente, et de nombreuses impuretés restant en quantité importante. La voie sol-gel permet une augmentation significative de la cinétique de réaction ainsi que l'obtention d'une phase relativement pure. La caractérisation de ces matériaux par des mesures de résistivité et de susceptibilité alternative a permis de confirmer la plus faible taille des grains de la céramique élaborée par voie sol-gel, de mettre en évidence leur plus grande cristallinité et la meilleure qualité des contacts Josephson qui en découle. L'élaboration de matériaux composites aléatoires à partir de ce composé n'a pu être réalisée en raison des faibles quantités obtenues. Cependant, ces résultats sont intéressants dans la mesure où la synthèse de la phase au bismuth 2223 pose toujours, à l'heure actuelle, des problèmes de reproductibilité.

La synthèse d'une phase $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ de "bonne qualité" a permis l'élaboration de composites aléatoires comportant une phase supraconductrice à température critique élevée. Le choix de la matrice s'est porté sur l'argent métallique car il est un des rares composés qui ne réagissent pas significativement avec les céramiques au bismuth lors du frittage à haute température.

L'ensemble des propriétés macroscopiques des trois séries de composites montre qu'ils constituent une classe unique de milieux dont les comportements sont dominés par les effets de granularité. Les comportements électriques et magnétiques dépendent de la granularité intra-grain ou "intrinsèque" et de la granularité inter-grain ou "connectivité" qui a été plus particulièrement étudiée. La comparaison des systèmes 2212/Ag aux systèmes YBaCuO/Ag et YBaCuO/CuO a permis d'aborder le rôle du comportement "intrinsèque" dans le matériau supraconducteur. Les comportements sont fondamentalement identiques, mais l'influence du caractère bidimensionnel plus marqué des phases 2212 a été mise en évidence aussi bien au niveau de la microstructure des matériaux qu'à celui de leurs propriétés résistives mais surtout, au niveau de leurs propriétés magnétiques.

L'existence d'une fonction de distribution des températures critiques des liens faibles, déjà évoquée dans le cas des composites YBaCuO(10 μm)/Ag, YBaCuO(2 μm)/Ag et YBaCuO(2 μm)/CuO, a pu être généralisée à ces matériaux composites comportant une phase supraconductrice au bismuth. Cette fonction de distribution est sensible à un grand nombre de facteurs liés à la nature chimique et à la morphologie des constituants d'un composite. Même si, de prime abord, l'approche purement phénoménologique des fonctions de distribution $j(T)$ n'est pas entièrement

satisfaisante, la cohérence des propriétés résistives et des propriétés magnétiques montre que ces fonctions sont significatives quant à la caractérisation des liens faibles dans un composite et peut-être même dans une céramique supraconductrice. Elles pourraient donc servir, à ce titre, d'outil de caractérisation des objets relativement sensibles et complexes que sont les jonctions supraconductrices intergranulaires.

L'interprétation des mesures en champ magnétique continu en effet d'écran montre que le mécanisme de pénétration du champ reste indépendant des propriétés microscopiques des composites supraconducteurs. Seul le champ $H_{c1J}(\phi, T)$ et ainsi le début de la pénétration du champ dans le matériau doit dépendre des fonctions de distribution des températures critiques, des densité de courant critiques, et, éventuellement des champs critiques des jonctions. Cependant, l'anisotropie plus marquée de la phase 2212 et le caractère aléatoire de nos matériaux permet la pénétration continue, par le champ magnétique, des zones intragranulaires, alors que les zones intergranulaires du cœur du matériau ne sont pas totalement pénétrées. Ce résultat marque la différence essentielle du comportement de la céramique et des composites 2212/Ag avec celui des matériaux YBaCuO/Ag.

L'étude XPS des différents matériaux ne donne pas de conclusion définitive quant à la corrélation des propriétés macroscopiques des "liens faibles" à la chimie de ces jonctions. Malgré tout, les résultats obtenus montrent un bon accord avec les propriétés résistives et magnétiques, et en particulier la présence des maxima des fonctions de distribution des températures critiques semble être caractéristique des jonctions de nature chimique différente. Cette étude a le mérite d'aborder un sujet délicat, trop souvent délaissé par manque d'outil de caractérisation, malgré son importance primordiale pour une meilleure compréhension des phénomènes attribués aux "liens faibles".

L'ensemble de ces résultats contribue à la caractérisation des "liens faibles" dans les supraconducteurs à température critique élevée ; étude indispensable aussi bien au point de vue fondamental que pour les applications pratiques de ces matériaux.

ANNEXE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Analyse radiocristallographique :

Cette méthode permet de déterminer la structure cristalline des matériaux et de révéler la présence éventuelle de phases parasites cristallisées. Les diagrammes de diffraction X de poudres ou de céramiques sont réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS PW 1050 automatique, utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). L'enregistrement est effectué généralement entre 5 et 60° en 2θ , par pas de $0,02^\circ$, à température ambiante.

2) Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage a permis de caractériser la microstructure de nos céramiques et composites. Les échantillons sont soit des fractures brutes de préparation, soit des surfaces planes obtenues par un polissage mécanique. L'appareil utilisé est un microscope JEOL 840A.

L'image obtenue par émission d'électrons secondaires permet notamment d'apprécier sur des échantillons massifs, la porosité, la fissuration et la taille des grains.

L'image obtenue à partir des électrons retrodiffusés permet sur des surfaces polies d'obtenir un contraste d'origine chimique, et donc de visualiser les différentes phases.

Couplé au MEB, un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X permet l'analyse semi-quantitative des atomes situés sur la surface polie. L'appareil utilisé est un spectromètre TRACOR NORTHERN TN-4000.

3) Granulométrie par sédimentation :

La technique consistant à mettre des particules en suspension dans un liquide et à les laisser sédimenter a été utilisée pour déterminer la taille des particules depuis les années 50 et les travaux d'Andreasen.

Une particule en suspension dans un liquide est soumise à trois forces. La gravitation associée à la masse de la particule produit une force dirigée vers le bas. La masse de liquide déplacé produit une force de sens opposé. La troisième force est due au coefficient de frottement de la particule se déplaçant dans le fluide. Si la particule a une densité plus grande que celle du fluide porteur, elle est soumise à une accélération vers le bas, jusqu'à ce que les forces opposées équilibrent cette poussée verticale. Une vitesse constante est alors atteinte qui s'exprime selon la loi de Stokes :

$$U_s = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot D^2 \cdot g}{18\eta}$$

avec : U_s :	vitesse finale	ρ_s :	densité de la particule
	ρ_f :		densité du fluide
	D :		diamètre de la sphère
		g :	accélération de la pesanteur
		η :	viscosité du fluide

Cette formule est valable seulement dans les conditions de flux laminaire, et pour des particules sphériques, lisses et rigides. Le nombre de Reynolds, permettant d'estimer si le flux est laminaire ou non s'exprime comme suit :

$$Re = \frac{\rho_f \cdot U_s \cdot D}{\eta}$$

Un flux laminaire correspond à $Re < 0,2$. Les paramètres expérimentaux (choix du liquide, taille maximum détectée) sont régies en partie par ce critère mais aussi par la compatibilité chimique du fluide et du solide.

Inconvénients de la méthode :

🍏 Si les particules ne sont pas sphériques mais asymétriques, elles ont tendance à ne pas sédimenter verticalement et leur taille sera sous-estimée.

🍏 La loi de Stokes tend à attribuer aux particules irrégulières une taille plus petite qu'elles n'ont en réalité (des forces de frottement plus grandes impliquent une vitesse de sédimentation moins élevée).

🍏 Si le flux devient turbulent, des tourbillons se forment derrière la particule qui la ralentissent et conduisent à nouveau à sous-estimer sa taille.

🍏 La vitesse de sédimentation limite la gamme d'analyse (critère de Reynolds).

🍏 La viscosité du liquide, η , implique un contrôle très précis de la température.

🍏 Les petites particules sont sensibles aux mouvements Brownien dus à l'agitation thermique.

4) Mesure de résistivité électrique :

La mesure de la résistivité en fonction de la température a été réalisée par la méthode dite des quatre points au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Celle-ci permet de s'affranchir de l'effet des résistances de contact qui, dans le cas des matériaux supraconducteurs, sont très supérieures à celle de l'échantillon. Quatre fils permettent la mesure : deux dans lesquels passe un courant alternatif ayant une intensité imposée, et

deux autres servant à mesurer la différence de potentiel correspondante pour chaque température. Il est alors possible de déterminer des résistances très faibles, ce qui n'est pas le cas lors d'une mesure directe par la méthode des deux fils.

Le courant appliqué aux bornes de l'échantillon est alternatif afin d'éliminer les effets thermoélectriques, tandis que le signal est mesuré à l'aide d'un détecteur synchrone (Lock in Amplifier EG & G Princeton Applied Research model 5209 et Low Noise Transformer EG & G Princeton Applied Research model 1900). La fréquence du courant utilisé est de 20 Hertz. La limite de mesure est signalée par une rotation de phase importante indiquant le comportement inductif du matériau à l'état supraconducteur.

Les mesures présentées ont été obtenues avec un courant de très faible intensité (1 mA), pour éviter au maximum les problèmes liés au courant critique du matériau supraconducteur, courant critique que nous soupçonnons être faible. Cette contrainte sur l'intensité conduit à un signal très faible, pouvant atteindre le nanovolt à la transition supraconductrice, ce qui impose la limite expérimentale de mesure de résistance à environ $10^{-5} \Omega$. Compte tenu de la dimension des échantillons, cette résistance correspond à une résistivité comprise entre 10^{-7} et $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$. Les échantillons sont placés dans un cryostat dont la régulation de température est assurée au dixième de degré près, la température minimale étant de 6 Kelvin environ.

5) Mesures magnétiques :

a- Mesures en champ continu :

Les mesures en champ continu ont été effectuées avec le magnétomètre SQUID (S. H. E. Corporation) du CRPP. Le SQUID mesure directement le moment magnétique du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur constant. Ce champ est créé par une bobine supraconductrice dans laquelle circule un courant continu ; il peut varier entre quelques œrsted et 55000 œrsted selon la valeur du courant.

L'échantillon est mis en mouvement entre deux bobines de détection. La pénétration de l'échantillon dans l'une des bobines induit une variation de flux mesurée par le système SQUID. Le signal est proportionnel au moment magnétique de l'échantillon.

L'une des difficultés expérimentales majeures de l'étude, est la connaissance de la valeur précise du champ auquel est soumis l'échantillon, principalement à champ très faible, en raison de l'existence d'un champ rémanent non négligeable dans ce cas. Lorsque le champ rémanent est opposé au champ appliqué, le matériau supraconducteur émet, à faible champ, un signal diamagnétique opposé (positif). Le passage à la valeur 0 du signal lorsque le champ magnétique appliqué augmente permet de connaître assez précisément le champ rémanent et donc, le champ appliqué. Lorsque le champ rémanent

est de même sens que le champ appliqué, nous pouvons l'évaluer avec un étalon de plomb. Ce métal est un supraconducteur de type I, de température critique égale à 7,2 K. Il est donc caractérisé en-dessous de cette température, et à champ faible ($H < H_{c1}(\text{Pb}) = 800$ œrsted à 0 K) par une susceptibilité magnétique par unité de volume de $-1/4\pi$ (CGS). La valeur mesurée de l'aimantation de l'étalon de plomb nous permet donc d'accéder à la valeur du champ magnétique appliqué. Nous avons utilisé à cet effet une plaque mince de plomb placée parallèlement au champ de façon à rendre négligeable les effets démagnétisants.

b- Mesures en champ alternatif :

Les mesures de susceptibilité alternative ont été réalisées au service des mesures électriques de l'Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) au moyen d'un pont à inductance mutuelle fonctionnant à 333 Hz. Ces mesures permettent de suivre les variations avec la température des composantes réelles χ' (en phase) et imaginaire χ'' (en quadrature de phase) de la susceptibilité χ ($\chi = \chi' + i \chi''$) d'un matériau supraconducteur soumis à différents champs magnétiques faibles. L'échantillon, généralement de forme parallélépipédique ($2 \times 2 \times 12$ mm³) est soumis à un champ magnétique alternatif dirigé parallèlement à l'axe principal du barreau afin de minimiser les effets du champ démagnétisant.

La partie réelle, χ' , renseigne surtout sur l'influence de la température et du champ magnétique sur la transition paramagnétique-diamagnétique du supraconducteur.

La partie imaginaire, χ'' , reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie d'origine magnétique induites par le déplacement irréversible des lignes de flux dans l'échantillon.

6) Spectrométrie des photoélectrons X (XPS) :

Cette méthode est décrite en détail au chapitre VI.