

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel-

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° d'ordre :

Série :

Thèse

Présentée par :

Mohammed El Hachemi Arada

Pour Obtenir le titre de

Docteur en Sciences en Chimie Industrielle

Option :

Génie des Matériaux

**ELABORATION ET CARACTERSISATION PHYSICO-STRUCTURALE
DES CERAMIQUES SUPRACONDUCTRICES A HAUTE
TEMPERATURE CRITIQUE**

Devant le Jury composé de :

M. N. Boutaoui	Prof.	Univ. Mohammed Seddik Benyahia -Jijel-	Président
M. A. Amira	Prof.	Univ. Mohammed Seddik Benyahia -Jijel-	Rapporteur
M.H. Merazig	Prof.	Univ.Constantine1	Examineur
M.Z.Ouili	Prof.	Univ. Constantine 1	Examineur

Année 2019

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Abderrezak Amira pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'être mon directeur de thèse.

Je voudrais exprimer mes vifs remerciements à Monsieur Nour-Eddine Boutaoui Professeur à l'université Mohammed Seddik Benyahia -Jijel- d'avoir accepté la présidence du jury de soutenance et d'avoir examiné ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Hocine Merazig et Monsieur Ouili Zineddine, Professeurs à l'université Constantine1 d'avoir également acceptés d'évaluer ce modeste travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Hachemi Bouridah, Professeur à l'université Mohammed Seddik Benyahia -Jijel- pour son aide précieux dont je serai très reconnaissant.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur Bertrand Rebiere pour la réalisation des analyses par microscopie électronique à balayage au sein de l'institut européen des membranes (IEM) -Montpellier-France- et à Madame Corine Reibel de l'institut Charles Gerhardt pour les mesures de la susceptibilité magnétique.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur Abderrahim Benabbas pour la réalisation de la caractérisation par diffraction des rayons X ainsi que Monsieur Nedjm-Eddine Bounar maître de conférence à l'université Mohammed Seddik Benyahia -Jijel- pour l'imagerie MEB sans oublier Monsieur Makhlouf Amine pour sa lecture.

Enfin, je ne peux oublier de remercier chaleureusement ma mère, mon épouse ainsi que tous les membres de ma famille, avec une pensée particulière à mon défunt père.

Une dédicace particulière s'impose, à ma petite fille Nelya, qui était un facteur plus que favorable et surtout motivant pour finaliser ce travail de thèse qui a duré si longtemps.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des voies d'accès aux composés supraconducteurs à haute température critique. Il apporte une nouvelle approche expérimentale appartenant à la chimie douce pour l'obtention du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ (La1113) déficient en oxygène. De différentes méthodes de caractérisations expérimentales ont été utilisées afin de valider cette nouvelle approche ; à savoir, la diffraction des rayons X, analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), analyse par énergie dispersive (EDAX), la susceptibilité magnétique AC.

L'investigation expérimentale a révélé, d'une part, que la nouvelle approche expérimentale est adéquate pour l'obtention du composé La1113 déficient en oxygène avec une très bonne cristallinité et que le degré de pureté de l'échantillon est considérable. D'autre part, son caractère supraconducteur s'est manifesté par la révélation de la température critique $T_c = 63\text{K}$.

Par la suite, Cette étude s'est étalée sur deux axes. Le premier axe, consiste à l'utilisation de l'approche proposée pour l'obtention des composés substitués en Sr sur le site Ba ($\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$) afin de statuer sur l'effet de cette approche sur l'évolution de la taille moyenne des grains et par conséquent sur celle de la température critique. Les résultats obtenus ont montré que ; d'une part, la méthode de préparation n'a pas d'effet négatif sur le comportement des composés substitués appartenant au système La-Ba-Ca-Sr-Cu-O déficient en oxygène même avec l'apparition de zones poreuses sur la surface des composés substitués. La taille moyenne des grains a connu une diminution en fonction de l'augmentation du taux du substituant et que $x = 0.2$ est un taux critique. La mesure de la T_c vient conforter ce résultat. Cette dernière diminue de T_c de $63\text{K}(x=0)$ à $57\text{K}(x=0.2)$ et se stabilise à cette valeur pour $x = 0.4$.

Concernant le deuxième axe, il s'est porté sur une exploration expérimentale plus approfondie pour connaître les limites et/ou faisabilité de l'approche proposée pour la préparation des composés supraconducteurs à haute température critique à base de bismuth (BSCCO), à savoir Bi2223 choisi pour sa difficultés de croissance et stabilité et le composé Bi2212, ainsi que les composés(LBCO) comme $\text{LaB}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène. Pour ces composés, la nouvelle approche a permis d'accéder aux composés à base de bismuth en rencontrant les mêmes difficultés au niveau de la croissance des composés obtenu par autres voies. Pour le composé à base de lanthane une amélioration de l'approche expérimentale ($400^\circ\text{C}/24\text{h}/\text{O}_2$) est nécessaire pour une amélioration de la qualité du composé

Mots clés : Nouvelle approche expérimentale, composé La1113, taille moyenne des grains ; DRX ; MEB ; EDAX; T_c Bi2223, Bi2212, La1113

Abstract

This thesis work is part of the access routes to superconducting compounds at high critical temperature. It brings a novel experimental approach belonging to the soft chemistry to obtain the deficient oxygen LaBaCaCu₃O_y (La1113) compound. Different experimental investigation methods have been used to validate this novel approach; namely, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) imagery, dispersive energy analysis (EDAX) and magnetic susceptibility AC.

The experimental investigation revealed, on the one hand, that the novel experimental approach is adequate for obtaining the oxygen deficient compound La1113 with a high crystallinity and purity degree of the sample. On the other hand, the superconductor character of the obtained sample has been revealed by the critical temperature $T_c = 63\text{K}$.

Subsequently, this study is spread over two axes. The first axis consists in using the proposed approach to obtain substituted compounds in Sr on the Ba site (LaBa_(1-x)Sr_xCaCu₃O_y) in order to rule on the effect of this approach on evolution of the average grain size and the critical temperature. Results showed that; on the one hand, the proposed experimental approach via this work has no negative effect on the behavior of the substituted compounds. Nevertheless, the appearance of porous zones on the surface has been observed.

SEM image analysis showed the decrease of the grain size when the substituent rate x increases. Indeed, a critical rate value $x = 0.2$ has been obtained. The T_c measurement supports this result. The T_c decreases from a value of 63K for $x = 0$ to 57K for $x = 0.2$ and stabilizes at this value for $x = 0.4$.

The second axis concerns an experimental exploration in order to check the limits and / or the feasibility of the proposed approach for the preparation of BSCCO compound (Bi2223 has been chosen for its growth and stability difficulties), and a oxygen deficient compounds LBCO (LaB₂Cu₃O_y). For these compounds, the novel experimental approach allowed access to the bismuth-based compounds with same difficulties of growth than those observed for the compounds obtained by the conventional method.

For the lanthanum compound an improvement of the experimental approach (400 ° C / 24h / O₂) is necessary to increase the quality degree of the compound.

Keywords:

Novel experimental approach, La1113 compound , average grain size; DRX; SEM; EDX; T_c Bi2223, Bi2212, La1113

ملخص

تندرج هذه الأطروحة في دراسة الطرق الجديدة للحصول على مركبات فائقة التوصيل للكهرباء عند درجة حرارة عالية. على إثرها نقترح نهج تجريبي ينتمي إلى الكيمياء الناعمة للحصول على المركب $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ (La1113) الذي يفتر لعنصر الأكسجين.

تم استخدام طرق توصيف تجريبية مختلفة للتحقق من صحة هذا النهج الجديد و المتمثلة في حيود الأشعة السينية ، تحليل ألمجهري الإلكتروني (SEM) ، تحليل الطاقة المشتتة (EDAX) ، قابلية التأثر بالمغناطيسية (AC)

تنقسم الدراسة إلى محورين، حيث ركزنا في المحور الأول على استخدام النهج المقترح للحصول على المركبات المستبدلة على موقع Ba بالعنصر Sr $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ لتحديد تأثيره على تطور الحجم المتوسط للحبيبات وبالتالي على درجة الحرارة الحرجة، أما في المحور الثاني فقد ركز على الاستكشاف العميق للنهج المقترح و ذلك من اجل معرفة حدوده و جدواه و ذلك من خلال إعداد المركبات Bi2212, Bi2223 التي اختيرت للدراسة لصعوبة نموها والحصول. كما حضرت المركبات ذات الصيغة $\text{LaBaCu}_3\text{O}_y$.

بالنسبة للمحور الأول، كشف التوصيف التجريبي، من جهة، أن النهج التجريبي الجديد يسمح للحصول على مركب La1113 الذي يعاني من نقص الأوكسجين مع تبلور جيد جداً وأن درجة نقاء العينة معتبرة. من جهة أخرى، تجلى طابع التوصيل الفائق الخاص به من خلال الكشف عن درجة الحرارة الحرجة له تقدر بقيمة $T_c = 63\text{K}$ أما فيما يخص متوسط حجم الحبيبات فقد تبين انه عرف نقصان بدلالة الزيادة في نسبة الاستبدال $x = 0.2$ مع ظهور مناطق مسامية و قد اعتبرت هذه النسبة كنسبة حرجة و قد أكد هذا الاستنتاج قياس درجة الحرارة الحرجة للمركبات المستبدلة و الذي بين أن هناك نقصان من $T_c = 63\text{K}$ إلى 57K ($x = 0.2$) و استقر في هذه القيمة عند $x = 0.4$

اما فيما يتعلق بالمحور الثاني ، ركز على المزيد من الاستكشاف التجريبي لمعرفة حدود و / أو جدوى النهج المقترح لإعداد مركبات فائقة التوصيل الحرجة المرتكزة على البزموت (BSCCO) ذات درجة الحرارة العالية ، حيث تم اختيار Bi2223 لصعوبات نموه و استقراره و كذلك بالنسبة للمركب Bi2212 ، و كذا المركب $(\text{LBCO} : \text{LaB}_2\text{Cu}_3\text{O}_y)$ الذي يعاني من نقص في الأوكسجين

بالنسبة لهذه المركبات سألفة الذكر ، أتاح النهج الجديد الوصول إلى المركبات القائمة على البزموت عن طريق مواجهة نفس الصعوبات في نموها و استقرارها التي تم مواجهتها عند تحضير هذه المركبات بطرق و مناهج مختلفة أما بالنسبة للمركب القائم على اللانثانوم عنصر فلزي ، يعد تحسين المقاربة التجريبية (400 درجة مئوية / 24 ساعة / O_2) أمراً ضرورياً لتحسين جودة المركب على مستوى نموه

كلمات المفاتيح: نهج تجريبي جديد , الحجم المتوسط للحبيبات, درجة حرارة حرجة عالية La123, La1113 Bi2223, Bi2212

,EDAX, DRX, MEB,

Sommaire

Introduction Générale	1
Références.....	4

Chapitre I Les supraconducteurs SHTc à base de La et Bi

I.1- Les matériaux supraconducteurs	5
I.2.- Différents types des supraconducteurs.....	6
I.2.1- Supraconducteur type I.....	6
I.2.1- Supraconducteur type II.....	7
I.3- Les Composés supraconducteurs à haute température critique (SHTC).....	8
I.3.1- Les composés Supraconducteurs YBCO.....	8
I.3.2- La structure Pérovskite idéale.....	9
a- Facteur de tolérance t	10
b- L'ionité	11
I.3.3- Différents types des structures pérovskites	11
a)- Pérovskite quadratique.....	11
b)- Pérovskite Rhomboédrique	11
c)- Pérovskite Orthorhombique	12
d)- Pérovskite monoclinique et triclinique	12
I.3.5- Structure pérovskites dérivés d'YBCO.....	13
I.3.6- Les composés substitués.....	14
a- Y par les lanthanides	14
c- Ba Par le Strontium	14
I.4- Les composés supraconducteurs $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$	15
I.5- Les composés BSCCO	16
I.5.1- Description structurale	16

Chapitre III **Nouvelle approche expérimentale et les composés**
LaBa_(1-x)Sr_xCaCu₃O_y

III.1- Introduction	48
III.2- Nouvelle approche expérimentale (idée et stratégie).....	50
III.3- Nouvelle approche pour l'élaboration des composés LaBa _(1-x) Sr _x CaCu ₃ O _y (x=0, 0.2, 0.4).....	54
III. 3.1- Elaboration du composé non substitué LaBaCaCu ₃ O _y (La1113).....	54
III. 3.2- Etude Structurale et microstructurale.....	58
III.3.2.1- Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	58
III.3.2.2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	64
III.3.2.3- L'analyse par énergie dispersive (EDAX)	66
III.3.3- Mesure de la température critique.....	69
III.4- Les composés substitués LaBa _(1-x) Sr _x CaCu ₃ O _y (x=0,2, 0,4)	70
III.4.1- Diffraction des rayons X.....	70
III.4.2- Etude microstructurale (Analyse MEB et EDAX)	71
III.5- Mesure de la température critique.....	77
III.6- Elaboration et caractérisation des composés La1113 obtenu par la méthode citrate et la méthode conventionnelle	79
III.6.1- Méthode citrate.....	79
III.6.2- Méthode conventionnelle.....	81
III.6.3- Etude comparative	84
III.7- Conclusion.....	87
Références	90

Chapitre IV **Limites et faisabilité de la nouvelle approche pour**
l'obtention des composés BSCCO et LBCO

IV.1- Introduction.....	96
IV.2.- Les composés BSCCO.....	97
IV.2.1- Elaboration de Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y et Bi ₂ Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _y selon notre approche.....	97

IV.2.2- Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	97
IV.2.2.1- Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223).....	97
IV.2.2.2- Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212).....	99
IV.3- Les composés LBCO.....	100
IV.3.1- Elaboration du composé non substitué $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène selon notre approche.....	100
IV.3.1.1- Composé non substitué $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	100
IV.3.1.2- Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	101
IV.4- IV.4- Le composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ obtenu par la voie conventionnelle	103
IV.5- Composés substitués $\text{LaBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ (x :0,2 0,4 et 0,6)	104
IV.6- Conclusion	106
Références	107
Conclusion Générale.....	110

Introduction Générale

Les supraconducteurs trouvent un domaine très large d'application en perspectives, que ce soit au transport par lévitation magnétique à grande vitesse (train), le transport de l'énergie électrique par câbles ou stockage de l'énergieetc. Néanmoins, avant toute application de ces matériaux qui ont chamboulé le monde de la physique depuis leurs découvertes, il faut bien évidemment les élaborés aux laboratoires selon les buts fixés. C'est dans cet axe de recherche que cette thèse est orientée.

Comme il existe de multiples méthodes d'élaboration, le choix de la méthode adéquate pour l'obtention de n'importe quel matériau n'est pas pris au hasard. Les propriétés chimiques, physiques et physico-chimiques des produits de base ainsi que les propriétés ciblées du composé final sont considérés comme influant d'une manière directe sur le choix de la voie d'accès.

Les matériaux supraconducteurs à haute température critique (SHT_c) sont généralement préparés par la méthode conventionnelle, communément appelée la méthode sèche et/ou la méthode par la réaction des solides. Afin d'améliorer les propriétés supraconductrices, les scientifiques se sont orientés vers les substitutions et/ou l'utilisation de nouvelles voies d'accès appartenant à des classes complètement différentes. La raison revient au fait que l'historique du composé impose parfois les propriétés du matériau (structurales, microstructurales et physico-structurales). Ces voies d'accès, connaissent une classification selon le milieu, de la méthode conventionnelle qui s'exprime dans un milieu sec, (conditions sévères de frittage et de broyage) aux méthodes dites douces appartenant à une classe complètement différente appelée : la chimie douce ou la voie empruntée est la voie humide (avec des conditions expérimentale modérées) comme fut le cas de la méthode citrate [1-2] utilisée depuis fort longtemps pour la préparation des composés SHT_c . Elles peuvent ; également, être classées selon le chemin emprunté sans prendre en considération le milieu, à savoir voie directe ou indirecte [3].

C'est dans cette optique que nous avons orienté ce travail afin de proposer une nouvelle approche expérimentale (basée sur la méthode de la décomposition des nitrates) appartenant à la chimie douce et dont la voie est une de directe. Cette nouvelle approche (mode opératoire) est destinée à la préparation du composé $LaBaCaCu_3O_y$ (La1113) déficient en oxygène. Le choix du composé est basé sur le fait qu'il est un composé parent du composé $YBa_2Cu_3O_y$ et présente un caractère supraconducteur même étant en déficience en d'oxygène [4].

Par la suite, l'étude est étalée sur les composés substitués en Sr sur le site Ba afin de se statuer sur l'effet ou l'impact de la nouvelle approche proposée sur les propriétés microstructurales et physico-

structurales des composés substitués $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0.2$ et 0.4) suivie par une exploration pour connaître les limites et/ou faisabilité de cette dernière pour l'obtention des composés supraconducteurs type BSCCO et type LBCO.

Ce travail contient deux grandes parties dont chacune contient deux chapitres. La première partie consiste à la présentation d'une synthèse bibliographique. Le premier chapitre vise à présenter les propriétés structurales et supraconductrices des composés ciblés dans cette étude, à savoir les composés supraconducteurs à haute température critique $\text{LaBa}_1\text{CaCu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ainsi que les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

Dans le deuxième chapitre, de différentes méthodes d'élaboration des matériaux innovateurs sont présentés et surtout les plus répandues pour l'obtention des matériaux supraconducteurs à base de Lanthane et de bismuth suivie par les différentes méthodes de caractérisations structurales, microstructurales ainsi que les méthodes de mesure électrique et/ou susceptibilité magnétique.

Dans la seconde partie, une nouvelle approche expérimentale pour l'obtention des composés étudiés est présentée. L'idée ainsi que la stratégie pour la mise en œuvre de cette dernière (considérée comme une voie d'accès directe appartenant à la chimie douce) sont explicitement exprimées. Cette partie est initiée par le troisième chapitre qui présente l'étude réalisée sur le composé non substitué $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène afin de réaliser une validation expérimentale du mode opératoire proposé suivie par une étude des composés substitués par le strontium sur le site barium. La caractérisation par la diffraction des rayons X est effectuée pour l'identification des phases obtenues, des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) pour une étude morphologique, l'analyse par dispersion d'énergie pour l'analyse qualitative et quantitative ainsi que des mesures de la température critique T_c pour tous les échantillons de la série $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.2$ et 0.4). Enfin, et pour une étude comparative, le composé non substitué est préparé par la méthode citrate et la voie conventionnelle afin de réaliser une étude comparative au niveau structural et microstructurale et avoir une idée plus claire sur l'effet de la nouvelle approche les composés préparés.

Concernant le quatrième chapitre, et dans le but d'explorer les limites de la nouvelle approche, Les composés type BSCCO, à savoir : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ sont aussi préparés en utilisant la voie d'accès proposée. Ces derniers sont choisis pour leurs instabilités et difficultés de croissance. Enfin, le composé supraconducteur à base de lanthane $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (LBCO) est préparé suivie par une étude comparative avec les résultats (DRX) obtenus du composé obtenu par la voie conventionnelle

Enfin une synthèse des résultats est présentée dans une conclusion générale suivie par des perspectives.

I.1- Les matériaux supraconducteurs

Les études sur les matériaux supraconducteurs ont secoué le monde de la physique et de la chimie du solide. Afin d’arriver à des applications frappantes, ces études ont suscité des remises en cause fondamentales de théories dont la physique du solide trouvent ses fondements.

La découverte de la supraconductivité revient à H.K. Onnes [1], qu’en 1911, il se posa des questions sur le comportement des électrons d’un métal à des températures proches de zéro et sur leurs comportements à basse température. La problématique qu’il posa vise la nature de ce comportement. Sera t’il un de normal ou ces entités (électrons) vont être figés avec l’augmentation brutale de la résistance électrique. Afin de se statuer sur ce comportement, Onnes a effectué des mesures de résistivité sur des métaux simples. En expérimentant le mercure, il observa une chute brutale de la résistance (quasiment nulle) et non une augmentation et que cette résistance s’annule précisément quand on passe de 4.25 à 4.15K.

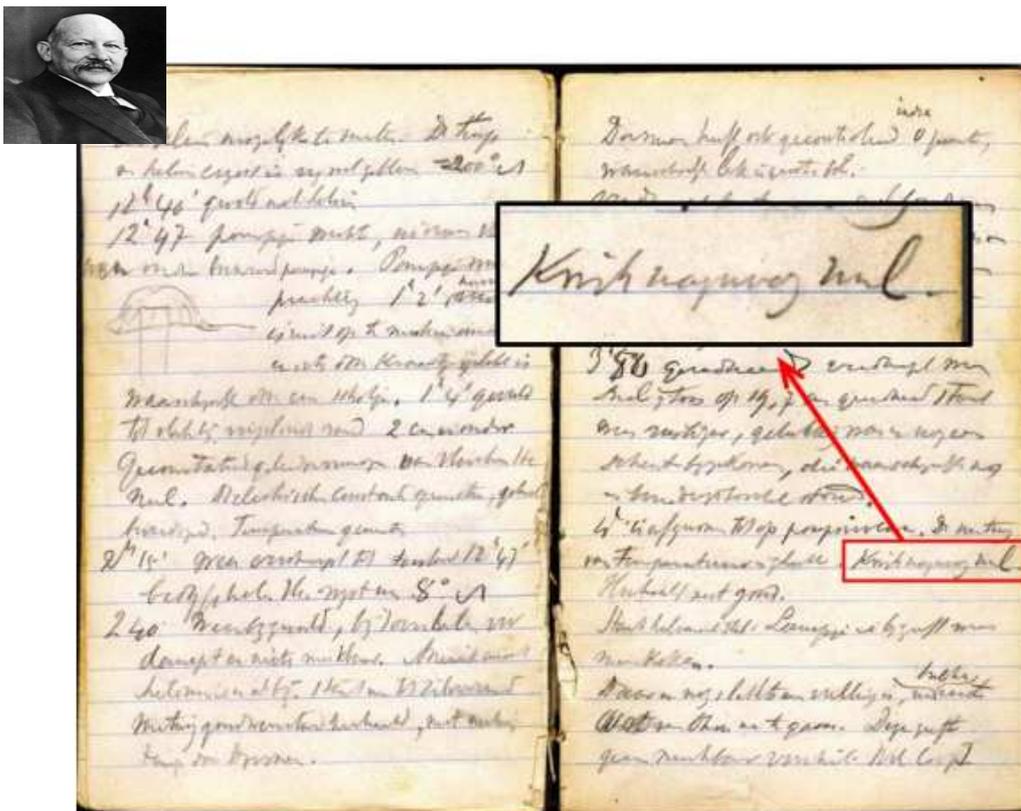


Figure I.1 : Copie du cahier d’expérimentation d’Heike Kamerlingh Onnes. Dans le cadre en rouge, nous pouvons lire “Kwiknagenoeg nul”, ce qui signifie « Mercure pratiquement zéro ».

Il parlait bien entendu de sa résistivité électrique.

Source : Musée Boerhaave, Pays-Bas [2].

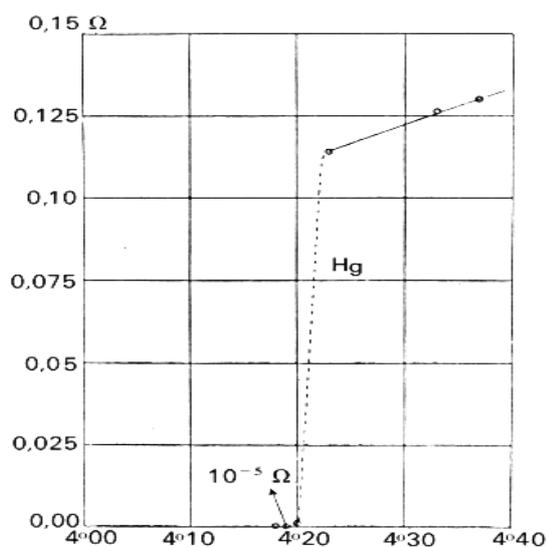


Fig. I.2 : Courbe de résistance du mercure

Suite à cette découverte, d'autres métaux simples ont été le sujet d'investigations et d'études. Il s'est avéré que le plomb, le molybdène, l'étain et autres métaux manifestaient le même comportement que le mercure dans les mêmes conditions. La température critique la plus élevée est enregistrée pour le niobium ($T_c = 9.3\text{K}$), alors que les éléments à plus haute température critique tels que le cuivre et l'or ; dont le caractère est conducteur, sont non supraconducteurs [1]. C'est ainsi que la supraconductivité s'est lancée comme un nouveau domaine de recherche, ou, les scientifiques n'ont pas tardé à effectuer des expérimentations sur des métaux afin de savoir ceux dont le comportement est supraconducteur et à connaître les facteurs qui favorisent ce comportement.

Composé	T_c [K]	Composé	T_c [K]
Nb ₃ Sn	18.5	V ₃ Ga	16.5
Nb ₃ (Al _{0.8} Ge _{0.2})	20.9	V ₃ Si	17.1
Nb ₃ Al	17.5	UCo	1.7
Nb ₃ Au	11.5	Ti ₂ Co	3.44
NbN	16.0	La ₃ In	10.4
MoN	12.0	InSb	1.9

Tableau [I.1] : Températures critiques T_c de quelques alliages

I.2- Différents types des supraconducteurs

I.2.1- Supraconducteur type I

Les supraconducteurs type I sont des composés qui ne possèdent qu'un seul champ critique H_c . Ils sont connus par un diamagnétique presque parfait car l'induction magnétique pénètre quand même sur une épaisseur λ_c sur laquelle se développent des supers-courants d'encrage. Cette longueur de pénétration est de

l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans les supraconducteurs classiques. Le diamagnétisme parfait pour cette catégorie des supraconducteurs réside dans le repoussement de tout champ extérieur par le champ critique H_c créée par le courant critique (effet Meissner). La répartition de la circulation du courant n'est pas homogène, de plus, que ce courant ne circule qu'en surface (dans l'épaisseur de London). Ce genre de supraconducteur se comporte d'une manière simple car il n'existe qu'un seul champ critique, selon l'effet Meissner ou il se comporte en matériau supraconducteur normal qui retrouve une résistivité élevée [3].

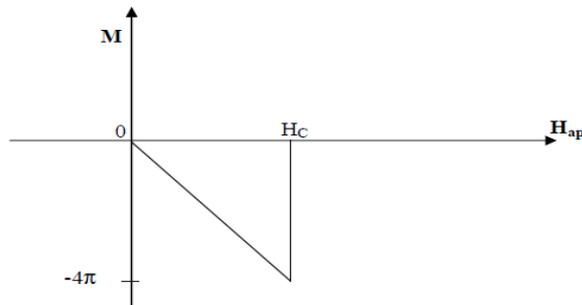


Figure I.3: Aimantation d'un supraconducteur type I

I.2.1- Supraconducteur type II

Quand un champ magnétique croissant est induit en fonction du champ magnétique externe appliqué à un supraconducteur de type II, deux états sont notés : H_{c1} et H_{c2} (figure. I.4). Au-dessous de H_{c1} , le supraconducteur exclut toutes les lignes de champ magnétique, alors que lorsqu'il est compris entre les états H_{c1} et H_{c2} , il commence à pénétrer dans le matériau [4].

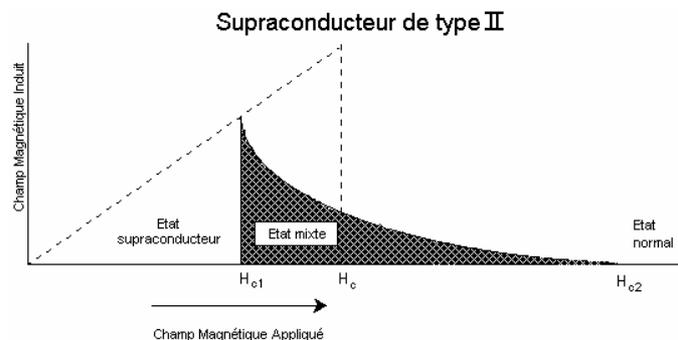


Figure I.4: Aimantation d'un supraconducteur type II

Lorsque la pénétration se produit, le matériau se retrouve dans un état mixte, ou une partie est à l'état normal et l'autre partie est dans l'état supraconducteur. Les supraconducteurs de type I ont un H_c trop bas pour être très utiles alors que les supraconducteurs de type II ont des valeurs beaucoup plus grandes de H_{c2} , jusqu'à plusieurs centaines de teslas dans les oxydes, comme pour $YBa_2Cu_3O_7$ par exemple. Ce dernier a des valeurs de champ critique H_{c2} maximum proches de 100 Tesla. Le comportement des supraconducteurs de type II aide à expliquer l'effet Meissner. Lors de la lévitation d'un aimant au dessus d'un supraconducteur de type I, il faut utiliser une cuvette afin d'empêcher l'aimant de glisser à l'extérieur du supraconducteur. L'aimant est dans un état de forces équilibrées tout en flottant sur la surface des lignes de champ [5].

En ce qui concerne notre travail, nous nous sommes intéressés aux composés supraconducteurs à haute température critique dans les systèmes La-Ba- Sr -Ca- Cu-O (LBSCO) et Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO), ainsi ce chapitre est orienté vers les composés qui découlent des systèmes évoqués.

I.3- Les Composés supraconducteurs à haute température critique (SHT_c)

I.3.1- Les composés Supraconducteurs YBCO

Les composés YBCO sont des supraconducteurs à haute température critique les plus utilisés. Leur température critique (T_c) leur permet d'être refroidi à l'azote liquide, à 77 K. Ces céramiques peuvent se présenter sous la forme de céramiques massives ou, être déposées sous forme de ruban. Même avec leurs bonnes densités de courant critique à 77 K (environ 340 A/mm²) [2] elles ne supportent pas bien le champ magnétique. Par contre, lorsqu'elles sont refroidies à la température de l'hélium liquide, leurs propriétés sont remarquables, et au dessus de 17 T, elles deviennent meilleurs que le Nb₃Sn.

Sous forme de ruban, ces matériaux sont chers et peu disponibles à cause de la difficulté de leur fabrication car la composante du champ magnétique est perpendiculaire à certaines directions du cristal, ce qui provoque une dégradation au niveau des propriétés supraconductrices.

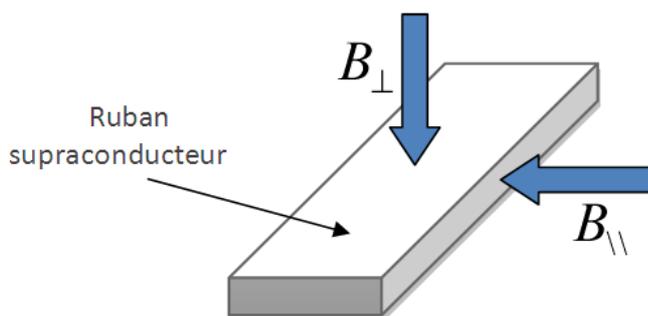


Figure I.5: Induction magnétique perpendiculaire et parallèle au ruban supraconducteur (respectivement notées B_{\perp} et B_{\parallel}).

Avant d'entamer la description de la structure des composés YBCO (YBa₂Cu₃O_y et/ou LaBaCaCu₃O_y, LaBa₂Cu₃O_y), il est essentiel d'évoquer une description brève de la structure pérovskite idéale tout en évoquant les distorsions qui mènent à la déformation d'une maille pérovskite pour comprendre les transitions structurales chez les pérovskites complexes dérivés dont les composés YBCO en font parties.

I.3.2- La structure pérovskite idéale

Les composés oxydes dont la structure est une pérovskite présentent une association d'un nombre important d'oxydes binaires pour se présenter conventionnellement en ABO₃. En d'autres termes, sa maille contient une seule molécule ABO₃ ou A présente le cation de grand rayon et une coordination de 12 alors que B exprime le cation à rayon plus faible et de coordination 6. La pérovskite dite : idéale (rarement rencontrée) est décrite étant une structure de symétrie cubique avec un groupe d'espace Pm3m [6].

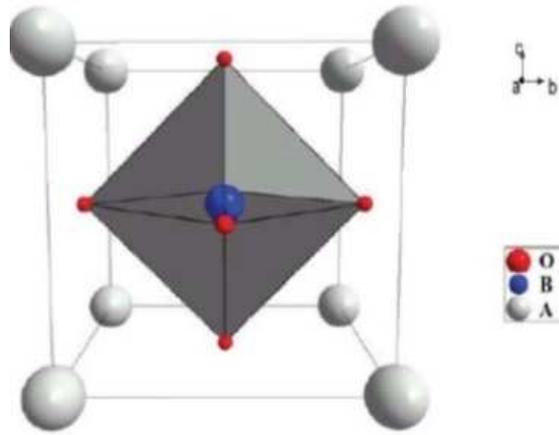


Figure I.6 : Structure pérovskite simple à symétrie cubique dont A est l'origine

Comme le montre si bien la figure I.6, les cations A occupent les sommets du cube, les cations B occupent le centre du volume alors que les ions d'oxygènes occupent le centre des faces. Une autre représentation est donnée en changeant l'origine A en B suite à une translation selon le $T = \frac{1}{2}(a + b + c)$ comme le montre la figure suivante :

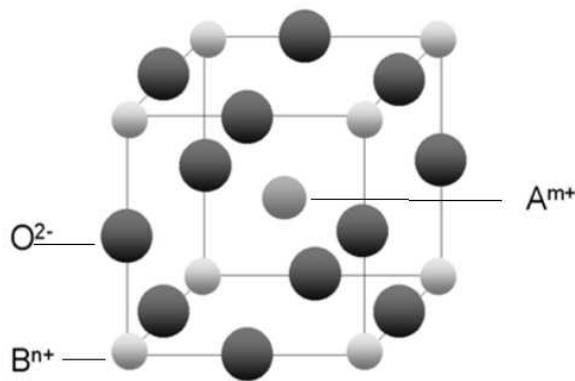


Figure I.7 : Structure pérovskite simple à symétrie cubique dont B est l'origine

Toutefois, il faut signaler que les sites A et B peuvent être occupés par un ou deux types d'atomes, c'est selon cette occupation qu'une classification est réalisée. Si les sites A et B sont occupés par un seul type d'atomes, la pérovskite est dite simple (PbTiO_3 , BaMnO_3 , KNbO_3 ... etc), par contre, s'ils sont occupés par deux types d'atomes, la pérovskite est dite complexes [7] comme par exemple : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$, $\text{LaBCaCu}_3\text{O}_y$...etc. Généralement, la structure pérovskite présente des formes distordues dont laquelle la symétrie est abaissée. Cet abaissement est causé par la rotation des octaèdres BO_6 .

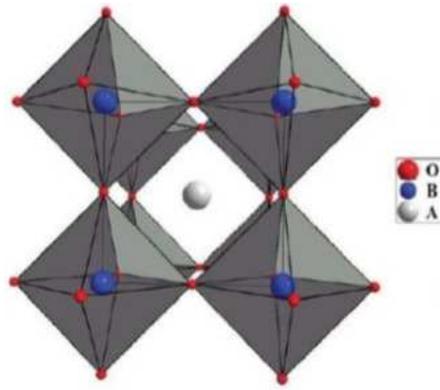


Figure I.8 : Octaèdres BO₆ dans une structure pérovskite idéale

La polarité des phases appartient à des systèmes dont la symétrie est abaissée, c'est pourquoi la pérovskite idéale n'est pas polaire (symétrie cubique Pm3m). Les mailles des phases polaires, présentent des déformations plus ou moins légères et variées, de type quadratique, orthorhombique et rhomboédrique. Ces déformations sont dues au tassement des octaèdres d'oxygène, par conséquent le décentrage de l'occupant du site B se produisant sur certaines directions privilégiées. L'entassement des octaèdres d'oxygène se manifeste lorsque la taille des ions A ne peuvent assurer le remplissage de l'espace libre correspondant au site cube-octaédrique, cela est sans inconvénient (tassement), favorise le caractère covalent des liaisons B-O au détriment du caractère ionique [8].

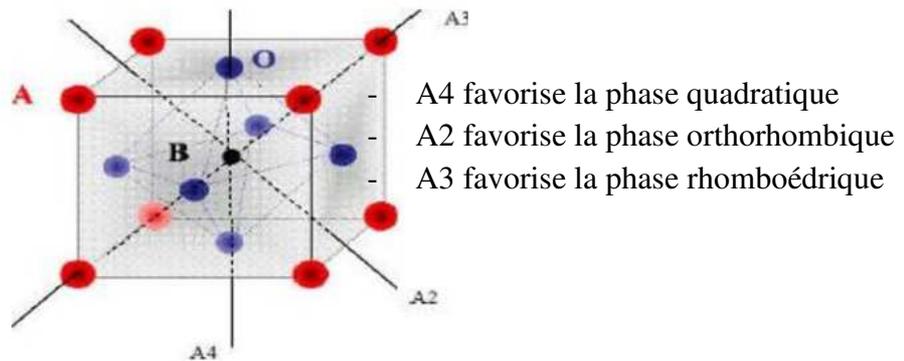


Figure I.9: Déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Au niveau de la stabilité de la structure pérovskite, elle dépend essentiellement de deux facteurs, le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons Cation-Anion mis en jeu :

d- Facteur de tolérance t : Ce facteur, dénommé aussi le facteur de tolérance de Goldschmidt, permet de connaître les différents types des pérovskites dérivées de la pérovskite idéale tout en tenant compte de la taille des ions [9]. La stabilité de la structure pérovskite idéale est satisfaite lorsque :

$$0,75 \leq t \leq 1 \text{ avec : } t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Lorsque le facteur $t=1$, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique, cela explique la présence d'une seule molécule ABO_3 par maille (pérovskite idéale), hors de nombreuses structures pérovskites présentent des symétries moins élevées, ce qui impose à la structure une maille multiple de la maille cubique.

L'abaissement de symétrie est accompagné par des transitions structurales. Les ions, qui ont comme modèle des sphères dures, les rayons des ions qui ont comme modèle des sphères ioniques, n'arrivent pas à tenir compte de tous les facteurs influents comme la distorsion déjà évoquée, la présence des lacunes et le caractère des liaisons (covalent, métallique) au sein de la structure. La structure pérovskite peut accueillir un grand nombre d'éléments sur les sites A et B ou A étant des alcalino-terreux ou métaux de transition et B étant des métaux de transition ou des terres rares [10].

e- L'ionicité : L'ionicité des liaisons cation-anion est quantifiée selon l'échelle de Pauling en tenant compte des différences d'électronégativité [11].

$$\Delta E = (XA-O) + (XB-O) / 2 \quad (2)$$

$(XA-O)$, $(XB-O)$: sont les différences d'électronégativité entre A et O, B et O, respectivement.

I.3.3- Différents types de structures pérovskites

a- Pérovskite quadratique

L'oxyde ternaire $BaTiO_3$ est le composé à structure pérovskite le plus connu dans cette catégorie. La distorsion au sein de la structure est rencontrée au niveau des octaèdres TiO_6 . Cette distorsion est constatée par les liaisons Ti-O, dont une est à $1,86\text{\AA}$, quatre à 2\AA et une à $2,17\text{\AA}$. Quant à l'ion du baryum, quatre liaisons Ba-O sont à $2,80\text{\AA}$, quatre à $2,83\text{\AA}$ et enfin quatre à $2,88\text{\AA}$ [12].

b)- Pérovskite Rhomboédrique

Lorsque la maille cubique présente une déformation où la maille unitaire ne connaît aucun élargissement, la pérovskite présente une symétrie rhomboédrique et la maille peut être indexée à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires avec les angles $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$ et les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$.

c)- Pérovskite Orthorhombique

La plus représentative des pérovskites orthorhombiques, est la pérovskite distordue $GdFeO_3$. Les paramètres de la maille de cette dernière sont : $a = 5.346\text{\AA}$, $b = 5.616\text{\AA}$ et $c = 7.666\text{\AA}$ du groupe d'espace Pbnm. Au sein de cette structure, les octaèdres FeO_3 sont distordus et inclinés [13], alors que le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

d)- Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO₃, BiScO₃) monocliniques ou (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, ...etc) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de ces cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de type GdFeO₃ ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

I.3.4- Diagramme de phase du composé YBa₂Cu₃O_{7-ε}

Le diagramme pseudo-binaire plus couramment utilisé pour l'étude d'YBa₂Cu₃O_{7-ε} correspond à une coupe de ce diagramme ternaire [14] suivant l'axe YBa₂Cu₃O_{7-ε} / Y₂BaCuO₅. Ce diagramme permet de constater que le composé YBa₂Cu₃O_{7-ε} présente une fusion incongruente à 1015°C sous air. La réaction de cette fusion s'exprime comme suit :



La phase Y₂BaCuO₅ connaît aussi la même décomposition de façon incongruente mais à 1270°C :

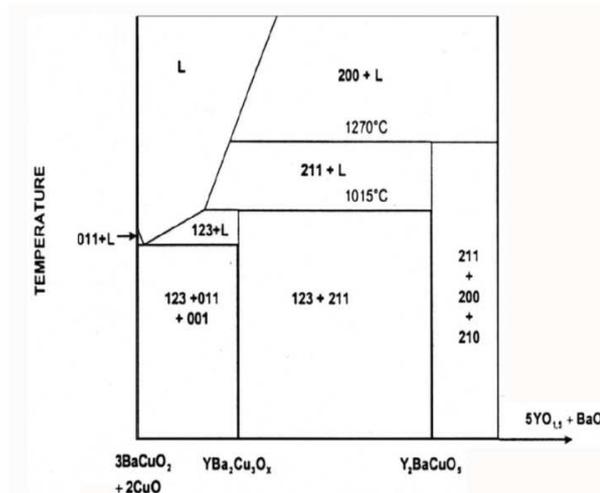
$$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Liquide (Ba, Cu)}$$


Figure I.10 : Diagramme de phase pseudo-binaire du composé Yba₂Cu₃O_{7-ε} sous air d'après Aselage *et al.* [14].

La cristallisation de la phase d'YBa₂Cu₃O_{7-ε} s'exprime par l'inverse de la réaction YBa₂Cu₃O_{7-ε} + Y₂BaCuO₅ + Liquide (Ba, Cu), elle se réalise à partir du mélange liquide riche en baryum et en cuivre et des particules d'Y₂BaCuO₅. Cette réaction a souvent été qualifiée comme une réaction péritectique.

St-John [15] a rapporté que lorsque la réaction est péritectique, la croissance du composé qui se cristallise doit s'effectuer à partir d'un composé solide présent dans le liquide. Cela conduit à conclure que pour le système d'YBa₂Cu₃O_{7-ε}/ Y₂BaCuO₅, le composé YBa₂Cu₃O_{7-ε} devrait se cristalliser sur les particules de Y₂BaCuO₅, alors que Rodriguez *et al* [16], Chen *et al* [17] ont montré que ce n'est pas le cas. Ils ont rapporté que la phase YBa₂Cu₃O_{7-ε} nucléé dans le liquide et non pas à l'interface Y₂BaCuO₅ liquide.

Des études sur la cristallogenèse du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont montré une anisotropie marquée de la cinétique de croissance entre les plans (a,b) et la direction c de la structure : la vitesse de cristallisation est plus rapide dans les plans (a,b) que suivant la direction c.

I.3.5- Structure pérovskites dérivés d'YBCO

Les composés YBCO sont des composés pérovskites dites complexes ou dérivés de la structure ABO_3 idéale. Ce sont des composés qui ont connu beaucoup d'études et de publications, L'appellation la plus connue est celle de 'Cuprate' car ils contiennent tous du cuivre et de l'oxygène qui s'alternent au sein de la structure pour former des plans CuO_2 [18], Ces derniers sont les responsables de la conductance et qui se trouvent entre plans appelés réservoirs. La nature de ces derniers est isolante et ils permettent l'effectuation des dopages (en électrons ou en trous) pour pouvoir contrôler la concentration des porteurs de charge dans les plans CuO_2 .

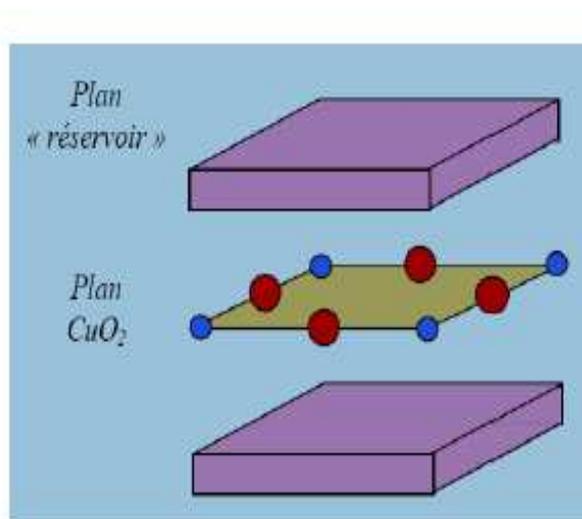


Figure I.11: Représentation des plans CuO_2 et les plans 'Réservoirs'

I.3.6- Les composés substitués

a- Y par les lanthanides

Pour bien comprendre le phénomène de la supraconductivité du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, des substitutions ont été effectuées sur différents sites (cationique ; en majorité, et anionique). Le lanthane est le premier élément de la troisième série de transitions ; les 14 éléments suivants, (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ont entre 2 et 14 électrons dans les orbitales 4f dont l'état d'oxydation 3+ est le plus stable. Le Ce, Pr et Th ont également 4+ alors que l'Eu, Sm et Yb peuvent être divalents. Sur le site yttrium, il peut y avoir des remplacements avec toutes proportions par toutes les terres rares à l'exception du cérium (Ce) et du terbium (Tb) qui sont assez spontanément tétravalents dans les oxydes (CeO_2 , Tb_4O_7) alors que lutécium (Lu) ne peut remplacer totalement l'yttrium, probablement

à cause de sa petite taille, mais il peut être incorporé avec la substitution simultanée d'une petite quantité de Sr sur le site Ba.

Pour les composés $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (La123), la préparation d'une phase unique suscite beaucoup d'intérêts ; une température critique de 100K est prédite par Tallon *et al* [19] sur la base de l'observation selon laquelle la température critique augmente avec la taille des lanthanides dans les composés RE123 (RE : terres rares).

Il est rapporté que La123 ne peut pas être purifié (obtenu pure) sous air [20], par conséquent l'obtention de La123 monophasé sous air ou sous oxygène n'est pas possible et qu'un mélange dont la composition est : $(\text{La}_{(1+x)}\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{BaCuO}_2)$ est obtenu. Certains auteurs suggèrent que ce mélange solide est une étape intermédiaire et qu'avec les temps de réaction suffisamment longs, la quantité de BaCuO_2 diminuera et la phase pure $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ se formera. Plus récemment, il a été rapporté que ni les temps de réaction prolongés ni les matériaux de départ alternatifs ne donnent La123 (orthorhombique) et que dans des conditions moins oxydantes, comme le chauffage sous azote ou argon, le composé peut être obtenu en phase pure.

b-Ba Par le Strontium

Le strontium est le substituant divalent le plus couramment étudié et hors la substitution partielle de terres rares cériques (La, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd), le seul résultat fiable concerne la substitution par le strontium $\text{YBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. ce dernier semble faire chuter la température critique [21]. Hors les substitutions cationiques déjà cité d'une manière générale, les substitutions anioniques sur le site oxygène n'ont pas connu beaucoup d'études. L'effet de cette substitution dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a été étudié par Shpanchenko *et al* [22] en préparant deux poudres : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (orthorhombique, supraconducteur) et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,11}$ (tétragonal, non supraconducteur). Avec l'ajout d'une quantité minimale de XeF_2 , il s'est avéré que la substitution par le fluor fait diminuer le volume supraconducteur tout en n'affectant la température critique [15].

I.4- Les composés supraconducteurs $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$

Ce composé dérive de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (composé parent), il suffit de remplacer l'atome d'yttrium par celui de lanthane. Sa formulation est une d'intermédiaire qui s'attribue selon la valeur y qui se trouve entre 6 et 7 ($\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+\epsilon}$). Le déficit en oxygène est causé par les conditions opératoires pour la mise en œuvre de ce matériau, sa croissance s'accompagne avec une transition de phase de l'orthorhombique au quadratique (variation au niveau des paramètres de la maille) et aussi la variation de la température critique T_c [23]. Les deux structures du composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ pour $y=7$ et $y=6$ sont représentées sur la figure I.12. La structure est quadratique pour le composé déficient en oxygène ($y=6$) et orthorhombique a $y=7$. La transition de phase est assurée par un recuit sous atmosphère oxygénée.

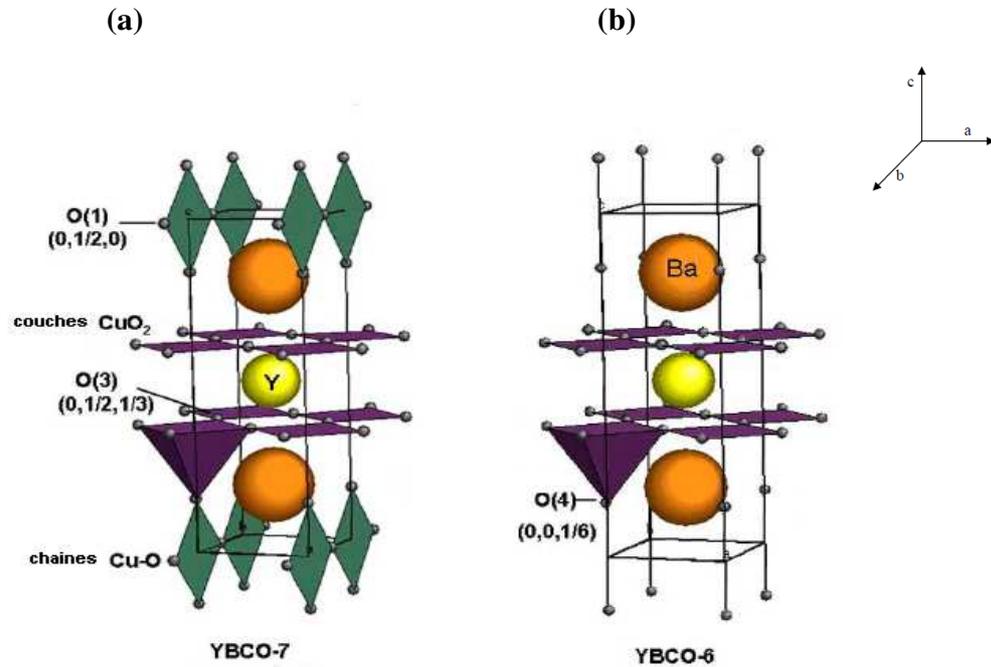


Figure I.12 : Structures cristallines. (a) : $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et (b) : $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [21]

La structure du composé et $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ est quadratique du groupe d'espace $P4/mmm$. Lorsque de l'oxygène est ajouté pour passer à O :7 une transition quadratique-orthorhombique se produit et la structure devient du groupe spatial $Pmmm$. Cette transition est due à la formation des chaînes qui différencient les deux axes du plan de base carré et en fait un rectangle. La transition de phase quadratique-orthorhombique se traduit par une variation des paramètres de maille : les paramètres a et c diminuent alors que b augmente. Cette variation génère des contraintes, essentiellement dans les plans (a,b) [24], par conséquent une relaxation se produit par l'apparition de deux familles de macles suivant les directions [110] et [1-10], générant des domaines maclés observables micro-structuralement [25].

Pour le composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$, c'est le même principe, du fait que pour l'obtenir il suffit de remplacer l'atome de l'yttrium par celui de La et un atome de Ba par un atome de Ca. Toutefois, il faut signaler que la différence entre les deux structures (La1113 et Y123) ne réside pas seulement dans le type du système cristallin et les remplacements des atomes Y par La et un Ba par Ca, mais aussi ; d'une part, sur la prise de l'yttrium en sandwich entre les plans Ba-Cu pauvres en oxygène dans la structure pérovskite YBCO alors que la position $(1/2, 1/2, 1/2)$ est partagée entre le lanthane et le calcium dans $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$. D'autre part, l'oxygène O(1) dans la position $(0, 1/2, 0)$ des chaînes Cu-O dans YBCO est entièrement occupé tandis qu'il l'est partiellement dans la structure La1113 (presque La moitié) [26].

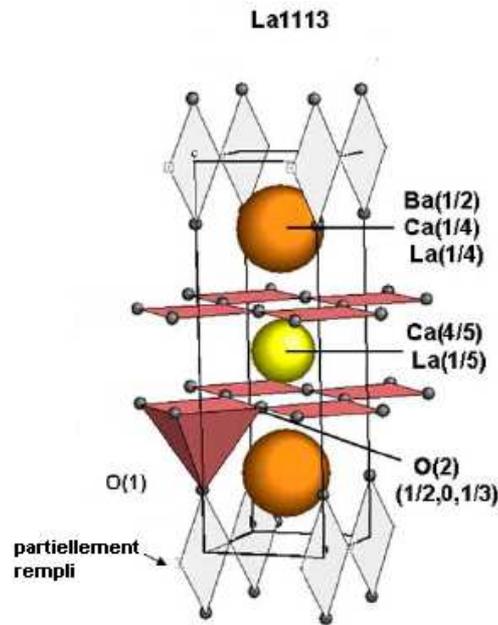


Figure I.13 : Structure cristalline de $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$

I.5- Les composés BSCCO

I.5.1- Description structurale

Les composés supraconducteurs à base de Bismuth se présentent sous la formulation $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$. Les plus étudiés sont : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212) et le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223) qui présentent une symétrie orthorhombique. La structure cristallographique de la série $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ est caractérisée par la présence d'un inter-croisement de quadruple de feuillets de type NaCl, SrO/BiO/BiO/SrO avec un feuillet CuO de type pérovskite pour le composé Bi2201.

Les paramètres de la maille élémentaire de la phase Bi2201 sont : $a=5,414\text{\AA}$, $b=5,418\text{\AA}$ et $c=30,89\text{\AA}$ [27], la structure est représentée étant une simple couche pérovskite d'octaèdre CuO_6 , alors que la phase Bi2223 présente un plan carré CuO_4 encadré par deux plans calcium et deux couches parmi des CuO_5 dont les paramètres de maille élémentaire sont : $a=5.411(3)\text{\AA}$, $b=5.409(1)\text{\AA}$ et $c=37.082(1)\text{\AA}$ [28]. Malgré certaines contraintes rencontrés au cours de son obtention, la phase Bi2223 présente de nombreux avantages par rapport aux autres supraconducteurs à haute température critique, du point de vu toxicité. Les éléments constitutifs sont non nocifs comme ceux du mercure et du thallium. Elle présente une inertie par rapport aux agents corrosifs, comme l'eau et le dioxyde de carbone et sa température critique T_c est égale à 115K [29], qui est largement au-dessus de la température critique de l'azote liquide.

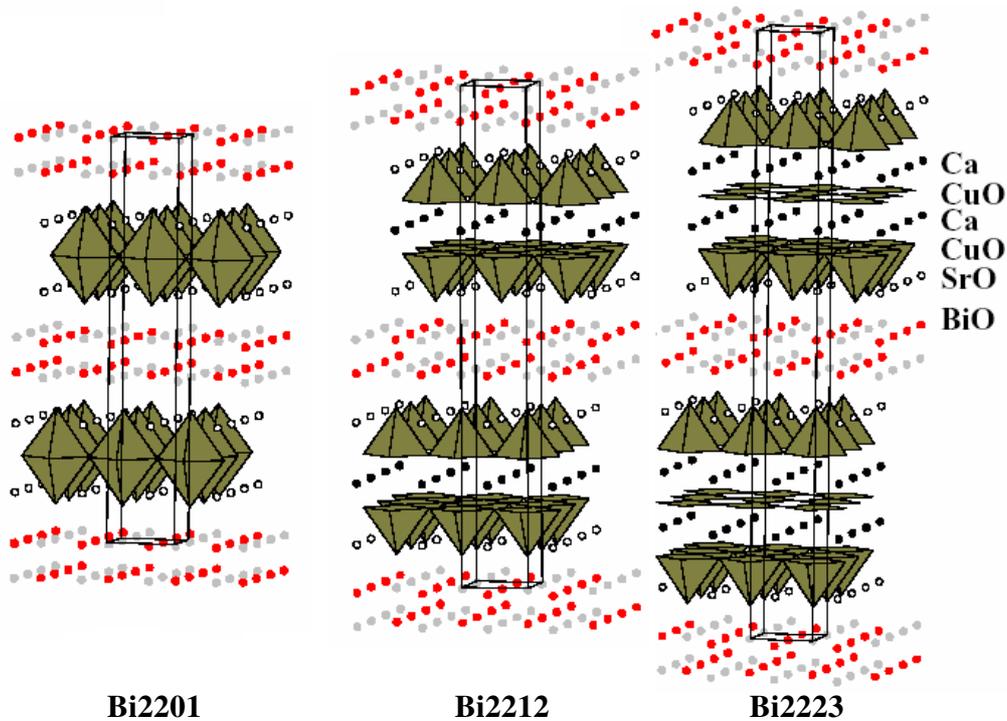


Figure I.14 : Structure cristallographique de la maille élémentaire. Bi2201, Bi2212 et Bi2223

Au niveau de la texture et pour d'éventuelles améliorations, plusieurs méthodes et techniques de synthèse ont été utilisées afin d'optimiser la présence de la phase Bi2212 en Bi2223. Kusano *et al* [30] a rapporté que l'incorporation du plomb dans la structure Bi2223 améliore la vitesse de formation de Bi2223 ; qui se crée à partir de la phase Bi2212 et de phases secondaires telles que Ca_2PbO_4 et CuO. Jérémie *et al* [31] dans son étude sur la formation de Bi, Pb2212 et Bi 2223 dans le système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O a rapporté que l'amélioration de la vitesse de formation de Bi2223 à partir de Bi2212 et Bi, Pb2212 dépend de l'excès de plomb (allant de 0.20 jusqu'à 0.40). Notons aussi que selon Chen *et al* [32] l'excès de cuivre favorise la formation de phases secondaires. Tirumala *et al* [33] a rapporté que si l'excès en cuivre ne dépasse pas 0.15, les propriétés du transport ne seront affectées.

En définitif, La formation de Bi2223 à partir de Bi2212 et les phases secondaires est due à la fusion sous air de Ca_2PbO_4 ($T_f = 822^\circ\text{C}$) qui entraîne la fusion partielle des phases secondaires. Cette fusion permet une bonne dissolution des phases et facilite ainsi la diffusion du cuivre et du calcium vers la phase de Bi qui engendre la croissance de Bi2223. De ce fait, l'utilisation d'une poudre précurseur de Bi2212 et de phases secondaires est nécessaire afin d'augmenter la vitesse de formation de la phase Bi2223 et d'aller vers une formation complète.

Toutefois, il est à signaler que parmi les difficultés rencontrées durant l'obtention de ce composé, la distribution difficile et exacte du Sr et Ca qui sont très voisins par leurs propriétés ainsi que la stabilité des couches Cu-O_x qui ne peut être assurée que par des atomes Y^{3+} ou Sr^{2+} dont les rayons ionique sont proches de 1.0\AA , alors que le pentage entre les couches Cu-O_x et Bi(Tl)-O_x requiert des ions gros Sr^{2+} 1.15\AA ou Ba^{2+} 1.35\AA .

I.5.2- Diagramme de phase des composés BSCCO

Pour l'obtention du composé Bi2223, la gamme de température couramment utilisée va de 830 à 880°C [34]. La quantité de phase liquide dépend directement de la température de frittage. Le diagramme de phase de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, montre clairement que la zone de formation de la phase Bi2223 est très étroite et sa stabilité est limitée, ce qui explique l'obtention des composés multi-phasés.

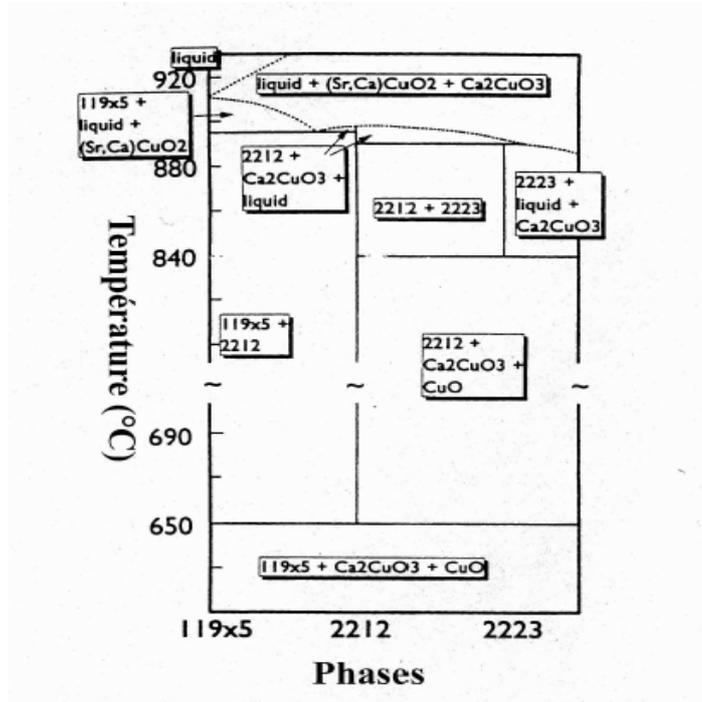


Figure I.15 : Diagramme de phase des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$.

L'élaboration du composé Bi2223 rencontre des difficultés au niveau de la croissance. Contrairement aux composés Bi2212 et Bi2202, qui peuvent être directement obtenus en utilisant la méthode conventionnelle, le composé Bi2223 est assez difficile à préparer avec une pureté acceptable [35, 36]. La formation de la phase a été bien débattue au niveau de ses mécanismes et il a été proposé ce qui suit [37] :

- 1- Une transformation de phase directe de Bi2212 en Bi2223 par l'insertion de Ca supplémentaire et des couches de Cu-O dans la structure.
- 2- Une réaction de dismutation
- 3- Une nucléation et une croissance à partir d'une phase liquide.

Par conséquent, même la sélection d'une composition nominale pour une synthèse à l'état solide Bi2223 n'est pas évidente. En outre, la plage de stabilité thermique du matériau Bi2223 est beaucoup plus petite comparée à celle de Bi2201 et Bi2212. Selon B. Liang *et al* [34], le composé Bi2223 n'est stable que dans une plage de température étroite d'environ 50°C juste en dessous de la ligne de fusion incongruente. En

comparaison, le composé Bi2212 est stable dans une large gamme de température entre 650 et 895°C [34]. Ajoutant à tout cela, le taux de formation lent connu pour la phase Bi2223 rend cette tâche encore plus ardue [38] et qu'il faut tenir compte de la tendance d'un comportement vitreux dont le système contenant quatre à cinq composants (Bi₂O₃ (PbO) -SrO-CaO-CuO) complique fortement les investigations d'équilibre de phase.

Les phases secondaires (généralement, l'oxyde de calcium et de strontium) cohabitent avec la phase Bi2223 doivent être réduites au minimum ainsi que leur taille de grains. Ces phases sont considérées comme néfastes pour les propriétés supraconductrices et leurs présences sont considérées comme un des facteurs défavorables pour le passage du courant [39,40]. Afin d'optimiser au maximum la formation de Bi2223, il est nécessaire de déterminer une gamme de température et une durée de synthèse minimum.

I.6- Modèle Théorique des Composés SHTc

Les matériaux supraconducteurs à haute température critique (SHTc) et ceux à basse température critique (SBTc) se rejoignent en un point, ils peuvent effectuer une rupture avec les forces de répulsion coulombienne pour former les paires de Cooper ; qui, peuvent agir étant une seule onde au-delà de la température critique T_c. Dans les SBTc, les paires formés ont un moment orbital nul, ils sont en symétrie "S" et c'est l'interaction électron-phonon qui est responsable de ce couplage. Par contre, dans les SHTc, les paires sont en symétrie 'd' (récemment découvert) et l'interaction électron-phonon responsable des formations de paires en SBTc est devenue sujet d'étude pour expliquer cette attitude de couplage chez les SHTc. Le problème qui se pose est au niveau des corrélations, qui ne sont pas modérés comme dans le concept du liquide Fermi.

La découverte des SHTc avec une température critique dépassant largement la valeur de 30K de la théorie BCS ; qui a comme équation de calcul pour la température critique, l'équation :

$$T_c = 2\theta_D \exp\left(-\frac{1}{nV}\right) \quad (3)$$

θ_D : Température de Debye des photons,

n : Densité d'électrons

V : Intensité du couplage électrons-phonons

On retrouve dans cette théorie les équations de London (donc effet Meissner) et ceux de Ginsburg-Landau, elle est mise en doute suite a cette découverte. Pour les SHTc, le gap Δ n'est autre que la différence d'énergie entre l'état normal et l'état supraconducteur et relit la longueur de cohérence ξ_0 [$\xi_0 = \hbar v_f / \pi \Delta(0)$] et la température critique T_c donné par la relation $2\Delta(0)/k_B T_c = 3,5$ est largement dépassée car les valeurs trouvées expérimentalement sont entre 6 et 8 et vont vers un couplage fort

V. Certain ont avancé que cela s'explique par le fait que ça se passe dans un concept de forte interaction électron-réseau et vibration excessivement anharmonique du réseau qui font que les phonons sont acteurs plus. Toutefois il faut dire que ce problème n'est pas résolu et les théoriciens ne sont pas tous d'accord ce cas est expliquée par certains par le fait que les phonons n'ont aucun rôle pour la formation des paires, ces derniers (phonons) sont considérés comme acteurs.

On se limite à ce seuil, vu que les modèles théoriques n'est pas le sujet de cette thèse mais toujours utiles à savoir qu'il y a toujours débat pour expliquer le phénomène de la supraconductivité à haute température critique [40].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Kamerlingh Onnes, leiden comm.(1911)120b, 124C
- [2] : Julien Leclerc, Thèse de doctorat, l'Université de Lorraine, 2013
- [3] : Philippe Mangin et Rémi Kahn, Matériaux supraconducteurs, structure et propriétés physico chimiques, EDP Sciences, grenoble (2018)
- [4] : K. van der Beek, Thèse de Doctorat, Université de Leiden , (1992)
- [5] : Hicham Allag, Thèse de l'Université de Grenoble (2006)
- [6]: Mahmoud Lebid, Thèse science, Université Mohamed Khi der Biskra, (2016)
- [7]: Mhamdioua Nabil, Thèse de doctorat en science, université de Jijel (2013)
- [8]: K. Kammer Hansen, E.M.Skou, H.Christensen and T.Turekz, J.Catal, 199(2001).132
- [9]: M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [10]: *K-S, Xing Cui H, Kim SD, Kang S-K, Catal Today. ;47(1):155–60(1999).*
- [11]: L. Pouling, Cornell University Press, New-York, U.S.A. (1967).
- [12]: Sakri Adel, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2015)
- [13]: Malika Diafi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra(2013)
- [14]: T.L. Aselage, K.D. Keefer. (1988) J. Mater. Res. 3,1279.
- [15]: St John D.H. Acta Metall. Mater. 38, 631 (1990)
- [16]: Rodriguez M.A., Chen B.J., Snyder R.L.)Physica C. 195, 185 (1992)
- [17]: Chen B.J., Rodriguez M.A., Misture S.T., Snyder R.L. Physica C 198, 118 (1992)
- [18]: A bderrazek Amira, Thèse de doctorat, université de jijel, 2002
- [19]: L. Tallon, N.E. Flower. Physica C 204 (1994) 237
- [20]: J.M.S, Skakle, Materials science and Engineering, R23, 1-40(1998)
- [21]: G. Collin et S. Megtert, Les nouveaux supraconducteurs (1989)
- [22]: R. V. Shpanchenko, M. G. Rozova, A. M. Abakumov, E. I. Ardashnikova, M. L. Kovba, S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, Physica C 280 (1997) 272.
- [23]: Shi, D, Physica C. 156, 359-362 (1988)
- [24]: Smith J.F., Wohlleben D. (1988) Z. Phys. B 72, 323.
- [25]: R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Karajewski, W.F. Peck Jr, L.W. Rupp Jr, Physica C. 165(1990) 419-433
- [26]: Luis De Los Santos V, Angel Bustamante D, J.C. Gonzalez, Juan Feijoo L, Ana Osorio A, Thanos Mitrelias, Yutaka Majima, Crispin H.W. Barnes, The Open Superconductors Journal. 2 (2010) 19-27
- [27]: Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) Springer Materials

- [28]: Vladimir. Fedor. Shamrai, A. B. Mikhailova, Alexander V. Mitin, Crystallography Reports 54(4), 584-590 (2009)
- [29]: N. Miura, F. Sakata, Y. Shimizu, Y. Deshimaru, N. Yamazoe, Physica C, 235-240, Part 1, 479-480(1994)
- [30]: Y. Kusano, T. Nanba, J. Takada, Y. Ikeda, M. Takano, Physica C, 235–240, Part 1, 477-478(1994)
- [31]: Jérémie, Andréa, Alami-Yadri, K., Grivel, Jean-Claude, Flukiger, René-Louis, Superconductor Science and Technology 6, 730-735(1993)
- [32]: Y.L. Chen, R. Stevens, J.Am.Ceram.Soc.75, 1142(1992)
- [33]: S.P. Tirumala, D.F. Lee, D.M. Kroeger, K. Salama, Supercond.Sci.Technol. 11, 496(1998)
- [34]: P. Majewski, Materials, J. Mater. Res.15, 854–870(2000).
- [35]: B. Liang, A. Maljuk, C.T. Lin, Phys. C 361, 156–164(2001)
- [36]: G.D. Gu, K. Takamuku, N. Koshizuka, S. Tanaka, J. Cryst. Growth, 130, 325–329(1993)
- [37]: J.C. Grivel, R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol., 11, 288–298(1998)
- [38]: B. Liang, C.T. Lin, P. Shang, Yang, G. Phys. C, 383, 75–88(2002)
- [39]: Abdelmalek Saoudeh, Thèse de doctorat, Université Mohammed Seddik Ban Yahia-Jijel, Algérie (2016)
- [40] : Aicha Harat, Thèse de Doctorat, Université Badji mokhtar Annaba

LISTE DES FIGURES

Figure	page
Figure I.1 : Copie du cahier d'expérimentation d'Heike Kamerlingh Onnes. Sur la page de droite nous pouvons lire « Kwiknagenoeg nul », ce qui signifie « Mercure pratiquement zéro ». Il parlait bien entendu de sa résistivité électrique. Source : Musée Boerhaave, Pays-Bas.	5
Figure I.2 : Courbe de résistance du mercure	6
Figure I.3: Aimantation d'un supraconducteur type I	7
Figure I.4: Aimantation d'un supraconducteur type II	7
Figure I.5: Induction magnétique perpendiculaire et parallèles au ruban supraconducteur (respectivement notées B_{\perp} et B_{\parallel})	8
Figure I.6. Structure pérovskite simple a symétrie cubique dont A est l'origine	9
Figure I.7 : Structure pérovskite simple a symétrie cubique dont B est l'origine	9
Figure I.8 : Représentation des octaèdres BO ₆ dans une structure pérovskite idéale	10
Figure I.9 : Déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	10
Figure I.10: Diagramme de phase pseudo-binaire du composé YBa ₂ Cu ₃ O _{7-ϵ} sous air d'après Aselage <i>et al</i>	12
Figure I.11 : Représentation des plans CuO ₂ et les plans 'Réservoirs'	13
Figure I.12: Structures cristallines. (a) : LaBa ₂ Cu ₃ O ₇ , (b) : LaBaCu ₃ O ₆	15
Figure I.13: Structure cristalline de LaBaCaCu ₃ O _y	16
Figure I.14 : Structure cristallographique de la maille élémentaire. (a) : Bi2201,(b) :Bi-2212 et (c) : Bi-2223	17
Figure I.15 : Diagramme de phase des composés Bi ₂ Sr ₂ Ca _(n-1) Cu _n O _{2n+4+δ} .	18

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau [I.1] : Températures critiques T_c de quelques métaux et alliages	6

EQUATIONS MATHEMATIQUES

Formule	Equation	Indice	Page
Facteur de tolérance t	$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$	(1)	10
Ionicité	$\Delta E = (XA - O) + (XB - O) / 2$	(2)	11
Calcul de la température critique	$T_c = 2\theta_D \exp\left(-\frac{1}{nV}\right)$	(3)	19

II.1- Présentation du chapitre

Ce chapitre contient deux volets. Le premier volet consiste à la présentation d'une synthèse bibliographique visant les méthodes et les techniques d'élaboration les plus répandues pour la préparation des composés innovateurs dont les composés supraconducteurs en font partie. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à celles qui sont fréquemment utilisées comme voie d'accès aux composés supraconducteurs YBCO massive et/ou couche mince ainsi que leurs composés parents. Le second volet est consacré aux méthodes de caractérisations utilisées le long de ce travail.

II.2- Méthodes de synthèse

II.2.1- Méthode de la réaction solide-solide

Cette méthode est communément appelée : la méthode conventionnelle (nous utiliserons cette appellation tout au long de ce manuscrit). Elle est utilisée pour la préparation des céramiques supraconductrices dont son principe est la diffusion des ions au sein des phases solides initiales et à travers des interfaces nouvellement produites. La diffusion dépend, non seulement de la mobilité des cations et de leurs rayons, mais aussi de la mobilité de l'oxygène, en simple elle est la diffusion des espèces actives présents [1].

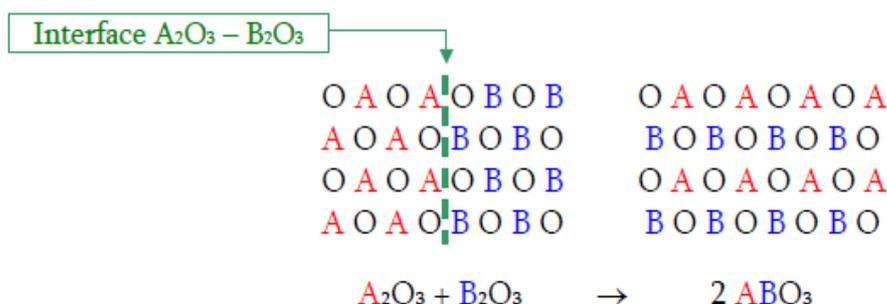


Figure II.1 : Model représentant la diffusion des espèces actives

Aussi simple qu'elle soit, l'utilisation de cette méthode exige la prise en compte de certaines conditions pour l'obtention du composé ciblé, on peut citer :

- Le suivi de l'évolution de la température (Cycles de calcination et de frittage).
- Assurer aux échantillons l'atmosphère adéquate des traitements (sous air ou sous atmosphère contrôlée).
- Connaître exactement les températures des traitements thermiques.

Le broyage ; suivi par le pastillage, est une opération mécanique importante. Il intervient afin d'épauler la diffusion des éléments en question. Malgré les températures élevées des traitements thermiques, la diffusion est souvent limitée à la surface des éléments diffusés, par conséquent, ces derniers ne

parviennent pas à atteindre le cœur des grains, d'où, la nécessité du broyage. Cet épaulement se concrétise par la réduction de la taille des grains et l'augmentation de la surface de contact.

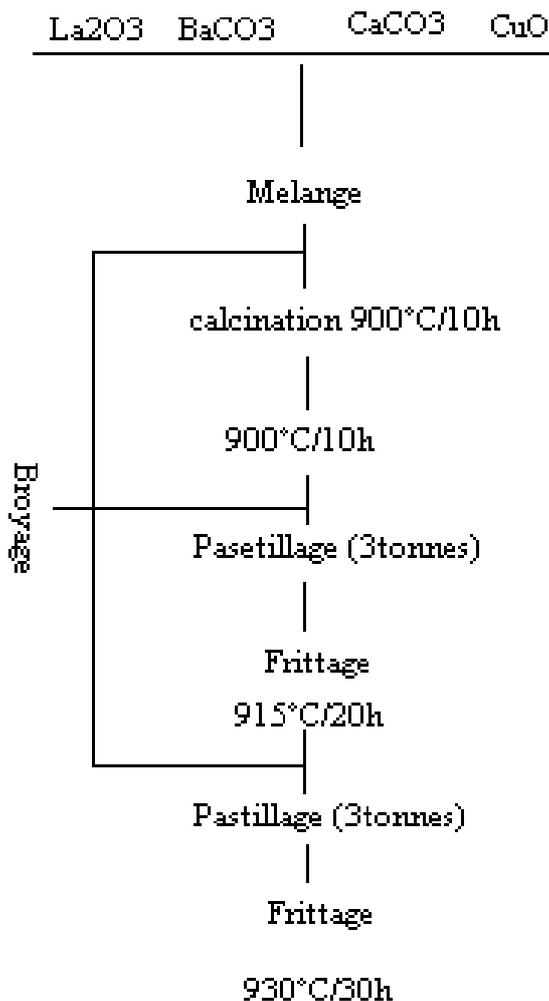


Figure II.2 : Etapes d'élaboration du composé LaBaCaCu₃O_y par la voie conventionnelle

II.2.2- Processus de fusion partielle

Cette technique est utilisée pour l'obtention des composés YBCO couche mince. Les composés obtenus via ce procédé présentent une texture bi-axiale, avec une microstructure dense et lisse. Les étapes suivies pour l'obtention des films YBCO peuvent être présentées comme suit :

En un premier temps, les composés de départ, qui sont les acétates d'yttrium (C₆H₉O₆)Y, de baryum (C₄H₆O₄)Ba et de cuivre(C₄H₆O₄)Cu, sont dissouts dans de l'acide propanoïque (C₃H₆O₂) avec les stœchiométries adéquates. En second lieu, une quantité du polymère thermoplastique : Poly(butyracétate de vinyle (C₈H₁₄O₂)_n) est incorporé dans la solution du précurseur (préparé durant la première étape). L'ensemble est soumis à une agitation magnétique pendant plusieurs heures. Le mélange obtenu a un aspect gel-humide. Ce dernier est séché dans une atmosphère en Argon suivie par une décomposition chimique à 500°C avec une rampe de 0.5°/min dans un mélange de gaz Ar/O₂ pour la réalisation de la matrice amorpho-nanocristal des oxydes d'Y, Ba et Cu. Enfin, après la pyrolyse, le produit est partiellement fondu à haute

température au-dessus de 810 °C durant plusieurs minutes sous l'atmosphère (Ar/O₂) suivie par la croissance des cristaux et oxygénation [2].

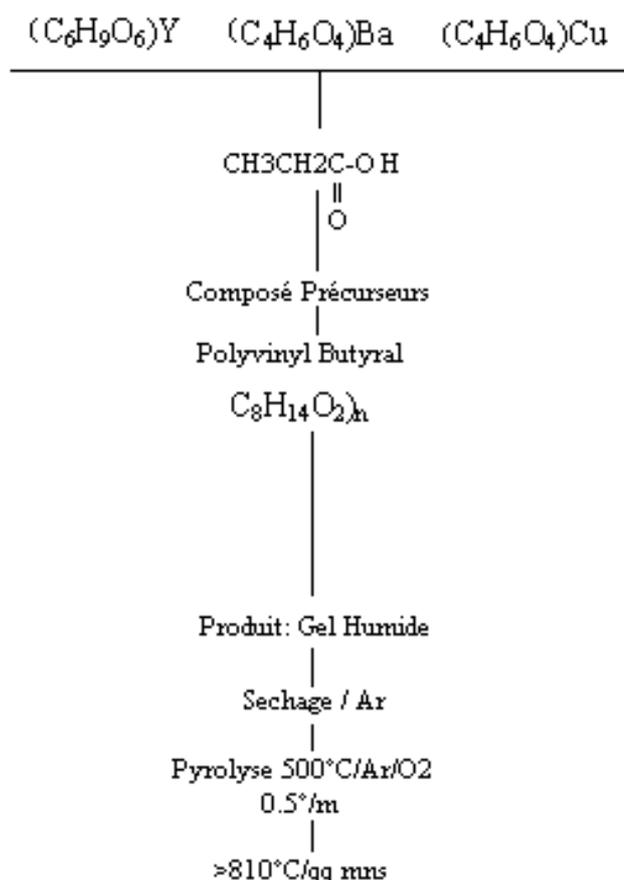


Figure II.3 : Synthèse des composés supraconducteurs (couche mince) par Processus de fusion partielle

II.2.3- La méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale ou hydrolyse de flamme se base sur le chauffage des réactifs en présence de l'eau. Cette opération s'effectue dans un autoclave ou la pression augmente (dépassant la pression atmosphérique) tandis que l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal [3]. D'une manière générale, les composés à structure pérovskite obtenue par cette méthode présentent des caractéristiques intéressantes avec une surface spécifique moyenne d'environ 20 m²/g et des phases cristallines pures. Ils sont préparés par la vaporisation des composés complexes citrates. Cette vaporisation se réalise via une flamme (hydrogène / oxygène) ou la température du centre de la flamme est de 1600 °C à 1800 °C pour une durée de 3mns

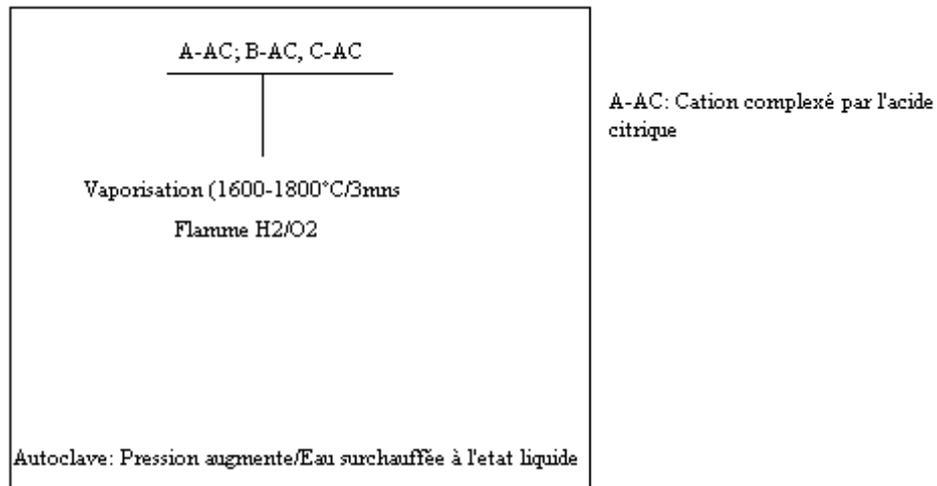


Figure II.4 : Synthèse des composés Hydrolyse de flamme

II.2.4- Synthèse par combustion

Cette synthèse est basée sur la combustion de précurseurs pour former les phases recherchées en utilisant une solution acide contenant les ions métalliques et un combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique). L'obtention d'une résine est réalisée suite à un chauffage suivi par séchage. L'aspect du produit est moussieux, il est enflammé dans un réacteur et les cendres produites sont broyées après combustion [4] pour l'obtention de la poudre finale.

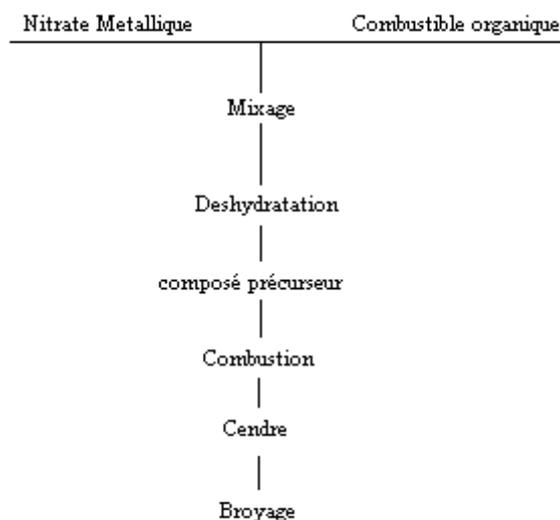


Figure II.5: Synthèse des céramiques par combustion selon Chyi-Ching Hwang *et al.*

II.2.5- Méthode Complexante

La méthode complexante est basée sur la réalisation d'une complexation d'un cation par un ligand suivie par sa décomplexation. Cette dernière assure une obtention optimale des rapports stœchiométriques

fixés au départ du matériau ciblé. De cette méthode découle deux autres méthodes. La méthode citrate et la méthode Pechini.

II.2.5.1- Méthode Citrate

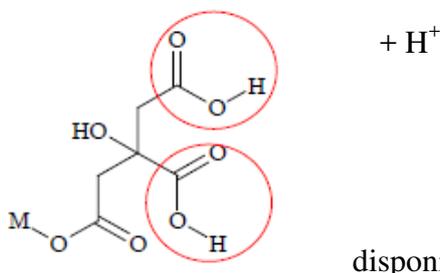
La méthode complexante ; dont celle dite citrate, est une méthode de la chimie douce car elle s'effectue en solution et fait intervenir des conditions expérimentales modérées. Elle intervient, d'une manière générale, pour l'obtention des composés précurseurs instables à haute température et par conséquent inaccessible via la méthode conventionnelle. D'une manière générale, on distingue trois étapes.

- Première étape

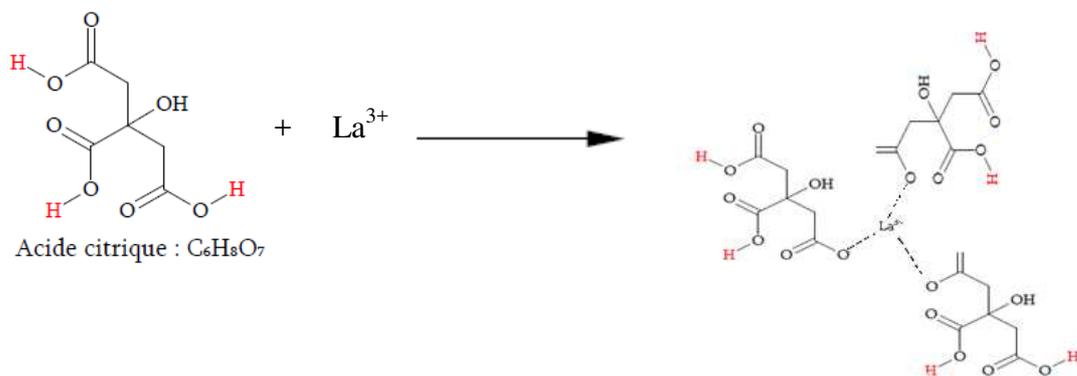
Elle consiste à la préparation des solutions cationiques après avoir effectué les traitements préliminaires des produits de départ car l'obtention des rapports stœchiométriques fixés déjà en dépend, comme ils dépendent du choix porté sur le solvant (bon ou mauvais solvant). Si ce dernier s'avère mauvais, la cohabitation entre les éléments avec les rapports stœchiométriques souhaités ne sera pas possible. En simple, le bon solvant garantira l'optimisation de l'obtention de ces rapports au sein du produit final. Pour la préparation des composés YBCO, par exemple, les carbonates de baryum et de calcium et l'oxyde de cuivre sont dissouts dans l'acide nitrique alors que l'oxyde de lanthane, lui, est dissout dans une base forte telle que NH_4OH .

- Deuxième étape

L'ajout de l'acide citrique s'effectue de façon individuelle (avant le mélange des solutions cationiques). La complexation est favorisée en milieu basique. La réaction de la complexation est une substitution de un ou deux protons de l'acide citrique par l'un des cations constitutifs du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ par exemple, en libérant ainsi dans la solution selon la représentation qui suit du monomère et son nombre de branche ou M représente l'ion La^{3+} ; Ca^{2+} ; Ba^{2+} ; ou Cu^{2+}



L'action de l'acide c... disponibilité une molécule H_3L pour chaque degré de valence égale à 1+, plus explicitement l'ion La^{3+} par exemple, est entouré par trois moles (molécules) de l'acide citrique.



- *Troisième étape :*

Cette étape consiste à l'obtention du mélange des solutions cationiques complexées (voir Fig.II.6) suivie par l'ajout d'une base forte telle que l'ammoniaque pour favoriser la complexation par l'acide citrique en réalisant une réaction de poly-estérification. Le mélange est chauffé à une température de $100^\circ C$ durant 2h pour effectuer une déshydratation puis mis dans le rota-vapeur à une température de $180^\circ C$ pour l'élimination de l'excès du solvant. La température de $180^\circ C$ est choisie en référence à la température d'évaporation de l'acide citrique ($T_{ebt} \approx 175^\circ C$). Les composés qui en résultent sont des composés ; généralement, gel-vitreux

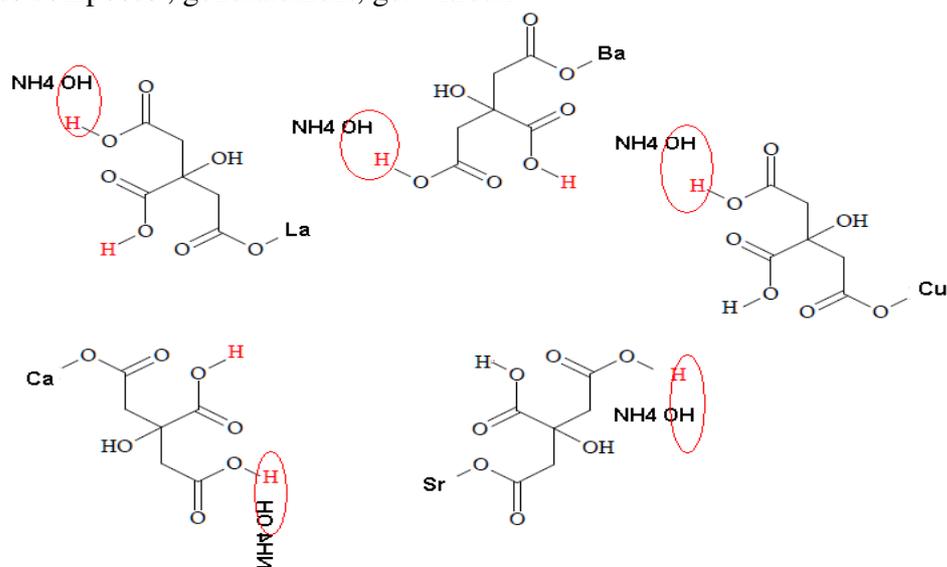


Figure II.6 : Model du mélange des solutions cationiques complexées individuellement à l'ajout de NH_4OH

Toutefois, Il faut savoir que le choix du complexant n'est pas pris au hasard. L'acide citrique est choisi d'une part, pour la triple fonction carboxylique qu'il possède et d'autre part pour sa disponibilité au laboratoire. Pour certains cations, il n'est pas considéré comme bon complexant (cations des éléments alcalins et alcalino-terreux). Pour ces derniers, il existe autres complexants qui sont initialement chélates et complexent le cation en l'emprisonnant dans leurs cavités. Le rayon du complexant chélate dépend du rayon cationique. On les appelle : les éthers couronnes et les cryptants. La complexation par un éther couronne s'effectue selon la réaction suivante [5] :

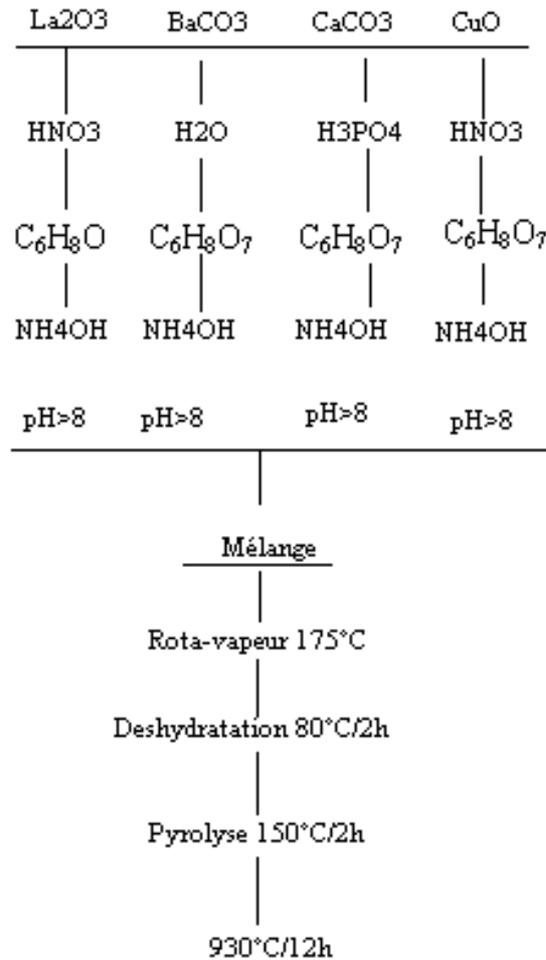
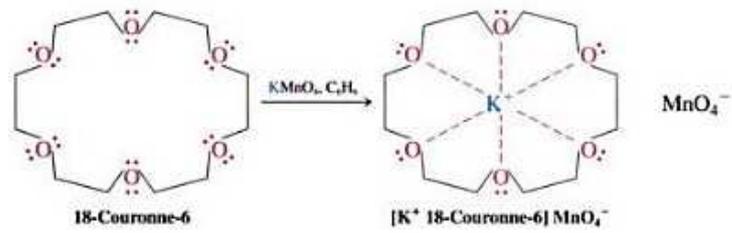


Figure II.7 : Etapes de la méthode citrate pour la synthèse de LaBaCaCu₃O_y déficient en oxygène

II.2.5.2- Méthode Pechini

Cette méthode découle de la même famille que celle de la méthode citrate ; elle est considérée comme une technique simple pour la préparation des poudres. Elle est basée sur la complexations des cations métalliques par l'acide citrique et la mise en œuvre d'une réaction de polymérisation et non de poly-estérification. En utilisant un diol comme l'éthylène glycol (OHCH₂-CH₂OH) afin de favoriser la complexation par cet acide [6]. D'une manière générale, la réaction de polymérisation en

présence des constituants de la matrice : $\text{OHCH}_2\text{-CH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{M}_1, \text{M}_2$ (étant des cations) s'écrit comme suit :

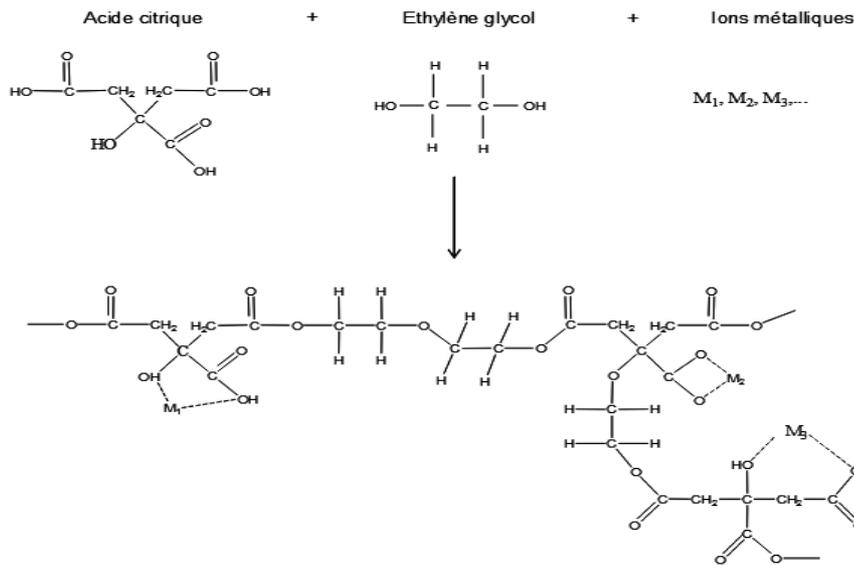


Figure II.8 : Méthode Pechini pour l'élaboration de sols ' polymères ' [7]

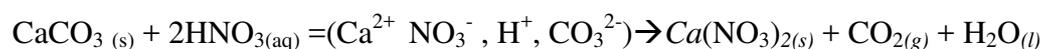
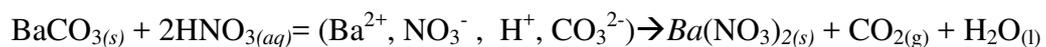
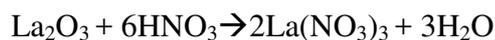
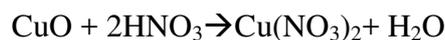
II.2.6- Méthode de la décomposition des nitrates

La décomposition des nitrates 'conventionnelle' pour la préparation des composés YBCO et LBCO se base sur les étapes suivantes:

- Formation des nitrates des composés de base.
- Décomposition thermique des nitrates formés pour l'obtention des composés précurseurs (oxydes précurseurs).
- Réalisation de multiples traitements thermiques intercalés par des broyages et la mise sous forme de pastille pour favoriser la diffusion des oxydes

Réaction avec l'acide nitrique HNO_3

A l'ajout de l'acide nitrique, les nitrates des éléments de base vont se former selon les réactions suivantes :



La température de décomposition du nitrate de baryum et du nitrate de calcium sont voisines, 835K (562°C) [8], et de 836K \pm 2K [9] respectivement. Selon N.S. KINI *et al.* [10], la décomposition des nitrates de cuivre s'effectue bien avant 400°C. Seul le nitrate de lanthane se décompose pour

généraliser l'oxyde précurseur en passant par un composé intermédiaire qui se décompose entre 873-973K (600°C-700°C) sous flux d'air.

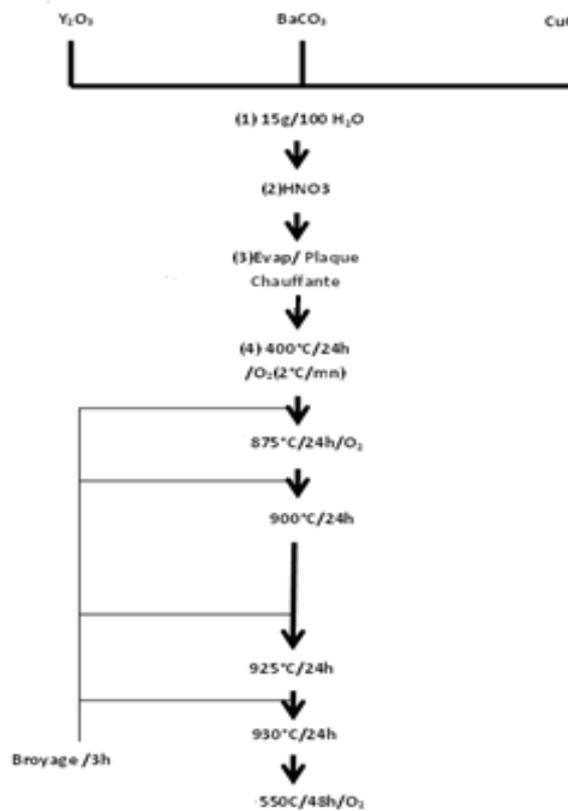
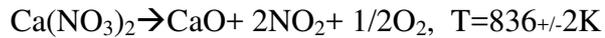


Figure II.9 : Etapes Obtention du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ supraconducteur par la méthode de la décomposition des nitrates selon N.S.Kini *et al* [10]

II.2.7- Méthode Sol Gel

Ce procédé est bien répandu pour la préparation de différents types de matériaux, car, il permet d'élaborer des composés homogènes sous forme de poudre ou de couche mince. Comme le nom l'indique, cette méthode se base sur l'obtention d'un sol qui par définition est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identité moléculaires ou particules plus ou moins denses (taille de particules est de 1 à 1000nm) suivie par l'obtention d'un gel qui est un solide semi rigide. Le solvant est retenu dans le réseau tridimensionnel du matériau qui peut être colloïdal.

Le passage du sol au gel se réalise via une réaction de polymérisation (amas polymérique). La viscosité du sol augmentant avec la croissance de la taille des particules. Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux est obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage

(Fig.II.10)). Le produit final subira une cristallisation, densification, par traitement thermique à haute température. Il est à noter que les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle de formule $(-C_nH_{2n+1})$. [7].

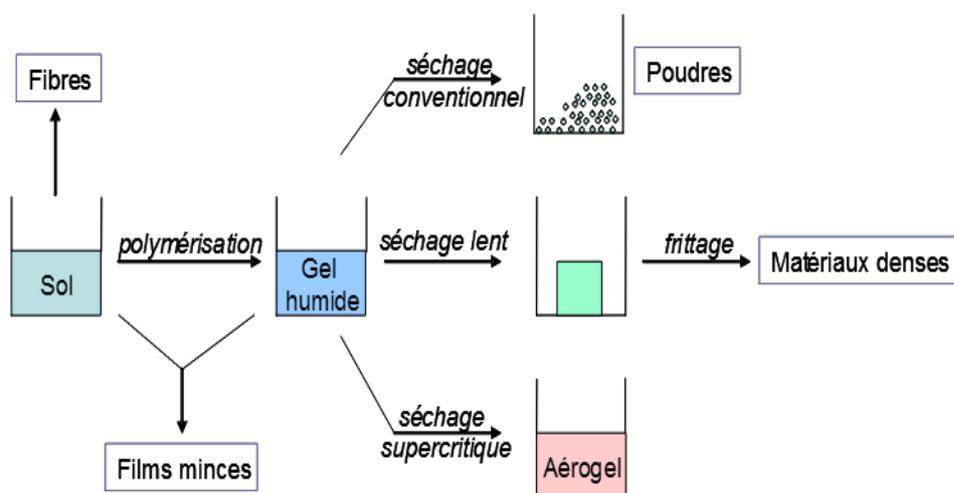


Figure II.10 : Schéma représentatif de la transitions sol-gel et mises en forme des produits [7].

Pour les composés supraconducteurs $LaBaCaCu_3O_y$, l'utilisation de la méthode sol gel s'effectue selon la précipitation des oxalates. Elle consiste à utiliser un mélange d'éthanol et d'eau comme solvant et l'ajouter au mélange des produits de base. Ensuite, une solution d'acide oxalique est préparée ($C_2O_4H_2$), est ajoutée en goutte à goutte (avec agitation magnétique pendant 12h-température ambiante) à la solution précédente. Cet ajout implique une réaction chimique qui génère la formation d'un précipité à base d'oxalates. Le précipité obtenu est filtré puis passé à l'étuve pour être séché pendant 48 heures à $40^\circ C$; ou la matrice du composé précurseur $LaBaCaCu_3O_{7-\sigma}$ est obtenue. Cette dernière, subit deux traitements thermiques de $950^\circ C$ (calcination) pour un temps de 12heures; et un frittage sous flux d'oxygène. L'oxyde est récupéré et lentement refroidi (pour $60^\circ C / h$ jusqu'à la température ambiante)

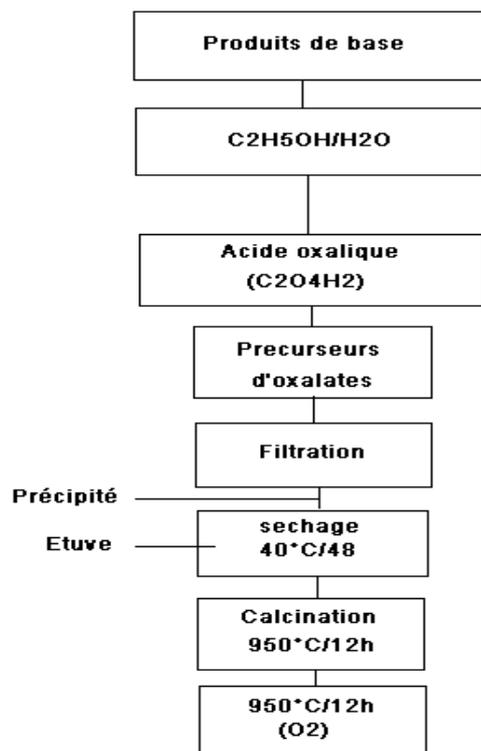


Figure II.11: Etapes de synthèse du composé $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ par précipitation des oxalates selon Feijoo *et al* [11].

Ce mode opératoire a connu quelques variations au niveau des conditions expérimentales. Lors de l'agitation, un suivi de l'évolution du pH est assurée pour une durée de 12 heures. Après filtration, la poudre est récupérée, chauffée durant 48 heures à une température de 40°C . Le solide est broyé ensuite mis sous forme de pastille ($4\text{tonnes}/\text{Cm}^2$) et la calcination est réalisée dans un four tubulaire

II.2.8- Méthode cryochimique (freeze-drying)

Méthode cryochimique (freeze-drying) consiste à pulvériser une solution dans un liquide cryogénique, à sublimer l'eau dans un freeze-drying et à la calcination pour la formation de poudre céramique. Cette technique est plus adaptée à la préparation de poudres d'oxydes mixtes et offre une homogénéité excellente ainsi que le contrôle de la composition et de la pureté. Par contre, la cristallinité est très mauvaise. Cette méthode a été appliquée pour synthétiser une variété de poudres supraconductrices à haute température, notamment les composés YBCO et BSCCO [12].

II.2.9- Synthèse par Micro-Ondes

Cette méthode est nouvellement utilisée pour la synthèse des composés à partir de produits de base à l'état solide (frittage par micro-onde). Elle permet d'accroître la vitesse de réaction à l'état solide et la vitesse de diffusion. Toutefois, il faut savoir qu'elle impose une condition primordiale pour son utilisation car le chauffage par un micro-onde dans la synthèse des composés solides exige qu'au moins un des composés initiaux absorbe le rayonnement électromagnétique [12] ce qui limite son utilisation. Selon la littérature [13], le dioxyde de manganèse (MnO_2), le trioxyde de lanthane (La_2O_3) et le carbonate de

strontium (SrCO_3) sont des candidats intéressants pour mener à bien une élaboration par micro-onde. Cependant, comme La_2O_3 s'hydrate facilement, c'est l'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ qui sera choisi. L'utilisation du micro-onde pour l'élaboration des matériaux n'est pas aussi simple que ça peut paraître à cause de la montée importante de la température.

II.2.10- Synthèse Sel-Oxyde

Cette méthode est basée sur l'ajout d'une solution de sel d'un métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent. Cet ajout doit être lent et une agitation mécanique doit être assurée. Cette méthode est destinée plus à la synthèse de composé hydro-calumite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) [14].

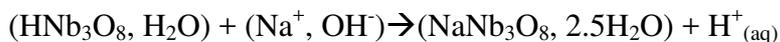
II.2.-11- Méthode des échanges cationiques

Cette méthode est essentiellement utilisée pour l'élaboration des composés instables à hautes température et dont l'accessibilité par la voie conventionnelle est impossible. Le mécanisme mis en jeu est un mécanisme indirect pour la réalisation de l'échange ciblé. D'une manière générale, les facteurs qui sont à l'origine de cet échange sont la mobilité de certains ions au sein de la structure et le caractère acide ou basique de certains composés peut être à l'origine de ces échanges qui, dans ce cas de figure, seront des réactions acido-basiques entre le composé solide et le milieu liquide.

La première étape consiste à un échange en milieu acide. Le produit solide est mis en suspension avec une solution aqueuse d'acide de concentration connue. Cette étape est susceptible de conduire à un oxyde protonique anhydre ou hydraté ou à un composé d'hydroxonium. Comme par exemple :



La seconde étape consiste à mettre en suspension le composé obtenu à la première étape avec une solution aqueuse du sel approprié. Le mélange est maintenu en agitation pendant un temps bien déterminé. Il est souhaitable d'utiliser une solution à caractère basique pour accélérer la réaction d'échange :



Toutefois, il est à signaler que généralement hors la classification des méthodes d'élaboration ; en deux familles : Chimie douce et voie conventionnelle, il existe une autre classification qui se fait selon la voie empruntée : voie directe ou indirecte. Ainsi on peut classer les méthodes précédentes comme suit [15]:

- Voie directe : Co- précipitation, méthode sol gel, sel oxyde...etc,
- Voie indirecte : méthode hydrothermale, échange cationique

II.3- Techniques de caractérisations

II.3.1- Diffraction des rayons X

Dans cette étude, la caractérisation de la diffraction des rayons X est réalisée essentiellement à l'université Mohammed Seddik Ben Yahia au sein du laboratoire de microanalyses et diffraction X en utilisant le diffractomètre 'Bruker-axe type Advance D8' avec un pas un pas $0,04^\circ/s$ allant de 10 to 70° . Ce diffractomètre ; contrôlé par ordinateur, permet l'effectuation des caractérisations à température ambiante et ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Goniomètre θ - θ
- Optique avant : fentes programmables
- Détecteur à dispersion d'énergie
- $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
- L'échantillon est posé sur un goniomètre, la détection est effectuée par un compteur de photons suite à un balayage de 2θ .

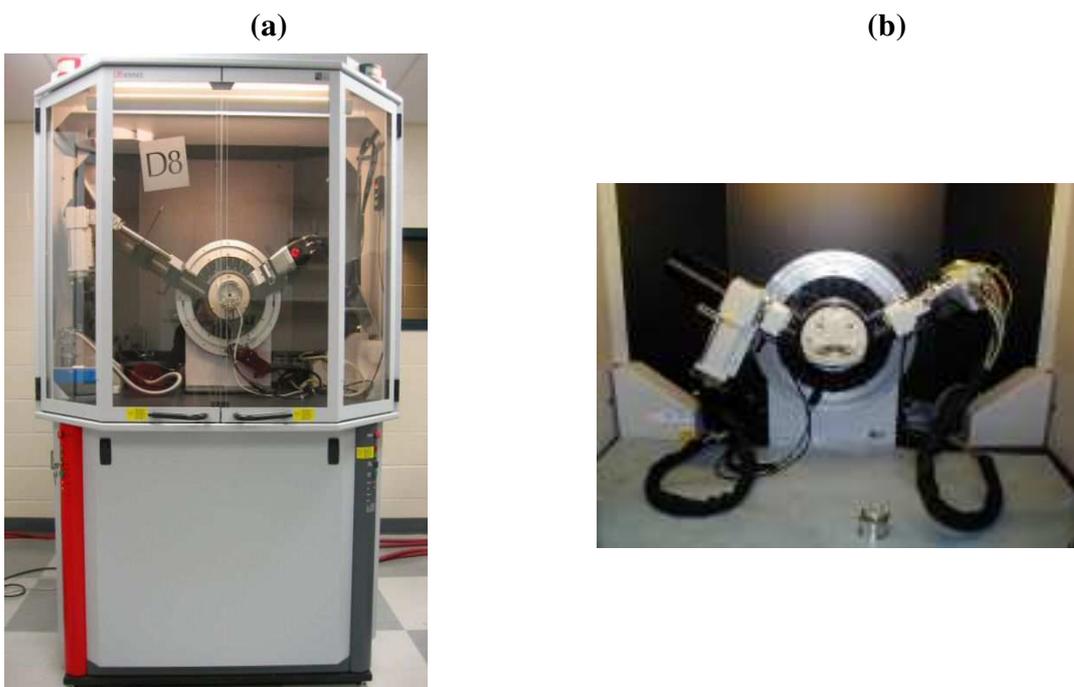


Figure II.12: Diffractomètre 'Bruker D8 Advanced'. (a) : Schéma représentatif d'un diffractomètre de rayon X, (b) : Goniomètre

- Indexation et affinement de la maille

Les diffractogrammes de la diffraction des rayons X sont exploités après identification des phases en effectuant l'indexation des paramètres et l'affinement de la maille. Ces opérations sont réalisées via des logiciels conçus pour ce but. Dans ce travail, nous avons utilisé le 'Jana2006' [16]. Ce dernier permet l'analyse de structures cristallographiques monophasées comme les structures multi-phases. Il permet l'obtention d'une superposition entre la courbe observée et la courbe

calculée. Cette superposition, permet d'estimer l'ajustement entre les deux courbes (pics couverts et non couverts). L'affinement se fait à base de valeur des paramètres de la maille approximatives, cette opération s'effectue plusieurs fois, jusqu'à l'obtention de la stabilité des paramètres de l'affinement : R_p : facteur de profil et R_{wp} : facteur de profil pondéré. Et GOF : la qualité d'ajustement (Goodness of fit). Généralement, un bon affinement est celui dont $R_p < 10\%$ et $R_{wp} < 15\%$ même si R_{wp} est abandonné et on en prend en compte que R_p et GOF.

II.3.2- Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.2.1- Analyse Topographique

Le MEB est un outil très performant dans l'étude microstructurale des matériaux. Il offre la possibilité de pouvoir décrire la morphologie de la surface. Son fonctionnement est fondé sur l'émission d'électrons (produits par une cathode) et la détection de l'interaction des différents types de radiations émises suite à l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière. Cette interaction permet l'émission d'électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires de faible énergie, (provenant de la couche externe des atomes de la surface et des rayons X accompagnés avec des électrons Auger). Dans le cas d'un MEB standard (Philips XL30-SE mode from Nanotrace detector avec une accélération de 20kV), les électrons secondaires (SE) sont utilisés pour l'obtention des images. Il présente une résolution maximale de 100nm [17].

Pour le MEB type Hitachi S4500, le détecteur utilisé est un détecteur d'électrons secondaire. Il dispose de différents modes d'observation, qui dépendent de la vitesse de numérisation et qui sont du nombre de cinq. Quatre sont actuellement utilisés pour l'observation en mode statique (mode 1 à 4) et le cinquième (mode TVSCAN) est un mode dynamique avec une vitesse de balayage élevée (ce qui implique une très faible qualité de vue) et est utilisé pour rechercher et manipuler l'échantillon. La qualité des images dépend du mode utilisé [18]. Pour nos analyses, nous avons utilisé Hitachi S4500 pour explorer la majorité de nos échantillons ainsi que le MEB type Philips XL30-SE.

Différents type de mode avec la vitesse de balayage d'un MEB type Hitachi S4500:

- Mode 1: scan speed = 0.3 s.
- Mode 2: scan speed = 2 s.
- Mode 3: scan speed = 10 s.
- Mode 4: scan speed = 20 s.
- TVSCAN: scan speed = 0.08 s



Figure II.13: MEB standard Philips XL30

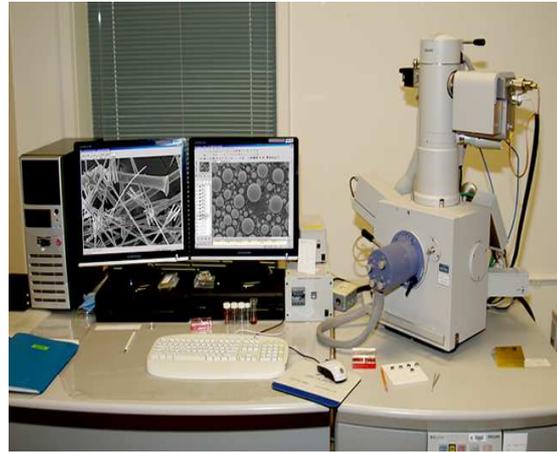


Figure II.14: MEB Hitachi S4500

II.3.2.2- Microanalyse par dispersion d'énergie (EDAX)

Dans le but de savoir plus sur la présence des constituants de la matière, du taux de présence (Atomique, massique), de la formule chimique ainsi de la contamination par éléments étrangers, des analyses qualitatives et quantitatives sont primordiales. Un détecteur approprié au MEB (équipement) permet de réaliser ces analyses. Son fonctionnement est fondé sur l'interaction des électrons primaires avec les atomes de la matière. Cette interaction permet d'ioniser des atomes, par conséquent, ils se retrouvent dans un état d'excitation après l'éjection des électrons secondaires. Ces atomes retrouvent leurs états d'équilibre en réarrangeant leurs configurations électroniques.

II.3.3- La méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes, utilisée pour la mesure de la résistivité carrée et/ou la résistivité d'un semi conducteur massif, est une méthode expérimentale qui se base sur le principe de faire passer un courant I entre la pointe 1 et 4 Figure II.15 pour mesurer la ddp V (différence de potentiel) entre les points 2 et 3 se trouvant entre 1 et 4. Toutefois il faut signaler que ces quatre pointes sont alignées en équidistance d'une distance s . Le rapport V/I exprime la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon.

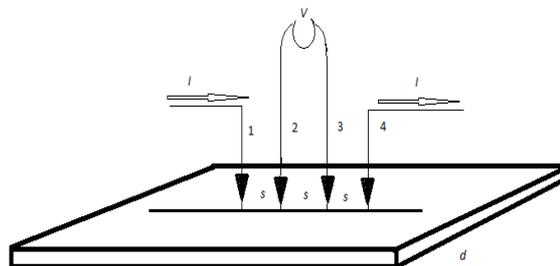


Figure II.15 : Schéma représentatif de la mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre points

Dans le cas d'un échantillon massif, les équi-potentiels sont des demi sphères et la résistance entre la pointe 2 et 3 est calculée en intégrant des résistances infinitésimales (infinitement petit) et qui sont comprises dans le quart de la couronne de sphère entre les deux pointes (2 et 3) et centrée à la pointe 1. Les parties de

l'échantillon à l'extérieur de cette portion ne peuvent intéresser la chute de potentiel entre 2 et 3 [19]. L'aire de cette couronne en partant de la pointe 1 et pour un rayon de r et πr^2

La résistivité s'exprime :
$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (1)$$

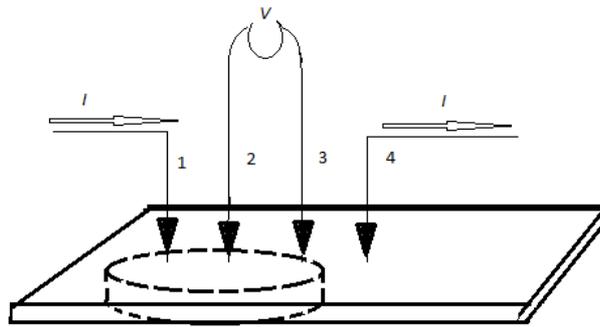


Figure II.16 : Les équipotentiels en forme de demi sphères dans le cas d'un échantillon massif

Dans le cas des couches minces de profondeur d , les équipotentiels sont en forme de cylindre, le calcul de la résistance entre les points en question en ne considérant que la moitié de la couronne cylindrique située dans le sens du passage de courant.

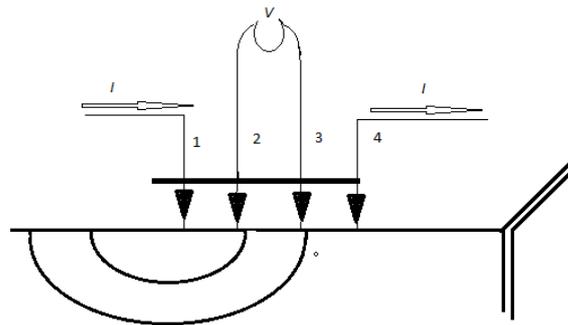


Figure II.17 : Les équipotentiels en forme de cylindre dans le cas d'une couche mince

II.3.4- Magnétisme

Les mesures du magnétisme en courant direct (DC) ou alternatif (AC) effectuées sur nos échantillons en un intervalle qui s'étale de 5K à 120K ont été réalisées en utilisant le SQUID MPMS-XL-7T (Quantum Design USA) de l'institut Charles GHERHARDT de l'université de Montpellier dont les caractéristiques sont les suivants.

- Taille maximale de l'échantillon : 9mm
- Domaine d'homogénéité est de 0.01% /4cm
- Température 1.9 – 400K
- Intensité du champ maximal est de 7 Tesla.

D'une manière générale, le principe du SQUIDE pour les mesures DC est basé sur la transformation des variations des flux induit par le déplacement d'un échantillon le long de l'axe d'une bobine en un signal

électrique. A ce moment le moment magnétique de l'échantillon est déduit de la mesure car il est lié directement avec l'amplitude de la variation du flux. Le déplacement de l'échantillon est cyclique pour pouvoir prendre une aimantation moyenne sur son ensemble.



Figure II.18 : SQUID MPMS-XL-7T

Le courant alternatif AC appliqué à un échantillon cause un moment magnétique variable en fonction du temps. Le champ du moment ; qui dépend du temps, induit un courant électrique dans la bobine de mesure et permet une mesure sans déplacement de l'échantillon. Pour les faibles fréquences, les mesures AC ne diffèrent pas trop des mesures DC mais pour les fortes fréquences, les effets dynamiques s'ajoutent au signal, c'est pour ça que les mesures en AC sont souvent appelés susceptibilité dynamique.

Le détecteur SQUID étant très sensible à toute fluctuation de champ magnétique, il est nécessaire de l'isoler des variations des champs extérieurs, qu'elles proviennent du champ produit par l'aimant supraconducteur ou du champ ambiant. Cette protection est assurée par un écran supraconducteur cylindrique, placé sur la face interne de l'aimant, au centre duquel règne un champ magnétique extrêmement stable. A l'intérieur de cet écran, se trouve le circuit de détection : c'est un filament.

II.5- Conclusion du chapitre

De ce chapitre, et d'après l'ensemble des méthodes d'élaboration présentées, nous pouvons conclure que malgré les divergences au niveau des mécanismes mis en jeu, certaines méthodes prôtent la même voie, qui s'exprime en un milieu humide (en solution). Cette voie d'accès fait intervenir des conditions expérimentales modérées (soft), comme fut le cas de la méthode par coprécipitation et la méthode complexante avec ces deux variantes ainsi que la méthode de précipitation des oxalates.

Autres méthodes, comme celle de la réaction à l'état solide (méthode conventionnelle) et la méthode hydrothermale s'effectuent avec des facteurs expérimentaux de température et de pression considérés comme sévères. Les mécanismes mis en jeu peuvent être des mécanismes purement chimiques, comme fut le cas pour les méthodes (nitruration, polyestérification, polymérisation...etc) appartenant à la chimie douce, mais également, ils peuvent s'exprimer via des phénomènes physiques (solvatation, fusion, diffusion...etc)

Néanmoins, autres méthodes impliquent des actions chimiques et physiques, elles rentrent dans le cadre des méthodes dites mixte, car l'obtention des composés en utilisant ces méthodes s'effectue en deux périodes. Une période emprunte la voie humide et la seconde période englobe les étapes spécifiques à la voie conventionnelle, comme dans le cas de la méthode des échanges cationiques, la décomposition des nitrates pour l'obtention des composés supraconducteurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: C. Perca, Thèse De Doctorat, Université Paris XI (2005)
- [2]: W. T. Wang, Z. Wang, M.H.Pu, M.J. Wang, X. Zhang, M. Leil, Y. Zhao, *J.Supercond.Nov.Magn* , 28(2015), 3249-3253.
- [3]: A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley Sons Ltd 1984.
- [4]: Chyi-Ching Hwang, Ting-Han Huang, Jih-Sheng Tsai, Cheng-Shiung Lin, Cheng-Hsiung Peng, *Materials Science and Engineering B132* (2006)229–238.
- [5]: A. Kotlyar, R.I. Zubatyuk, O.V. Shishkin, G.N. Chuprin, A.V. Kiriya, G.L. Kamalov, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2005, 61, m293
- [6]: J. Christopher Bardwell, I.Roger Bickley, Stephen Poulston, Martyn V.Twigg, *Thermochimica Acta*, 613, (2015) 94-99
- [7]: Emilie Courtin Thèse de doctorat, Université François Rabelais. France (2011)
- [8]: Clodagh Ettarh, Andrew K. Galwey, *Thermochimica Acta*, 288(1996) 203-219
- [9]: N.S.Kini, A.M.Umarji, *Physica C* 349, 257(2001).
- [10]: M. Lebid, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra 2016
- [11]: Feijoo Ana María Osorio, Ángel Bustamante, Luis de los Santos Valladares, Amado Castro, María H. Carhuancho, Rosa Aguirre, *Rev Soc Quim.* 73(4): 208-214(2007)
- [12]: Preparation and processing of freeze-dried superconductor powders SM. Johnson, M.H. Gusman. L. Liu, R.H. Lamoreaux, *The Metallurgical Society Inc*; p53 (1991)
- [13]: K. Smith *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*, (Ellis Horwood and Prentice Hall Organic Chemistry Series), Ellis Horwood Ltd (1993)
- [14]: David GROSSIN, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, Université de Caen / Basse-Normandie, (2006)
- [15]: Rachid SEGNI, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE BLAISE PASCAL (2005)
- [16]: V. Petrick, M. Dusek, L. palatinu, *Kristallogr.* 229 (5), 345-352 (2004)
- [17]: Nizar Ouarti, Bruno Sauvet, Stéphane Régnier, *International Journal of Opto mechatronics.* 6, 163-178 (2012)
- [18]: Nabil Mahamdioua, Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia. Jijel, (2014)
- [19]: Hakim Haouas, Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia. Jijel, (2014)

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure II.1: Model représentant la diffusion des espèces actives	26
Figure II.2: Schéma représentatif des périodes de synthèse via la méthode solide-solide	27
Figure II.3: Synthèse des composés supraconducteurs (couche mince) par Processus de fusion partielle	28
Figure II.4: Synthèse des composés Hydrolyse de flamme	29
Figure II.5: Synthèse des céramiques par combustion selon Chyi-Ching Hwang <i>et al</i>	29
Figure II.6 : Model du mélange des solutions cationiques complexées individuellement a l'ajout de NH ₄ OH	31
Figure II.7 : Etapes de la méthode citrate pour la synthèse de LaBaCaCu ₃ O _y déficient en oxygène	32
Figure II.8 : Méthode Pechini pour l'élaboration de sols « polymères » [7]	33
Figure II.9 : Etapes Obtention du composé YBa ₂ Cu ₃ O _y supraconducteur par la méthode de la décomposition des nitrates selon N.S.Kini <i>et al</i> [10]	34
Figure II.10 : Schéma représentatif de la transitions sol-gel et mises en forme des produits [7].	35
Figure II.11: Etapes de synthèse du composé CaLaBaCu ₃ O _{7-σ} par la méthode sol gel (précipitation des oxalates) selon Feijoo <i>et al</i> .	36
Figure II.12: Diffractomètre 'Bruker D8 Advanced. (a) : Schéma représentatif d'un diffractomètre de rayon X, (b) : Goniomètre	38
Figure II.13: MEB standard de, Philips XL30	40
Figure II.14: MEB Hitachi S4500 avec équipement pour EDAX	40
Figure II.15: Schéma représentatif de la mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre points	41
Figure II.16: Les équipotentiels en forme de demi sphères dans le cas d'un échantillon massif	41
Figure II.17: Les équipotentiels en forme de cylindre dans le cas d'une couche mince	41
Figure II.18: SQUID MPMS-XL-7T	42

EQUATIONS MATHÉMATIQUES

Paramètre	Equation	i ndice	Page
Résistivité	$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}$	(1)	41

III.1- Introduction

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude des techniques de synthèse et leurs influences sur les propriétés structurales, microstructurales et physico-structurales. D'autres, se sont penchés sur la recherche de nouvelles méthodes et techniques d'élaboration ainsi que l'optimisation de certaines conditions (paramètres) expérimentales comme la température, la durée des traitements thermiques...etc

Dans le domaine de l'élaboration des matériaux innovateurs, le choix de la méthode n'est pas pris au hasard mais il dépend directement des propriétés des produits de base et des propriétés du composé ciblé ainsi que l'historique de l'échantillon. Entre la voie conventionnelle et la voie douce, il existe une catégorie de voies d'accès que nous pouvons qualifier de mixtes et/ou de voies indirectes. Ce qualificatif leurs aient attribués car elles s'effectuent en deux périodes distincts, la première s'exprime par la voie humide (facteurs expérimentaux doux) et la seconde englobe les étapes spécifiques de la voie sèche (cycles de frittage et de broyage) ou vice versa.

Concernant les supraconducteurs à haute température critique de type YBCO, J. Feijoo *et al* [1], dans son étude du composé supraconducteur LaBaCaCu₃O_y (La1113) parent de YBCO; et, en utilisant la méthode sol-gel comme voie d'accès, a pu réduire le nombre de frittages de trois à un par rapport à la méthode conventionnelle et avec une qualité de l'échantillon remarquable. L .D.L.S. Valadares *et al.* [2] a réalisé une étude physico-structurale sur le même échantillon en utilisant la méthode de la précipitation des oxalates comme méthode d'élaboration. Ce dernier a révélé de bons résultats à ce stade.

C'est dans cette optique que nous consacrons ce chapitre. Il consiste à la présentation d'une nouvelle approche expérimentale destinée à la préparation des composés LaBaCaCu₃O_y déficient en oxygène dont le but :

- 1- Optimiser la méthode de la décomposition des nitrates telle qu'elle a été rapportée par N.S. Kini et ses collaborateurs pour la préparation du composé supraconducteur YBa₂Cu₃O₇ [3] suivie par l'élaboration des composés substitués au site Ba par Sr.
- 2- Offrir un raccourci pour obtenir le composé ciblé en rendant sa mise en œuvre plus facile.

Pour atteindre ce but, nous nous sommes orientés vers la réalisation d'un couplage entre la méthode de la décomposition des nitrates [3] avec une autre voie d'accès appartenant à une classe complètement différente afin d'engendrer un mode opératoire satisfaisant les conditions suivantes :

- Doit appartenir à la chimie douce ou sa voie d'accès est directe

- Doit-nous permettre d'accéder aux composés ciblés dans cette étude tout en obtenant leurs propriétés déjà connues

Bien évidemment, le choix de la voie d'accès pour la réalisation du couplage en question n'est pas pris au hasard mais pour des considérations assez particulières et qui seront développées en dessous.

Une étude structurale et microstructurale dont l'analyse de la diffraction des rayons X, (DRX), analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), analyse de la dispersion d'énergie (EDAX) ainsi qu'une mesure de la susceptibilité magnétique AC (T_c) pour vérifier le caractère supraconducteur du composé en question (composé non substitué) est réalisée et suivie par une étude comparative avec les résultats et analyses appartenant au composé La1113 obtenu par la méthode conventionnelle et la méthode citrate.

Avant de conclure ce chapitre, nous présentons une étude microstructurale et physico-structurale des composés substitués par le strontium (Sr) au site barium (Ba) dont le taux de substitution $x = 0,2$ et $0,4$ afin de statuer sur l'effet de la nouvelle approche expérimentale sur les composés $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$. Des mesures de la susceptibilité magnétique AC sont réalisées afin de suivre l'évolution de la température critique en fonction de l'augmentation du taux de substitution et/ou la taille moyenne des grains.

III.2- Nouvelle approche expérimentale (idée et stratégie)

Sachant que le problème majeur rencontré durant la préparation de n'importe quel matériau par n'importe quelle méthode est bien la conservation des stœchiométries et l'homogénéité. En pratique, la conservation de la stœchiométrie n'est autre qu'optimale. D'ailleurs, c'est l'une des raisons par laquelle les méthodes dites douces existent et que la méthode conventionnelle n'a pas pu assurer le long des périodes de synthèse.

Notre investigation sur les techniques de synthèse fréquemment utilisées pour l'obtention des composés supraconducteurs à haute température critique a fait savoir que, d'une part, rares sont les méthodes qui débutent en solution et suivent des étapes de synthèse à basse température (relativement à la méthode conventionnelle), comme pour la méthode dite : Complexante. D'autre part, la majorité des voies d'accès s'investissent en un premier temps à chercher comment optimiser l'obtention des stœchiométries fixés au départ dans un milieu doux (voie humide), suivie par des traitements thermiques à haute température (frittages) intercalés par des broyages (cycles spécifiques de la méthode conventionnelle), par conséquent l'accumulation des effets indésirables causés par ces périodes. C'est le cas de la méthode dite : décomposition des nitrates dont le protocole opératoire pour l'obtention du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) est présenté au chapitre II.

C'est dans ce cadre-là que nous avons élaboré notre approche. Après investigations, nous avons choisi de réaliser un couplage (combinaison) entre deux méthodes de synthèse pour la préparation (en un premier temps) du composé supraconducteur $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène. Le choix des méthodes à coupler s'est finalement porté sur la méthode de la décomposition des nitrates utilisée pour la préparation des composés supraconducteurs [3] et la méthode citrate qui découle de la méthode complexante appartenant à la chimie douce.

- *Le choix des méthodes pour la réalisation du couplage*

Nous avons choisi la méthode de la décomposition des nitrates comme sujet d'étude car elle est utilisée pour la préparation du composé supraconducteur à haute température critique dont nos composés sont des composés parents. Par contre, le choix de la méthode citrate n'est pas pris au hasard mais pour les considérations suivantes :

- 1- La méthode appartient à une famille de méthodes d'élaboration différente à celle de la décomposition des nitrates utilisée pour la préparation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
- 2- Elle est basée sur la réalisation d'une « *complexation* » d'un cation par un ligand suivie par sa « *décomplexation* ». Ce mécanisme part de l'idée générale d'une réalisation d'une « *action* » suivie par « *sa propre contre action* ». d'autre part, la décomposition des nitrates est basée sur la formation des nitrates suivie par leurs « *décomposition* ». Malgré les divergences entre les deux

méthodes, au niveau de la classification et au niveau du mécanisme mis en jeu, elles convergent vers le même point: « *elles partent de la même idée* », qui est la réalisation « *d'une action suivie par sa propre action* »,

- 3- L'action dans les deux méthodes est exprimée en empruntant la voie douce dont les facteurs expérimentaux sont modérés pour minimiser au maximum les pertes de masse, par conséquent optimiser au maximum l'obtention des stœchiométries fixées au départ. En d'autres termes, l'action dans les deux méthodes a le même but et se réalise par la même voie (humide).
- 4- La contre action (*décomplexation et décomposition des nitrates*) se réalise ; pour les deux méthodes, par l'intervention du même facteur thermodynamique : la température.

La Figure III.1 présente le protocole opératoire pour chacune des deux méthodes ainsi que le résultat du couplage entre ces dernières. Ce dernier est l'expression d'une nouvelle approche expérimentale qui doit satisfaire suite à sa mise en œuvre les conditions posées au niveau de la classification, le type de voie et l'expression de la contribution de chaque méthode, tel que :

1- Niveau de la classification : Chimie douce

Par l'absence totale de toute étape spécifique à la voie sèche (frittages et broyages).

2- Niveau de type de voie : directe

3- Au niveau de la contribution des deux méthodes pour engendrer la nouvelle approche expérimentale :

- L'absence des frittages et des broyages reflète 'la contribution' de la méthode de la décomposition des nitrates telle qu'elle était rapporté par Kini *et al.* [3] pour engendrer le mode opératoire recherché (une conséquence de la classification).
- la contribution de la méthode citrate s'exprime par l'intrusion d'au moins une de ses étapes à condition que toute éventuelle intrusion soit une de significative.

4- Au Niveau de la faisabilité :

Validation expérimentale par l'utilisation de cette nouvelle approche afin de préparer les composés étudiés. En d'autres termes, le mode opératoire doit permettre d'accéder aux composés ciblés dans cette étude tout en obtenant leurs propriétés déjà connues.

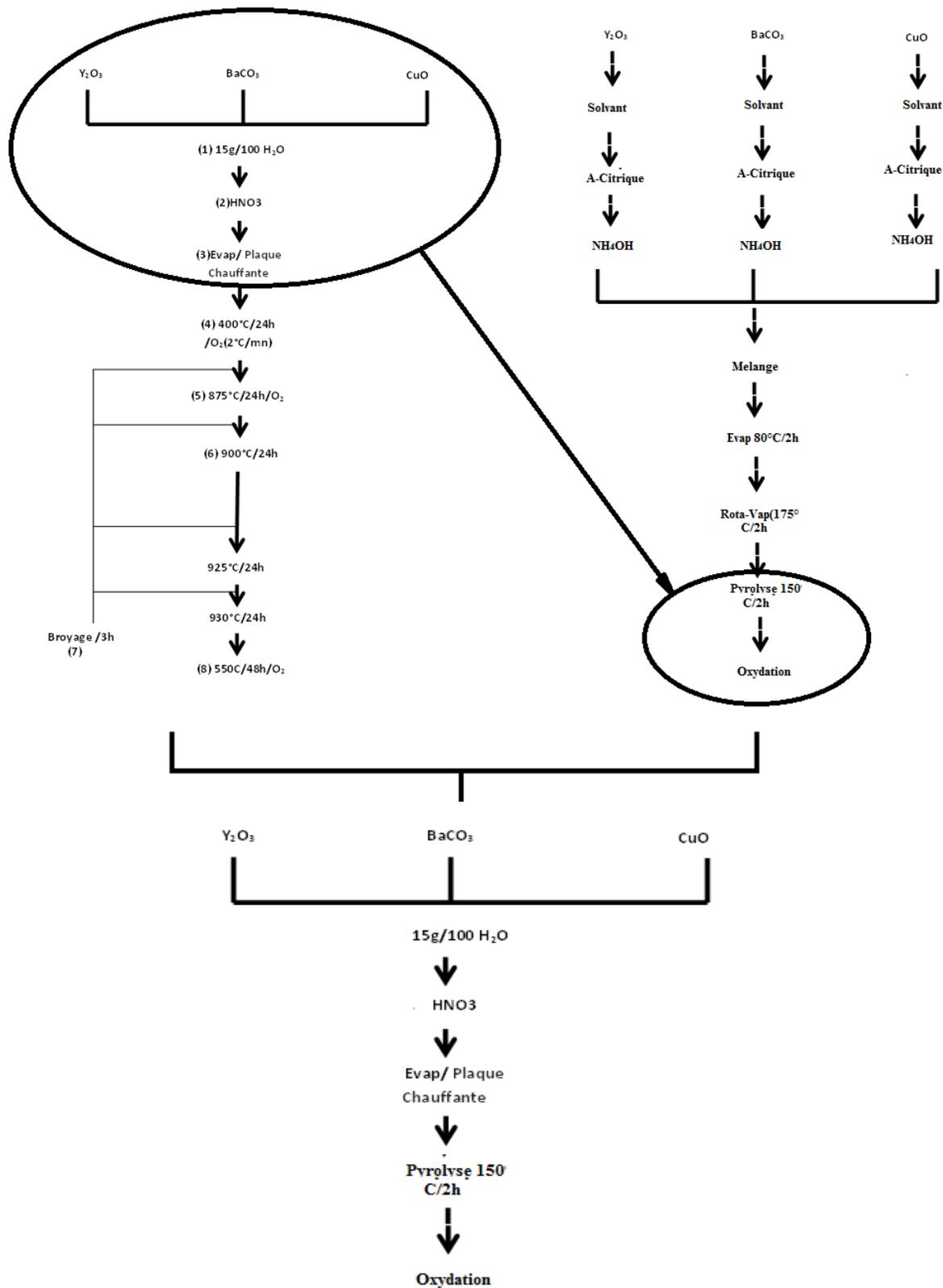


Figure III.1 : Couplage de la technique citrate et la décomposition des nitrates pour la préparation du composé La1113

III.3- Nouvelle approche pour l'élaboration des composés $LaBa_{(1-x)}Sr_xCaCu_3O_y$ ($x=0, 0.4, 0.6$)

III. 3.1- Elaboration du composé non substitué $LaBaCaCu_3O_y$ (La1113)

La validation expérimentale est initiée par la préparation du composé non substitué $LaBaCaCu_3O_y$ (La1113) déficient en oxygène en utilisant la nouvelle approche expérimentale comme voie d'accès. Cette

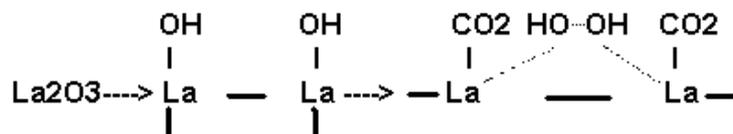
dernière, rappelons le, se présente par le basculement de la méthode de la décomposition des nitrates rapportée rapporté par N.S.Kini *et al.* [3] d'une voie indirecte vers une directe et appartenant a la chimie douce.

- **Traitements préliminaires**

Pour l'élaboration de notre échantillon, le choix des composés de départ n'est pas pris au hasard, car leurs granulométries ainsi que leurs mise en forme sont ; sans aucun doute, les étapes qui revêtent le plus d'attention car elles sont responsables des défauts structuraux et/ou microstructuraux des produits finaux [4], par conséquent, une mauvaise homogénéité chimique ou une distribution en taille de particules inadaptée. Il dépend également des conditions de mise en forme trop douces ou trop sévères qui conféreront aux composés finaux des propriétés déplorables qui seront probablement difficile à améliorer par la suite.

Afin de minimiser l'impact de ces facteurs et pour plus de précaution, nous avons réalisé des traitements préliminaires pour les produits de base utilisés le long de cette élaboration. Les conditions de ces traitements dépendent des propriétés chimiques, physiques et physico-chimiques des composés de départ ainsi que les propriétés du composé ciblé. Leurs rôles est d'assurer au maximum l'obtention les stœchiométriques du produit final.

Les produits de base que nous avons utilisés sont : les carbonates de baryum BaCO₃, les carbonates de calcium CaCO₃, les carbonates de strontium SrCO₃ (pour les composés substitués), l'oxyde de cuivre CuO et l'oxyde de lanthane La₂O₃. Les carbonates de baryum ainsi que l'oxyde de cuivre ont subi un traitement à une température de 200°C durant 5h [5] car ils sont hygroscopiques, capable d'absorber l'humidité de l'air. L'oxyde de lanthane est aussi hygroscopiques mais il manifeste une spécificité par rapport aux autres produits de départ, il a la capacité d'adsorber le dioxyde de carbone qui se trouve dans l'air [6]. L'utilisation de cet oxyde n'est pas facile, il peut réagir à la température ambiante avec l'humidité et peut se transformer partiellement en phase hydroxyde La(OH)₃ pour finir en un composé dont la formulation chimique est : La(OH)_{2-2x}(CO₃)_x; ou x dépend de la durée de l'exposition à l'air [7] selon le model réactionnel [8] :



L'oxyde de lanthane (La₂O₃) est chauffé à une température 800-830°C pendant 2 heures. Il est immédiatement refroidi jusqu'à température ambiante et directement utilisé, car il est plus réactif après la décarbonatation.

Après l'étape préliminaire, le mélange des produits de base La₂O₃, BaCO₃, CaCO₃ et CuO avec les rapports stœchiométriques tels que : La / Ba = 1/1, La / Ca = 1 / 1 et La /Cu = 1/3 est effectué (sans aucun

broyage). Une quantité volumique d'eau distillée (100ml pour 15g du mélange solide [3]) est ajoutée suivie par l'une des étapes les plus critiques, qui consiste à l'ajout de l'acide nitrique HNO_3 (30%, $d=1.18$). Le choix de ce pourcentage (30% en masse) n'est pas pris au hasard. Il est basé sur sa température d'ébullition qui contribue directement à fixer une condition expérimentale au niveau de la température d'une étape ultérieure du mode opératoire. Nous avons opté pour un ajout avec excès de l'acide nitrique afin de favoriser les réactions de nitruration (formation optimale des composés nitrates désirés). La réalisation de cet ajout est effectuée en goutte à goutte à cause des réactions exothermiques impliquées et dans le but d'éviter toute éventuelle éclaboussure de l'acide au contact avec l'eau, d'ailleurs, c'est aussi pour cette raison que la présence de l'eau doit impérativement précéder celui de l'acide nitrique (capacité de diffusion de la chaleur de l'eau est plus grande que celle de l'acide nitrique). Une solution vert-bleue est obtenue, elle (couleur) reflète la présence des ions Cu^{2+} dans la solution aqueuse.

Il est connu que l'acide nitrique est donneur comme capteur de proton. C'est une caractéristique commune avec celle de la molécule d'eau. Ce point commun fait que le mélange ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$) est miscible, par conséquent, le volume de l'acide augmente d'où sa densité diminue et sa température d'ébullition augmente [9]. Utiliser un acide concentré à 100% dont la température d'ébullition est au voisinage de 89°C par exemple, imposera une température d'évaporation inférieure dont la durée de l'opération sera très longue. L'acide nitrique à 30% est l'acide qui présente une température d'ébullition proche à celle de la déshydratation tout en offrant un pourcentage en masse plus élevé que de ceux dont la température d'ébullition va de 101 à 103°C (10 et 20%, respectivement). Hors, l'acide nitrique azéotrope (68%) dont la température d'évaporation est égale à 122°C impose une température d'évaporation moindre, 110°C par exemple. Ainsi le pourcentage en masse de l'acide nitrique impose la température d'évaporation.

L'étape qui suit, consiste à l'exécution de l'étape de l'évaporation. Cette dernière est effectuée à 100°C et elle a duré 24 heures. Nous avons utilisé une étuve type UFE700 Memmert pour la réalisation de cette étape par soucis d'homogénéité thermique et pour assurer un transfert thermique rapide par le brassage interne de l'air qui se fait sans ventilation. Après évaporation, Une masse solide d'un aspect gluant est obtenue. Cet aspect est imposé par le caractère visqueux de l'acide nitrique [10] et le caractère déliquescent des nitrates formés, à savoir, nitrate de cuivre, de calcium et de lanthane.

Afin d'éviter toute éventuelle modification au niveau de l'aspect physique du mélange comme par agglomération des grains par exemple, et aller au delà de l'aspect gluant obtenu, l'intervention directe d'une pyrolyse à $150^\circ\text{C}/2$ heures est nécessaire pour :

- Elimination de l'excès de solvants (les nitrates obtenus sont toujours imprégnés par le solvant) tout en permettant d'utiliser n'importe quel pourcentage d'acide nitrique, vu que la plus haute température d'ébullition est celle du mélange azéotrope qui est de 122°C .
- Garantir un meilleur contrôle de l'homogénéité.

- Obtention de poudre fine (le but des broyages dans la voie conventionnelle)

L'aspect gluant s'est transformé à un aspect en poudre (noire) après la pyrolyse. La poudre est divisée en deux parties. Une partie (Ech1) a subi un chauffage à 500 et 750°C durant 24heures et l'autre partie (Ech2) est portée directement à la température de cristallisation du composé ciblé, soit 930°C pour la même durée sous forme de pastille obtenue suite à une pression de 5 ton/5 min. Ces températures ont été choisies en tenant compte des températures de formation des oxydes précurseurs suite à la décomposition des nitrates de cuivre (400°C), de baryum (562°C), de calcium (563°C) et de lanthane entre 600°C et 700°C. La durée de la cristallisation (habituellement 12h à la même température, est prolongée jusqu'à 24heures dans l'espérance de réaliser une formation optimale de la phase ciblée.

Les cycles de frittages (6), (7) et (8) ainsi que les broyages (11) (voir fig.III.2) entamés dans la décomposition des nitrates pour l'obtention du composé YBCO7 sont primordiales afin de réaliser la diffusion des oxydes à des températures égales à 875°C, 900°C et 925°C respectivement et pour une durée de 24heures chacune. Ces traitements thermiques sont intercalés par des broyages (d'une durée totale de 3 heures). Par ces cycles, la méthode de la décomposition des nitrates bascule du milieu doux vers un milieu à conditions sévères (conditions spécifiques de la voie conventionnelle). Dans notre approche, les traitements thermiques :(5) calcination et les cycles de frittage (6), (7) et (8) ainsi que les 3heures du broyage (11) sont complètement éliminés et remplacés par une pyrolyse à 150°C pendant 2heures qu'intervient, non seulement pour l'élimination de l'excès du solvant (la réalisation d'un séchage) mais aussi pour garantir un meilleur contrôle de l'homogénéité des constituants du mélange [11] (contraintes déplorables) et le cadre des conditions de mise en forme pas trop sévères, voir même douces, et, qui, rappelons-le est l'un des buts de ce travail.

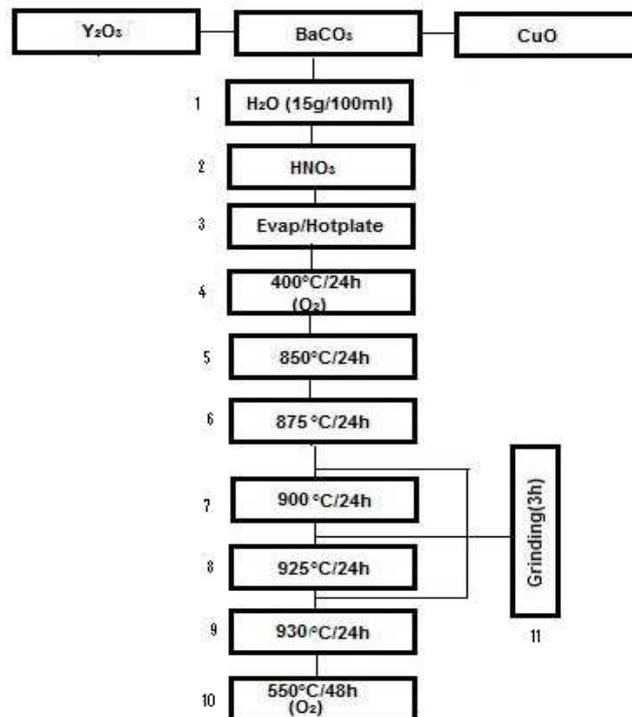


Figure III.2 : Etape de synthèse pour l'obtention du composé YBa₂Cu₃O_y

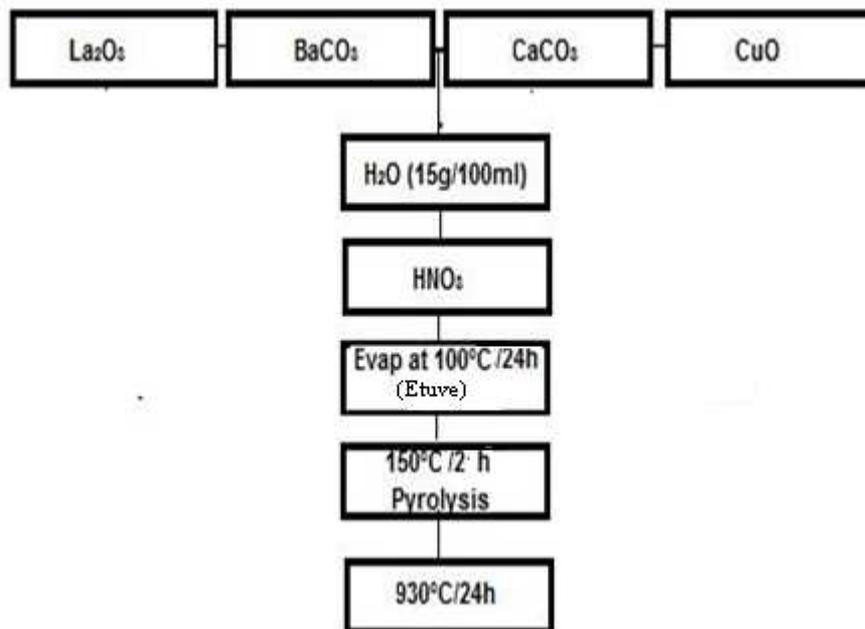


Figure III.3: Nouvelle Approche pour la préparation de $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ par la décomposition des nitrates.

Toutefois, il faut rappeler aussi que le caractère supraconducteur des composés YBCO7 est obtenu seulement en assurant des traitements sous atmosphère oxygénée, alors que le composé La1113 présente un caractère supraconducteur même étant déficient en oxygène (voir chapitre I), d'où nous n'avons pas trouvé utile de les réaliser et elles ne sont en aucun cas prises en compte dans d'éventuelles études comparatives.

III. 3.2- Etude Structurale et microstructurale

III.3.2.1- Caractérisation par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X pour le composé non substitué La1113 déficient en oxygène est réalisée à l'Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel- au sein du laboratoire des matériaux avec les conditions d'enregistrement suivantes :

- Diffractomètre D8 Advance Bruker
- Température ambiante
- Intervalle allant de 10° à 70° avec un pas de 0.04°
- Rayonnement : $\lambda=1.5418\text{\AA}$
- Tube de diffraction X : tension 40kV, courant d'électron 40 mA

L'indexation des paramètres et l'affinement de la maille sont réalisés en utilisant le logiciel Jana2006 [12].

Ech1 :

Les diffractogrammes obtenus par l'analyse DRX de l'Ech1 traité à 550°C puis à 750°C pour une durée de 24h révèlent que les composés sont mal cristallisés (Fig.III.4, Fig.III.5 respectivement). Néanmoins, nous constatons que, d'une part, des positions 2théta se sont distinguées par une possibilité d'identification

des pics correspondants. Ces derniers appartiennent aux composés La_2BaO_x (JCPDS 42-0337) majoritaire et BaCuO_2 (JCPDS 38-1402). D'autre part, qu'à 750°C , certains de ces pics ont connu une extinction simultanément avec le début de croissance de la phase ciblée La1113 aux positions 2Θ : $32,73^\circ$ et $38,75^\circ$ (Fig.III.5).

Toutefois, et en se basant sur les températures de décomposition des nitrates rapportées par Kini *et al* [3], à la température de 550°C seuls les nitrates de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) se sont décomposés pour donner l'oxyde CuO (400°C) qu'à son tour il réagit avec les nitrates de barium ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) pour former l'oxyde ternaire BaCuO_2 .

O.G.Chigareva *et al* [13] a rapporté dans son étude sur la formation de phase lors de l'élaboration à l'état solide du composé appartenant à la matrice ($\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{BaO}$), tout en partant des oxydes de Cu, d'Y et le composé contenant Ba en nature de nitrate, de carbonate et/ou d'oxalate, que l'oxyde BaCuO_2 apparaît à la température de 800°C et que cette apparition dépend de la nature du composé qui contient le barium (BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaC_2O_4). Concernant notre échantillon, à la température de 550°C , les nitrates de barium n'ont pas connu de décomposition, et l'apparition du composé BaCuO_2 à une température inférieure à 800°C revient à la réaction entre BaCO_3 et CuO . D'autre part, selon K. Sucharitha *et al* [14] le mélange réactionnel contenant $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ pour l'obtention du composé appartenant au système La-Ba-Cu-O est plus lent qu'en utilisant un mélange réactionnel contenant du BaCO_3 . Hors, à la température de 750°C , des traces du composé La1113 sont détectées. Cette présence (à une température inférieure à 800°C) peut être due à une conversion importante des composés précurseurs à cette température.

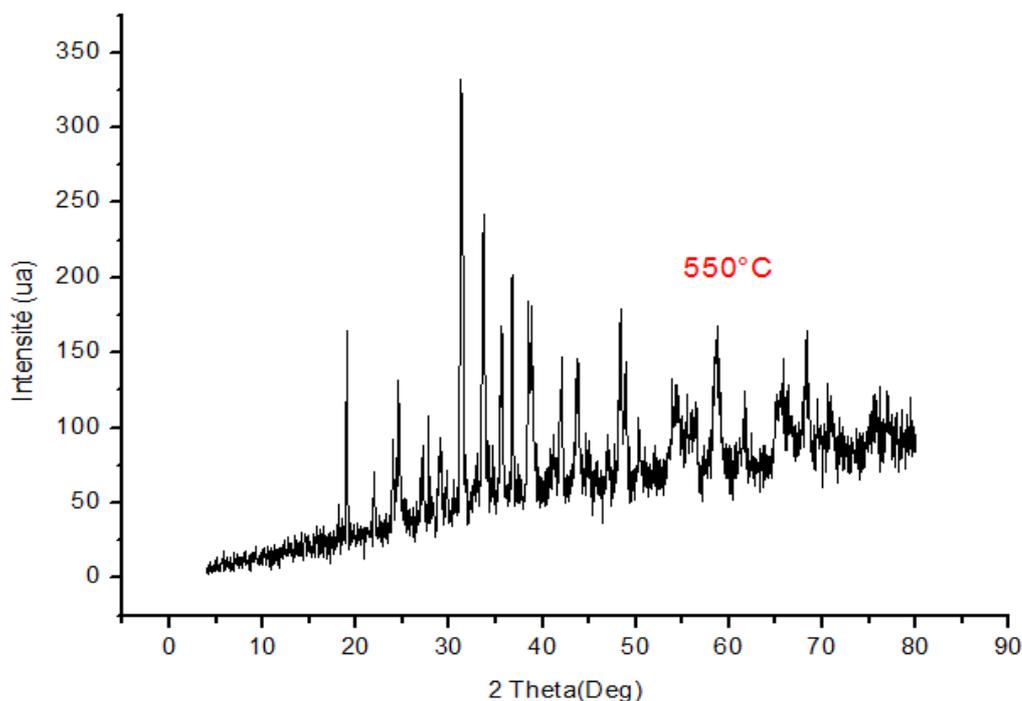


Figure III.4 : Diffractogramme de l'échantillon traité à 550°C .

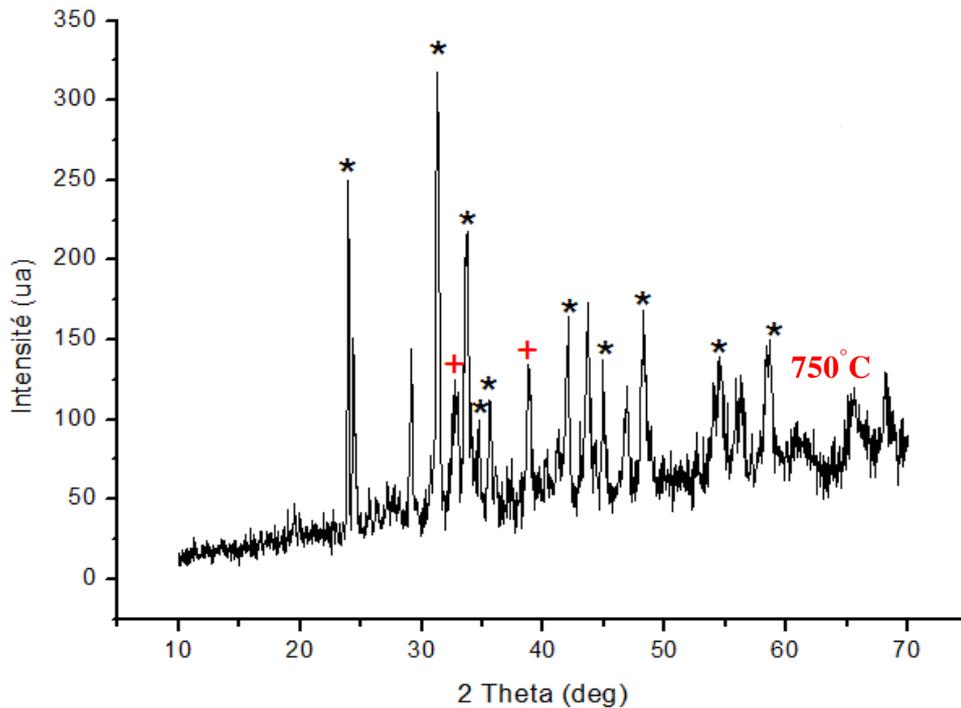


Figure III.5: Diffractogramme de l'échantillon traité à 750°C (*): La_2BaO_x . (+) : La1113

Ech2 :

Nous avons réalisé la cristallisation du composé en le portant à une température de 930°C durant 24heures et non pour une durée de 12heures comme le rapporte la littérature. La Figure III.6 présente le diagramme obtenu suite à l'analyse DRX de la deuxième partie (Ech2). Après identification, il s'est avéré que les raies de diffraction enregistrées sont attribuées au composé La1113 avec un arrangement triple pérovskite ($\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_9\text{O}_y$) de la fiche JCPDS (47-0679) et dont les directions cristallographiques sont: (002), (003), (102), (103), (104), (113), (006), (115), (203), (116), (214)et (206). Nous avons constaté que les phases rencontrées dans les diffractogrammes (BaCuO_2 (JCPDS 38-1402) et l'oxyde La_2BaO_x (JCPDS42-0337)) de l'Ech1 ont persisté par une présence minimale (en traces). Il est à noter qu'aucune trace des composés de départ n'est détectée, ni même celles des composés oxydes précurseurs obtenus suite à la décomposition des nitrates, cette absence reflète la réaction optimale des composés oxydes précurseurs et les composés de base pour former la phase ciblée ainsi que l'efficacité des étapes suivies pour l'obtenir.

La phase (BaCuO_2) est souvent rencontrée suite à la préparation des composés supraconducteurs type YBCO et ses composés parents. E.F. Paulus *et al* [15] a rapporté que cette phase est présente dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ obtenu par les méthodes de flux et elle est considérée comme une phase parasite, un autre auteur [14], rapporte que la même phase est présente en utilisant la méthode de la réaction des solides, L.D.L.S. Valladares *et al* [2] l'a détecté en étudiant le composé La1113 obtenu par la précipitation des oxalates. Selon U. Anselmi-Tamburini *et al* [16] la température de formation de la phase BaCuO_2 obtenue par le mélange de BaCO_3 et CuO est égale à 860°C. À des températures plus élevées, la réaction est plus

complexe et la conversion complète des produits de base en BaCuO_2 n'est obtenue qu'avec l'intervention de plusieurs traitements thermiques sous oxygène pur. Cette température (de formation) a tendance à baisser si on parte de BaO et CuO et sans aucun traitement thermique tout en assurant une atmosphère riche en oxygène pur. Les composés oxydes de baryum et de cuivre, selon notre approche, sont considérés étant des composés précurseurs obtenus suite à la décompositions des nitrates $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO})_2$ qui contribuent à la croissance de la phase La_{1113} . Une étude de synthèse de [13-14-2-15] peut expliquer (à partir des oxydes précurseurs évoqués) la formation de cette phase sous air et en absence des traitements thermiques. Ce composé présente une symétrie cubique du groupe d'espace $\text{Im}3\text{m}$ avec le paramètre $a = 18.347(2)\text{Å}$ [13].

Cependant, la phase secondaire La_2BaO_x (majoritaire à la température de 750°C) a connu l'extinction de la majorité de ses pics correspondants lorsque la température passe de 750 à 930°C . A cette température, sa trace est repérée seulement aux positions 2θ : $35,68^\circ$, $36,52^\circ$, $44,44^\circ$ et $48,79^\circ$ dont les directions cristallographiques sont : (311), (150), (440) et (002) respectivement. Selon le diffractogramme rapporté par Juan Feijóo *et al* [1] cette même phase est présente en trace dans le composé obtenu par la méthode sol gel.

Nous avons constaté que les pics caractéristiques de cette phase sont décalés à droite. Le décalage ; d'une manière générale, est expliqué par la faible absorption des rayons X par l'échantillon, ce qui n'est guère le cas des pics caractéristiques du composé La_{1113} (ne manifestent aucun décalage), cela nous a permis de conclure que le décalage en question est peut-être dû à des contraintes au sein de la maille La_2BaO_x et non au profit instrumental. Les paramètres de la maille obtenu suite a l'indexation des pics dans le groupe d'espace $\text{P4}/\text{mmm}$ du système quadratique sont obtenu en utilisant le logiciel Jana2006 avec $a = b = 3,873(7)\text{Å}$; $c = 11,595(4)\text{Å}$ et un volume $V = 1,74.43\text{pm}^3$. Concernant la phase La_2BaO_x , les résultats de l'indexation des paramètres de la maille révèlent qu'il présente une symétrie orthorhombique dont le groupe d'espace est Pnm . Le Tableau [III.1] rassemble les résultats de l'indexation des paramètres du composé La_{1113} ainsi que ceux du composé La_2BaO_x .

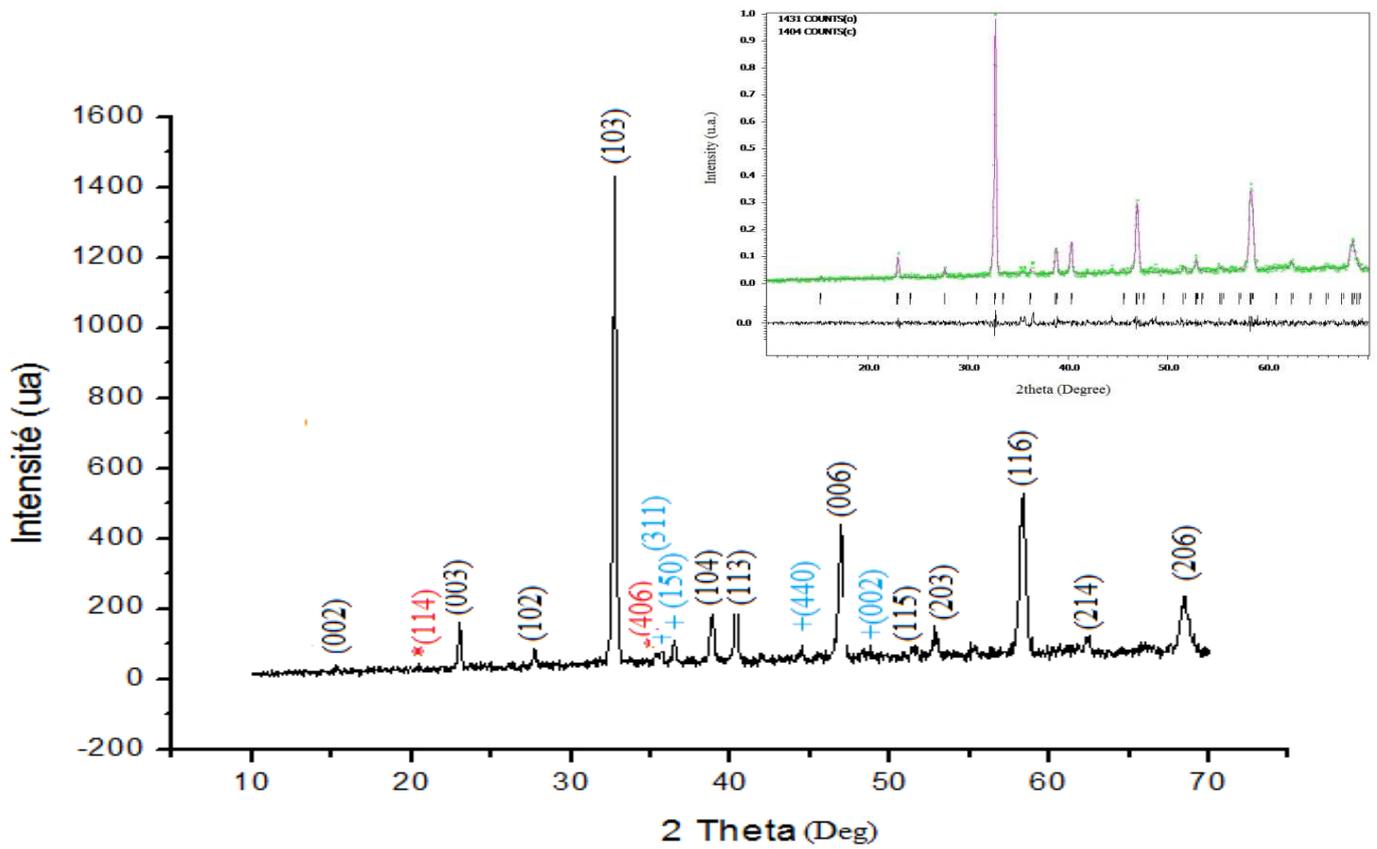


Figure III.6: Diffractogramme du composé La1113. Phases secondaires : (+) : La_2BaO_x , (*) : BaCuO_2

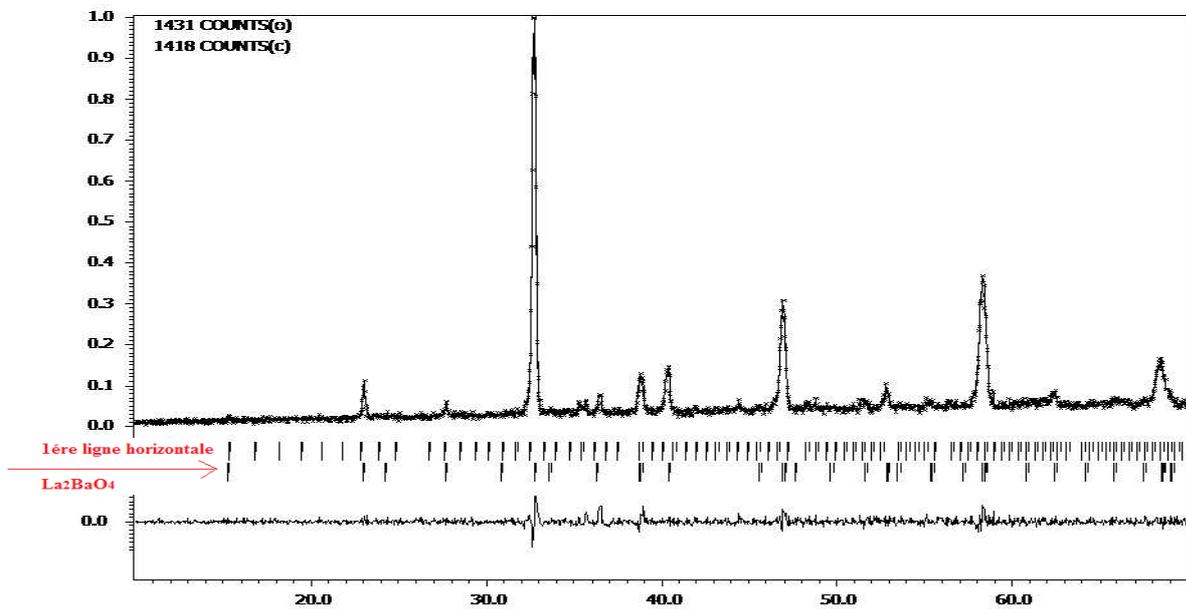


Figure III.7 : Diffractogramme du composé La1113 montrant les positions des pics de Bragg de la phase secondaire La_2BaO_4 à la première ligne horizontale

Paramètres / Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(pm ³)	R _p %	R _{wp} %	GOF
La1113 triple pérovskite	3.873(7)	3.873(7)	11.595(4)	1,74	9.71	13.39	1.13
La ₂ BaO ₄	10.648	12.670	3.733	5,03	9.14	12.61	1.07

Tableau [III.1] : Paramètres de la maille dominante La1113 et la phase secondaire La₂BaO₄

(R_p : facteur de profil, R_{wp} : facteur de profil pondéré et GOF de l'ajustement)

L'exploration de l'évolution de l'affinement du pic le plus intense (2θ=32.75°) pour La₃Ba₃Ca₃Cu₉O_y peut révéler d'une certaine manière la qualité du produit et l'ajustement instrumental. Le choix du paramètre : fonction pseudo-Voigt (pV) est basé sur le fait que cette dernière présente une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) avec une Gaussienne (G) (de même largeur à mi-hauteur) et qui s'exprime comme suit [17] :

$$P.V = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G \quad (1)$$

Avec η : Paramètre de forme ou paramètre de distribution des tailles des cristallites compris entre 0 et 1 (la fraction Lorentzienne). Pour η = 0, la fonction est purement gaussienne et pour η = 1, elle est purement lorentzienne. Cette convolution exprime donc, à la fois, le profil instrumental (et le profil échantillon, voir, les micro-contraintes, la taille des cristallites et l'absorption des rayons X par l'échantillon. Selon la Fig.III.8, l'évolution de courbes calculées (ligne continue) selon la fonction pseudo-Voigt pour les différents cycles d'affinement s'effectue de manière harmonieuse pour le composé obtenu selon notre approche (Courbe en croix vertes) avec un ajustement quasiment parfait.

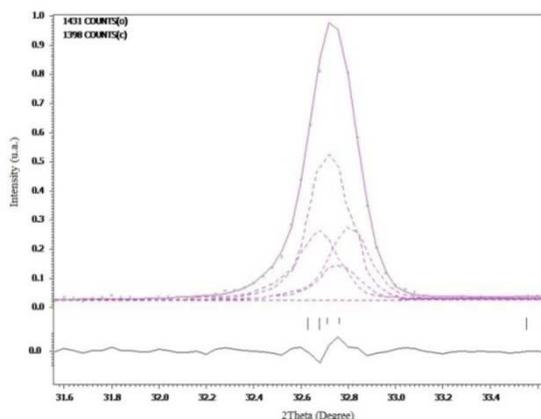


Figure III.8 : Superposition de la courbe calculée (ligne continue) et la courbe expérimentale du pic le plus intense dont la position 2θ=32.75°. En vert : distribution obtenue expérimentalement

III.3.2.2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

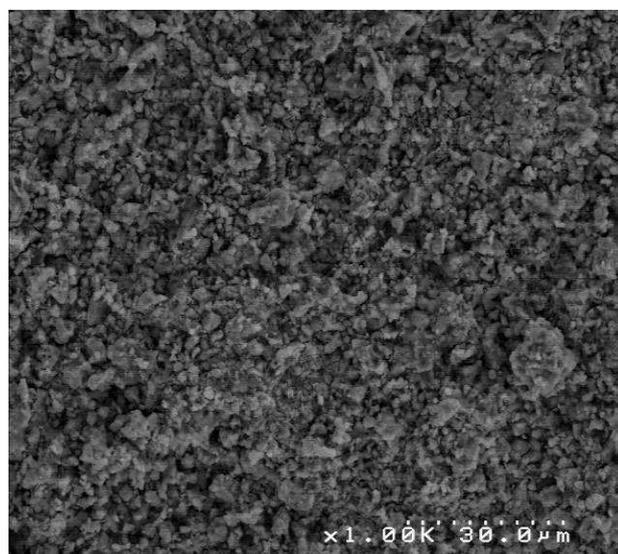
L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est réalisée à l'institut européen des membranes (Montpellier-France) équipé d'un MEB type Hitachi S4500 avec une inclinaison de 45° pour

une durée de 20 secondes. La micrographie obtenue (voir Fig.III.9), nous dévoile, une morphologie granulaire avec une faible porosité.

La Figure III.10 présente le résultat du calcul par voie statistique de la taille moyenne des grains dont la réalisation est effectuée par la technique du traitement d'image par ordinateur (computer image processing technique) [18] ou les résultats sont enregistrés sous forme d'histogramme. Nous relevons que les tailles des grains minimales et maximales sont comprises entre 1,85µm et 7,75µm. La taille moyenne des grains D est égale à 2,5µm. Un autre calcul de la taille moyenne des grains est effectué en utilisant la formule de Scherrer [19].

$$D = \frac{0,916\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

Avec : λ est la longueur d'onde des rayons X, θ_{hkl} : L'angle de Bragg,, β_{hkl} : la largeur mi-hauteur(en radian).



Accelerating
Voltage: 20.0 kV
Magnification: 250
Detector: Nanotrace

Figure III.9: Image MEB pour le composé La1113 obtenu selon notre approche

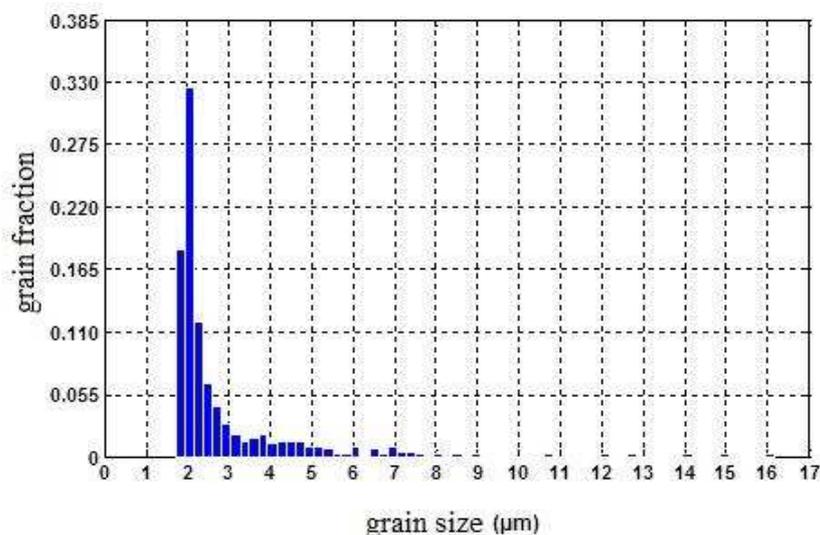


Figure III.10 : Distribution de la taille des grains en fonction de fraction de grain

Le résultat obtenu révèle que la taille moyenne des grains est de l'ordre nanométrique, à savoir $D = 33\text{nm}$. Cette taille présente la moitié de celle rapporté par V. Luis de Los Santos [2] ($D= 73\text{nm}$) dans son étude du composé La1113 obtenue par la précipitation des oxalates ou il a signalé qu'elle est grandement inférieure à celle du même composé obtenu par la voie conventionnelle (à savoir : D est de l'ordre d'une dizaine de microns). En comparant les valeurs de (D) calculées par les deux méthodes, il est claire que l'écart est grand. Et il s'explique par le fait que la formule de Scherrer fausse les resultats pour les gros grains et elle n'est valide que pour les tailles des petits cristaux ($D= 33\text{nm}$) et qu'un seul grain contient plusieurs cristallites et pas seulement un ($D = 2,5\mu\text{m}$) [20]

III.3.2.3- L'analyse par énergie dispersive (EDAX)

Les analyses qualitatives (voir Fig.III.11) ainsi que quantitatives (Tableau [III.2]) réalisées par la dispersion d'énergie (EDX) révèlent la présence des cinq éléments constituant de la matrice La-Ba-Cu-Ca-O. Nous avons constaté l'absence de tout élément étranger qui aurait pu être généré durant les périodes de synthèse ou durant la caractérisation. Cette absence témoigne de la bonne qualité de l'échantillon au niveau de la pureté. En outre, la présence de la raie K de l'élément carbone est due probablement au scotch de carbone que nous avons utilisé pour fixer l'échantillon dans la chambre d'analyse et/ou à la pompe de diffusion dont le MEB est équipé pour assurer le vide secondaire dans le canon à électrons; qui, généralement génère du carbone et /ou de l'hydrogène comme élément contaminant. Après le calcul du pourcentage des masses moléculaires, nous avons obtenu les résultats suivants : 16%La, 21%Ba, 7%Ca, 29%Cu et 27%O,

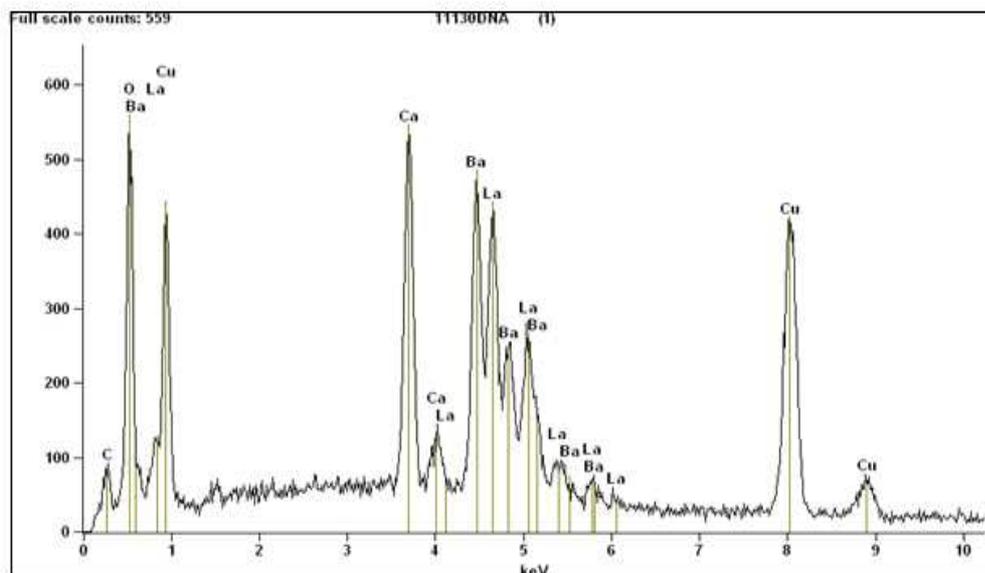


Figure III.11: Analyse qualitative EDAX du composé La-1113

Elément	Masse%	Atome %	Line Erreur	Formule	Composé %
<i>C- K</i>	4.97	14.33	+/- 1.18	C	4.97
<i>O- K</i>	26.00	56.24	+/- 1.18	O	26.00
<i>Ca- K</i>	6.67	5.76	+/- 0.14	Ca	6.67
<i>Cu- K</i>	27.35	14.90	+/- 0.41	Cu	27.35
<i>Ba- L</i>	19.81	4.99	+/- 0.24	Ba	19.81
<i>La- L</i>	15.19	3.78	+/- 0.20	La	15.19
<i>Total</i>	100.00	100.00			100.00

Tableau [III.2] : Analyse quantitative du composé La1113

Pour avoir une idée plus précise sur la distribution des éléments constitutants de notre matrice, nous avons effectué des analyses en choisissant ; aléatoirement, sur la surface à analyser trois points : pt1, pt2 et pt3 appartenant aux sections 1, 2 et 3 respectivement (forme rectangulaire sur FigIII.12). Les résultats de l'analyse montrent que les éléments La, Ba, Ca, Cu, O sont présents au niveau des trois points choisis, qu'aucune trace d'élément étranger n'est relevée, hors le carbone, et pour les mêmes raisons déjà évoquées. Néanmoins, l'analyse quantitative réalisée sur ces trois points révèle que le pt1 et pt2 ne présentent aucun excès considérable et aucune déficience significative en éléments constitutants, par contre le pt3 par rapport aux deux autres points, dévoile un excès important en Ba et une déficience pour le reste des éléments.

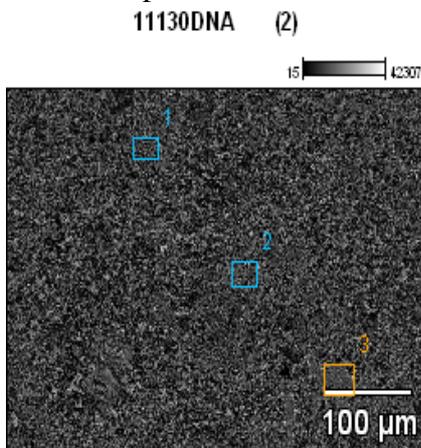


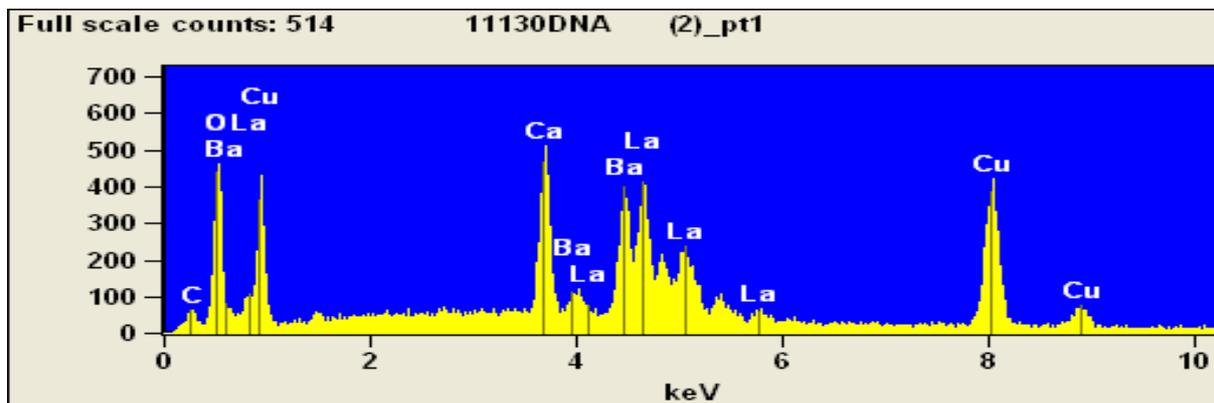
Image Name: 11130DNA (2)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 250

Detector: Nanotrace

Figure III.12 : Les sections 1,2 et 3 contenant les points pt1, pt2 et pt3 respectivement (mode TVSCAN)



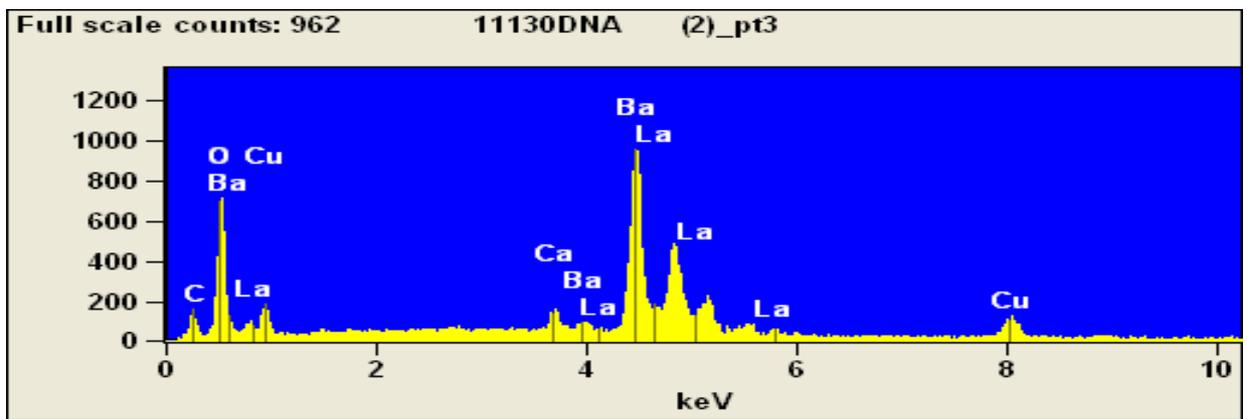
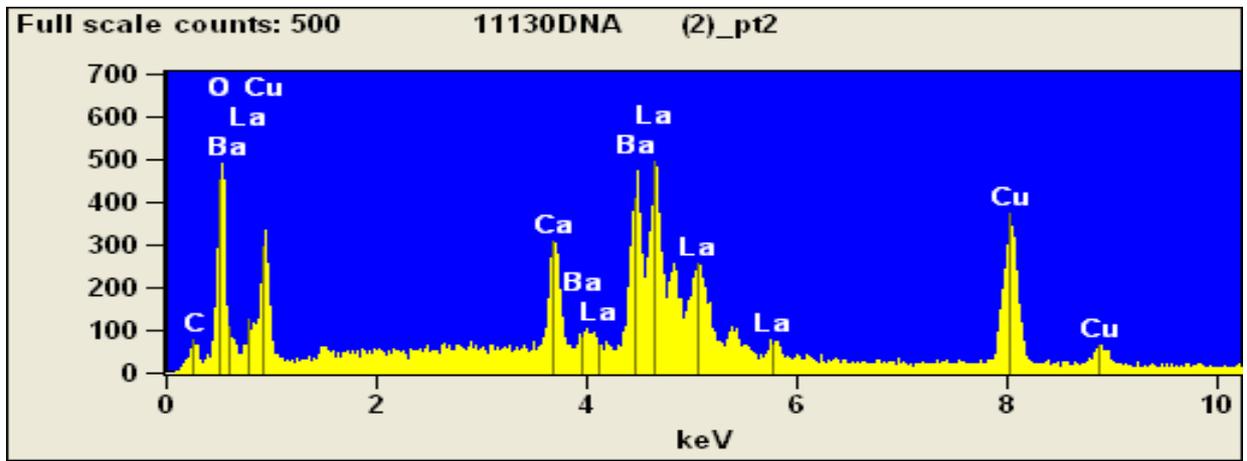


Figure III.13 : Analyse qualitative sur les points : pt1, pt2 et pt3 choisis aléatoirement sur la surface

		<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Cu-K</i>	<i>Ba-L</i>	<i>La-L</i>
<i>masse%</i>							
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt1</i>	4.12	25.08	6.66	27.89	19.93	16.33
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt2</i>	4.73	24.38	4.10	25.17	21.73	19.90
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt3</i>	6.65	28.11	1.33	6.73	50.31	6.87
<i>Atome %</i>							
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt1</i>	12.35	56.42	5.98	15.80	5.22	4.23
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt2</i>	14.48	56.08	3.76	14.58	5.82	5.27
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt3</i>	19.33	61.31	1.16	3.70	12.78	1.73
<i>(+/- 1 Sigma)</i>							
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt1</i>	+/-1.26	+/-1.27	+/-0.09	+/-0.46	+/-0.15	+/-0.22
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt2</i>	+/-1.30	+/-1.25	+/-0.14	+/-0.46	+/-0.29	+/-0.24
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt3</i>	+/-1.06	+/-1.09	+/-0.06	+/-0.31	+/-0.29	+/-0.14
<i>Formule</i>							
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt1</i>	C	O	Ca	Cu	Ba	La
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt2</i>	C	O	Ca	Cu	Ba	La
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt3</i>	C	O	Ca	Cu	Ba	La
<i>Composé %</i>							
		C	O	Ca	Cu	Ba	La
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt1</i>	4.12	25.08	6.66	27.89	19.93	16.33
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt2</i>	4.73	24.38	4.10	25.17	21.73	19.90
<i>11130DNA</i>	<i>(2)_pt3</i>	6.65	28.11	1.33	6.73	50.31	6.87

Tableau [III.3] : Analyse quantitative effectuée sur pt1, pt2 et pt3 de la surface.

III.3.3- Mesure de la température critique

Afin de s'assurer si le caractère supraconducteur du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène est présent, une mesure de la susceptibilité magnétique AC (Température critique T_c) est réalisée par le SQUID magnétomètre sous un champ de 100 Oe avec un pas de 5 à 120K. Le résultat obtenu confirme que le caractère du composé étudié est supraconducteur avec une température critique T_c égale à 63K. Cette valeur est en parfaite cohérence avec la littérature. D'ailleurs, C. Chen [21] a rapporté une T_c de 60K pour le même composé obtenu par la méthode conventionnelle, V.S. Awana a rapporté une valeur de 68K pour des composés traités sous atmosphère en oxygène $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta = 7.04$) [22]. La valeur 63K que nous avons obtenu tend à croître suite à un traitement sous un flux d'oxygène.

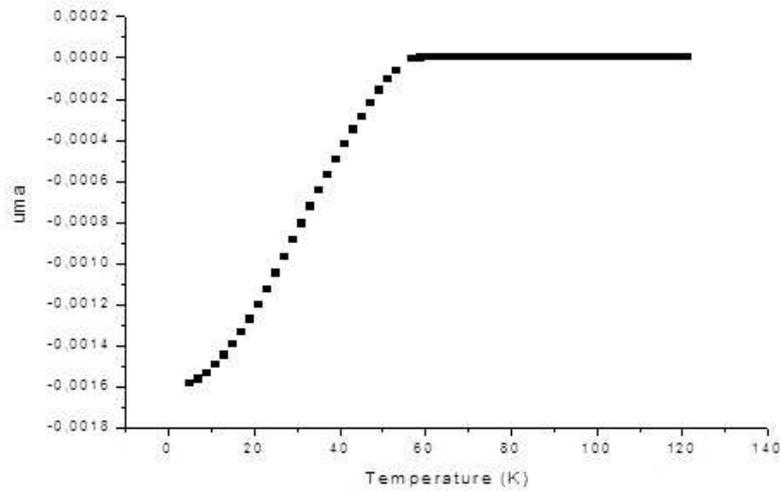


Figure III.14 : Mesure de la susceptibilité Magnétique AC du composé La1113 obtenu selon notre approche

III.4- Les composés substitués $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0,2,0,4$)

Les composés substitués $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0,2,0,4$) sont préparés en utilisant la nouvelle approche. Nous avons suivie minutieusement les étapes décrites précédemment pour l'obtention du composé non substitué en ajoutant l'élément Sr au système La-Ba-Ca-Cu-O dans sa nature carbonate.

III.4.1- Diffraction des rayons x

Les diffractogrammes obtenus suite à l'analyse par les rayons X des composés substitués par le strontium sur le site baryum avec des taux de substitution $x = 0,2$ et $0,4$ sont une étape préalable. En ce qui concerne notre analyse, elle se limite à l'identification des phases ciblées non seulement pour une éventuelle conclusion sur sa reproductibilité mais aussi pour avoir une idée plus claire sur l'impact de la substitution sur la morphologique et les propriétés physico-structurales des composés obtenus par l'approche proposé et, si elles sont en cohérence avec la littérature.

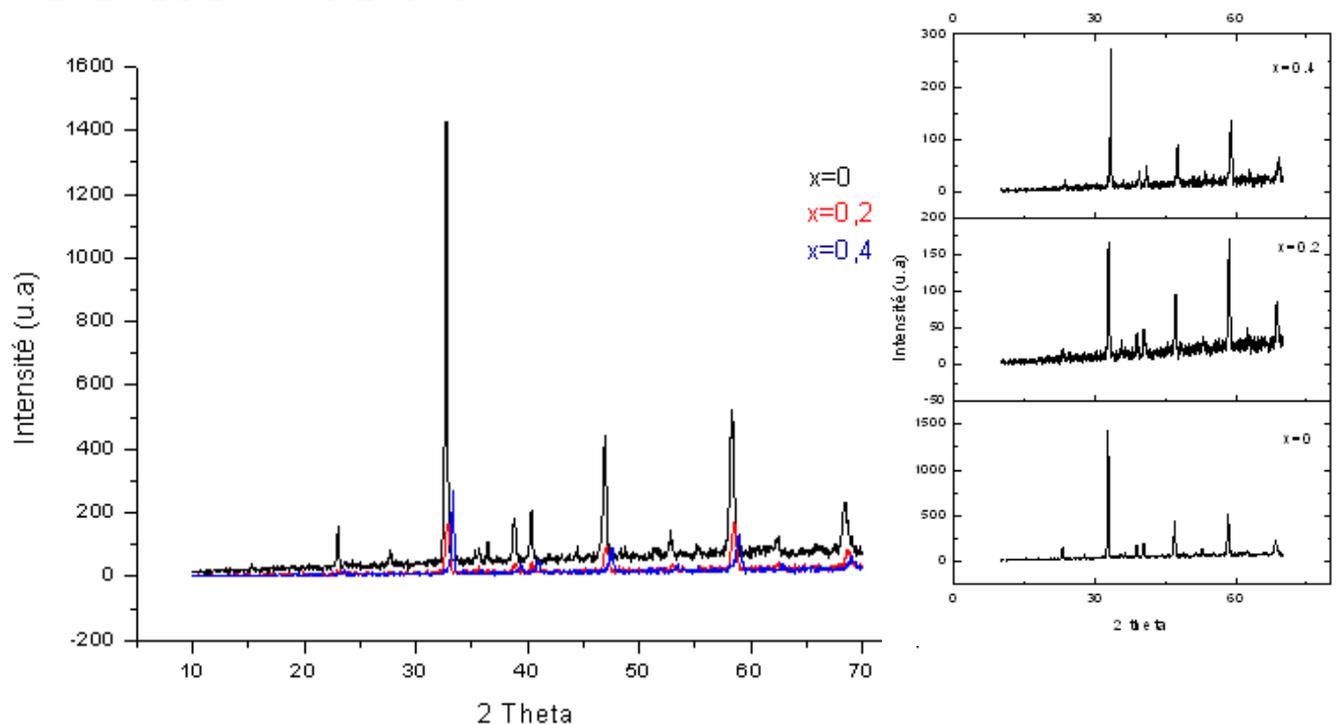


Figure III.15 : Superposition des diagrammes DRX des composés $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x : 0,0,2, 0,4$)

III.4.2- Etude microstructurale (Analyse MEB et EDAX)

L'analyse par microscopie électronique à balayage effectuée sur les échantillons des composés substitués avec des taux de $x = 0.2$ et 0.4 en strontium sur le site Ba, révèle qu'il y a évolution de la surface en fonction de l'augmentation en teneur x . Cette évolution s'exprime (hors l'effet optique) par l'accentuation de l'aspect poreux pour les composés substitués $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ par rapport au composé non substitué ($x=0$).

Le calcul de la taille moyenne des grains en utilisant computer image processing method a révélé qu'il y a diminution de cette dernière avec l'augmentation du taux de substitution, à savoir : $D=2,5\mu\text{m}$ ($x=0$), $D= 1,28\mu\text{m}$ $1,22\mu\text{m}$ pour $x=0,2$ et $0,4$ respectivement. Les valeurs D obtenus montrent d'une part, que la taille moyenne des grains du composé non substitué est quasiment le double de celles des composés substitués $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$, qui leurs tailles moyenne des grains sont quasiment égales.

Cette évolution de la taille moyenne des grains est comme inhibée par la substitution du composé par le strontium a partir d'un taux égale a 0.2 . ce qui confère a ce taux l'appellation du taux critique.

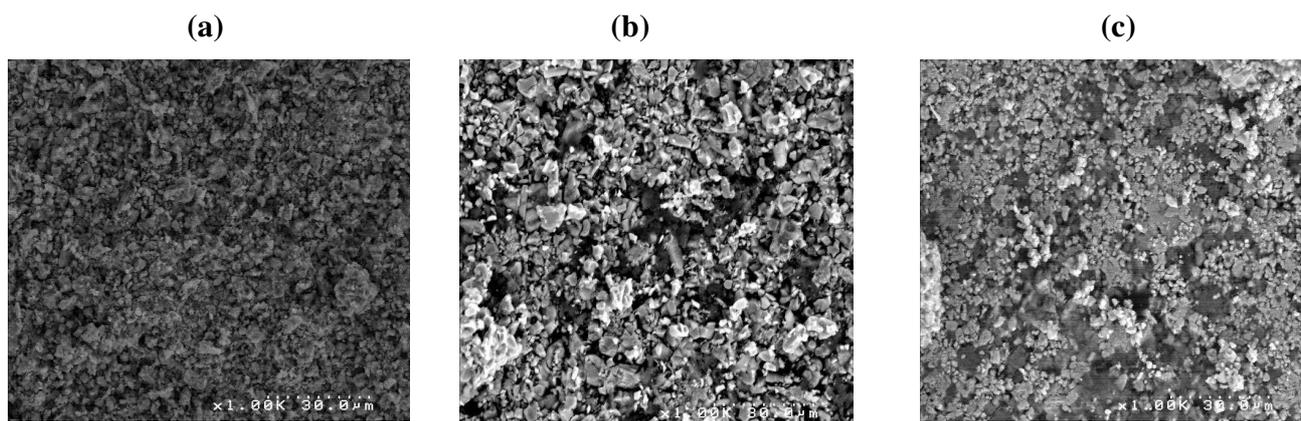


Figure III.16 : Image MEB des composés substitués. (a) : $x=0$, (b) : $x=0,2$ et (c) : $x=0,4$

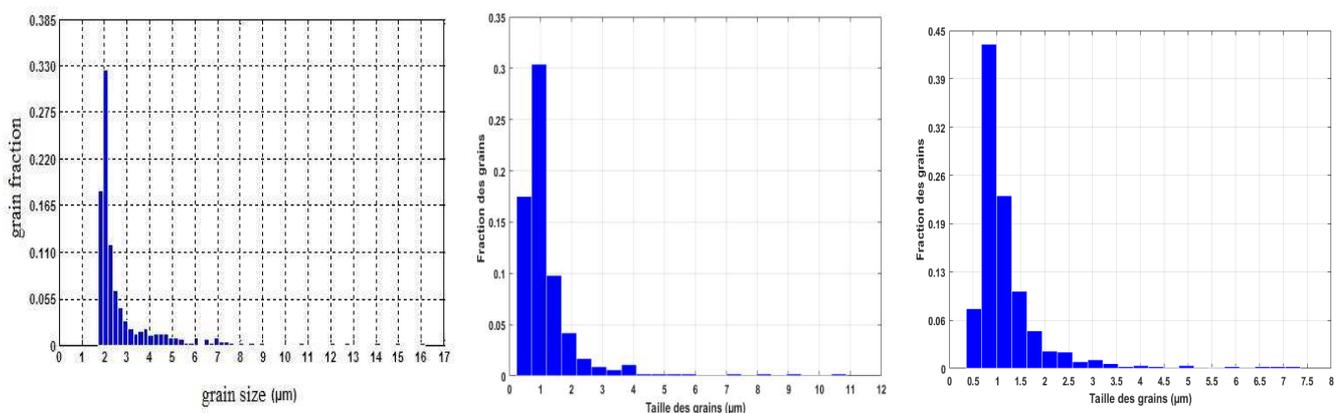


Figure III. 17 : Distribution de la taille des grains en fonction de fraction de grain. ((a) : $x=0$, (b) : $x=0,2$ et (c) : $x=0,4$

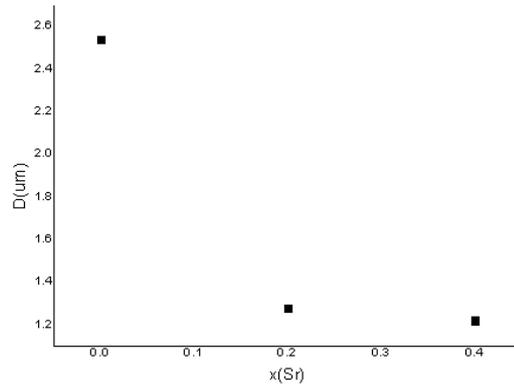
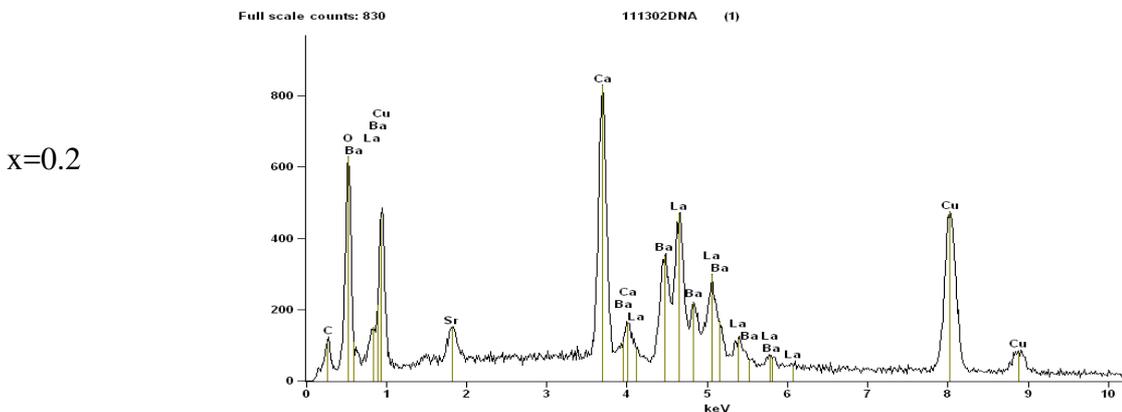


Figure III.18 : Evolution de la taille moyenne des grains D en fonction de x(Sr)

Les analyses EDX (qualitative et quantitative) réalisées pour les échantillons étudiés révèlent d'une part, que les éléments qui constituent la matrice des composés $\text{LaBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ sont (sans aucune exception) présents. Hors la trace habituelle du carbone, aucun élément étranger n'est présent pour le composé à $x=0.2$. Par contre, le composé $\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0.4$), un pic d'énergie de la raie K attribué au magnésium est présent. Cette présence est due probablement à la contamination ultérieure de l'échantillon (par le four ou la cristallisation s'est effectuée) car il est connu que des fours contaminés par des éléments légers, provoquent des contaminations aux échantillons lorsque ces derniers sont portés à des hautes températures.

%	La	Ba	Ca	Cu	O	Sr
$\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$	16	21	7	29	27	0
$\text{LaBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$	15	15	9	28	34	3
$\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$	14	12	7	29	34	4

Tableau[III.4] : Récapitulatif des calculs des pourcentages moléculaires du composé $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.2, 0.4$)



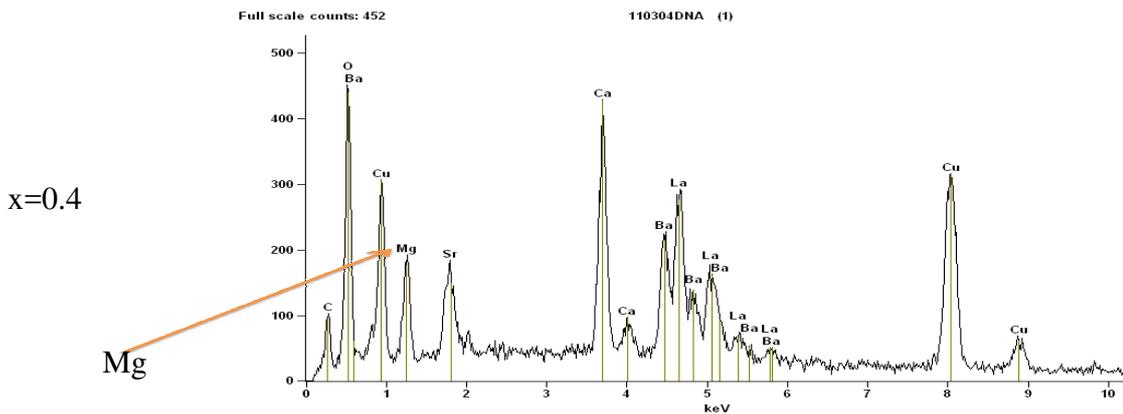
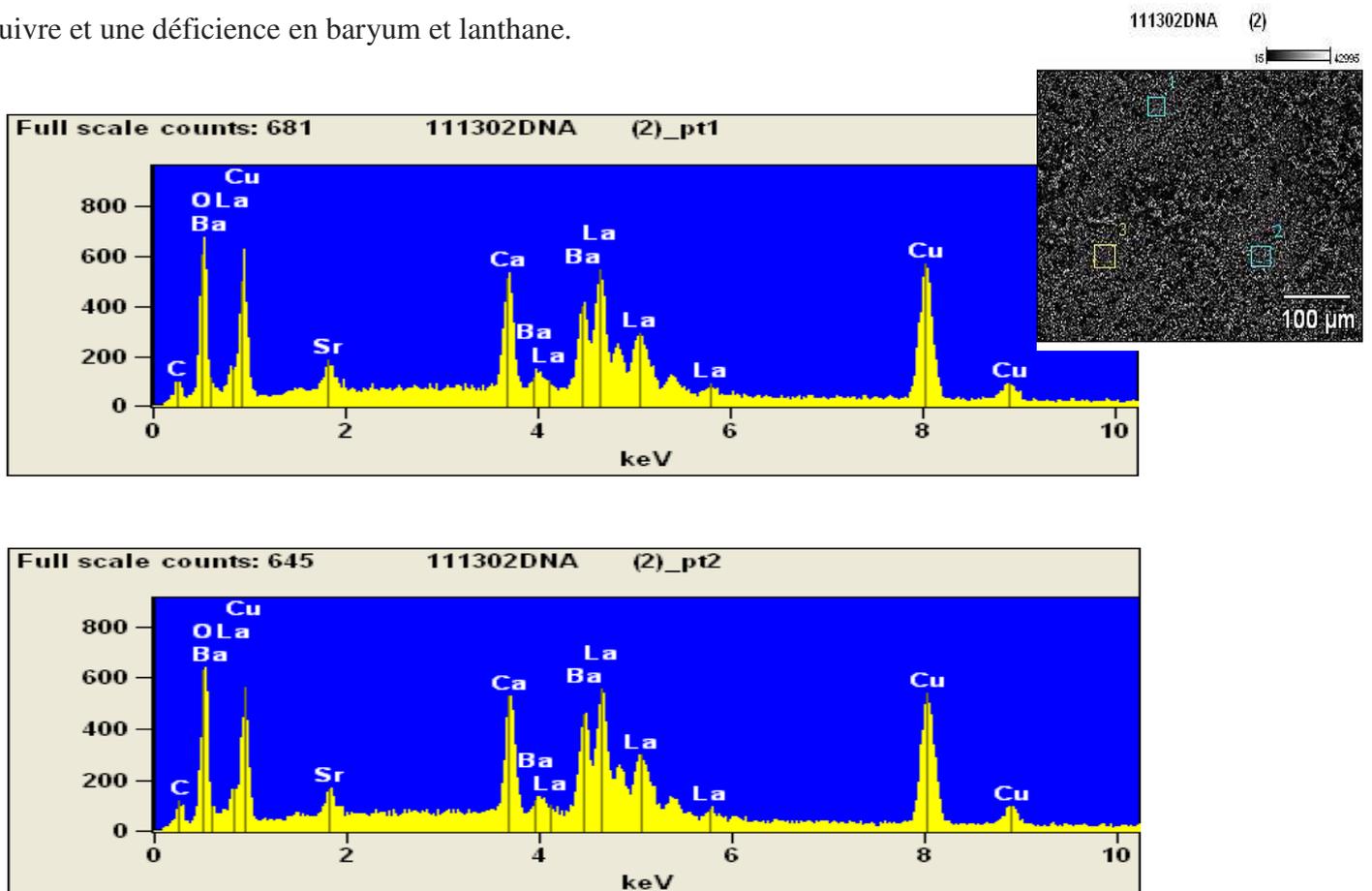


Figure III.19 : Analyse qualitative par EDX pour les composés à $x=0.2$ et 0.4

Comme fut le cas pour l'échantillon non substitué, des analyses EDX sont réalisées sur trois sections : 1, 2 et 3 contenant les points pt1, pt2 et pt3 respectivement pour l'échantillon dont $x = 0,20$ et pt1 et pt2 appartenant aux sections 1 et 2 pour l'échantillon dont la teneur en strontium est de $0,4$. (Fig.III.22). Les résultats obtenus révèlent la présence de tous les éléments pour les deux composés analysés. Le composé dont $x=0,20$ ne présente aucun élément étranger et les analyses le concernant sont présentées au Tableau [III.5]. L'analyse quantitative réalisée sur les différents points des différentes sections montre qu'il n'y a aucun cas de déficience considérable et/ou un excès remarquable d'un élément pour le composé $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$, hors le pt3 de la section3 présente par rapport aux pt1 et pt2 un excès en cuivre et une déficience en baryum et lanthane.



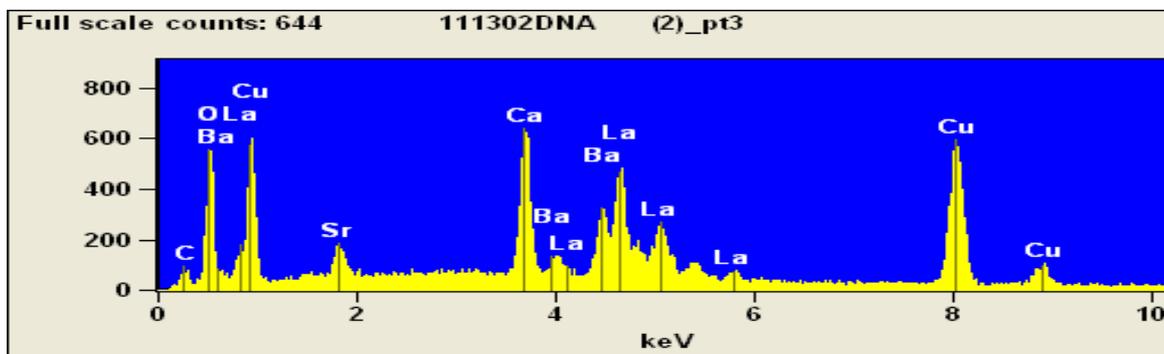


Figure III.20 : Analyse qualitative sur les points : 1, 2, 3 appartenant au section 1, 2 et 3 respectivement pour l'échantillon a x= 0,2

	C-K	O-K	Ca-K	Cu-K	Sr-L	Ba-L	La-L
<i>111302DNA (2)_pt1</i>	5.78	26.81	5.27	29.18	3.09	14.27	15.60
<i>111302DNA (2)_pt2</i>	5.86	25.57	5.11	27.74	2.83	17.10	15.79
<i>111302DNA (2)_pt3</i>	5.62	26.00	6.85	32.43	3.24	11.62	14.24

Tableau [III.5]: Analyse quantitative effectuée sur pt1, pt2 et pt3 appartenant aux sections 1, 2 et 3 respectivement pour le composé $\text{LaBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ainsi que les pourcentages moléculaires

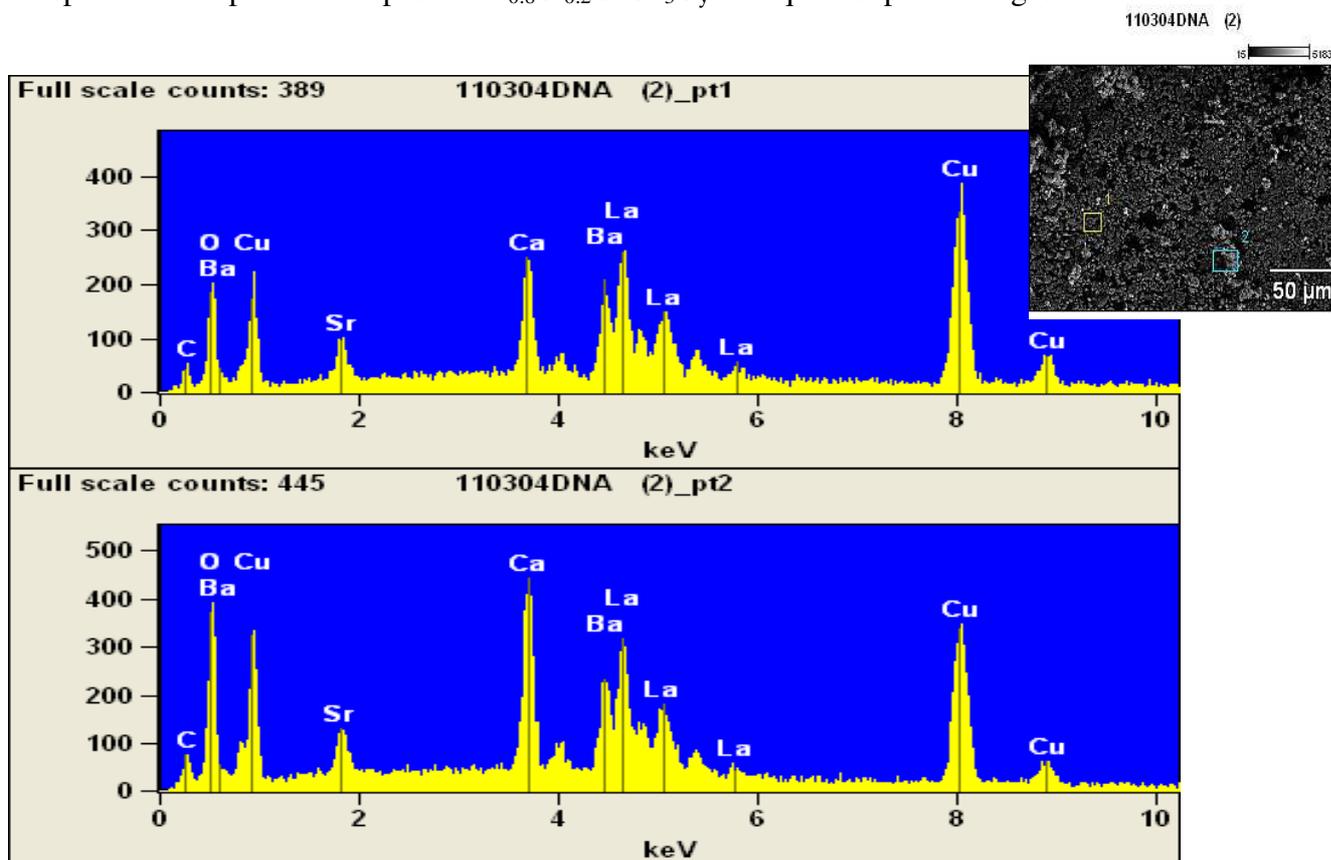


Figure III.21 : Analyse qualitative sur les points : 1, 2, 3 appartenant au section 1, 2 respectivement pour l'échantillon a x= 0,4

	C-K	O-K	Ca-K	Cu-K	Sr-L	Ba-L	La-L
110304DNA (2)_pt1	5.32	16.22	4.80	38.48	4.35	13.76	17.08
110304DNA (2)_pt2	6.71	27.11	7.20	29.94	3.69	11.27	14.08

Tableau [III.6]: Analyse quantitative effectuée sur pt1 et pt2 appartenant aux sections 1 et 2 respectivement pour le composé $\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$

Cartographie

Afin d'avoir une idée plus précise sur l'élément contaminant (Mg) détecté durant les premières analyses, une analyse complémentaire sur un troisième point est réalisée simultanément avec la réalisation d'une cartographie chimique afin d'explorer la distribution individuelle des éléments. Les résultats obtenus ont révélé qu'hors le Magnésium, le chlore (Cl) est détecté étant un élément contaminant (Fig.III .22). La cartographie réalisée vient conforter ce résultat, en nous permettant de s'acquérir des images superposées entre celles qui représentent la distribution de chaque élément (points en couleurs) et la zone de la surface choisie d'une manière aléatoire (Figure III .23). Il est nettement clair que la répartition de l'oxygène, du calcium et du strontium ne couvre pas toute la zone analysée contrairement au lanthane, le barium et le cuivre.

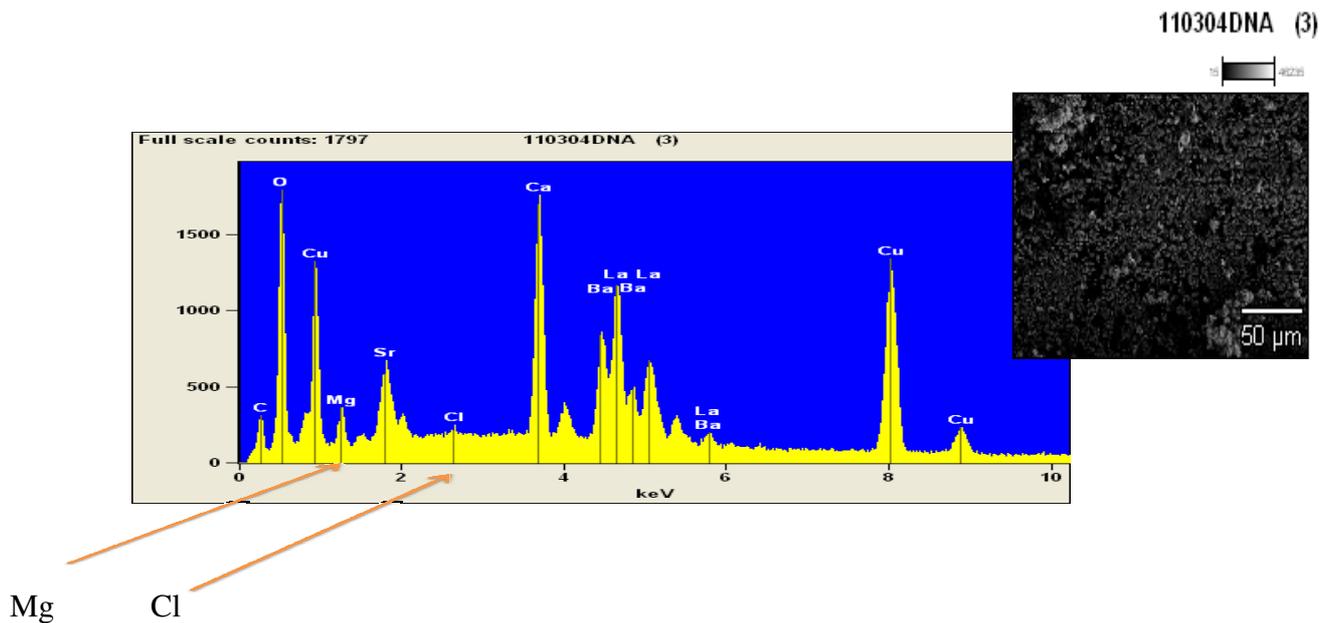


Figure III .22 : Analyse du troisième sur la surface du composé dont $x=0,4$

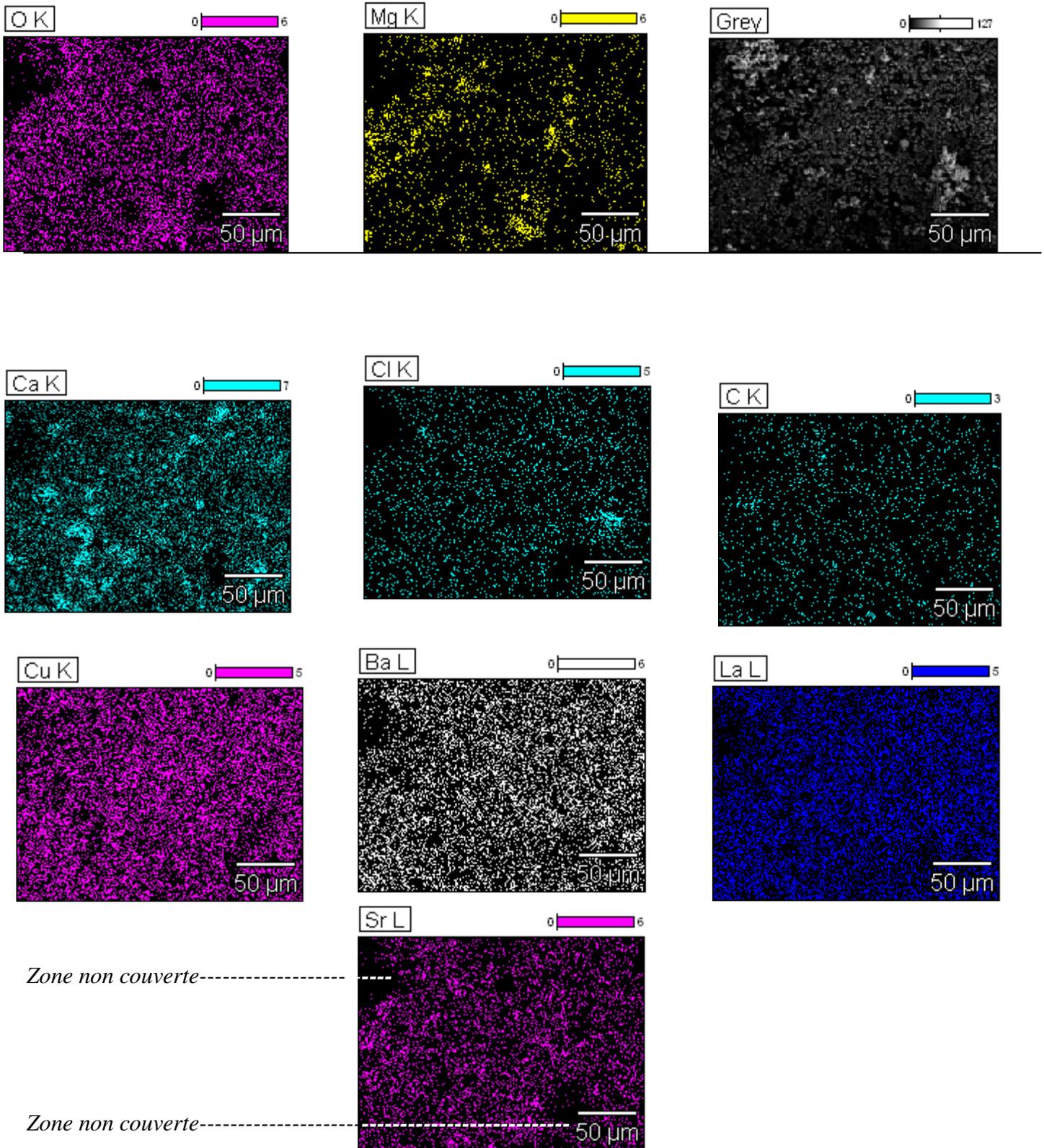


Figure III.23 : Cartographie individuelle des éléments montrant la répartition individuelle des éléments sur une zone analysée (Image Grey)

III.5- Mesure de la température critique T_c

Les mesures de la susceptibilité magnétique AC (Température critique) sont réalisées par le SQUID magnétomètre sous un champ de 100 Oe et d'un pas de 5 à 120K. Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig.III.24. Nous avons constaté, d'une part, que la température critique $T_c = 63K$ pour le composé non

substitué diminue pour atteindre la valeur de 57K qui correspond à la teneur 0.2 en x. Cette diminution est expliquée par le fait que la substitution par le strontium fait que l'ion $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ se rapproche des plans CuO_2 . Ce rapprochement provoque un transfert de charge entre les oxygènes O(3) et O(2) de la structure La1113 . Ce même transfert de charge implique des trous dont les concentrations diminuent et par conséquent la diminution de la température critique [23]. D'autre part, la température critique reste constante (57K) lorsque la teneur x(Sr) passe de 0.2 à 0.4. Ce qui nous a permis de dire que le taux x(Sr)=0.2 est le taux critique. D'ailleurs, les mesures de la T_c confortent nos constatations sur l'évolution de la taille moyenne des grains des composés substitués ($D_{0.4}(1.22 \text{ } \mu\text{m}) / D_{0.2}(1.28 \mu\text{m}) = 0,95$).

Le comportement sur ce palier est dû peut être au fait que les lacunes d'oxygène se trouvant sur les plans CuO_2 sont réparties de manière statique, cette répartition est la cause de la stabilité de la valeur T_c à 57K. Il est à noter que la substitution du strontium sur le site baryum dans les composés RE-123 (RE : terre rare) [24] fait chuter la température critique, ce qui rend nos résultats en cohérence parfaite avec la littérature.

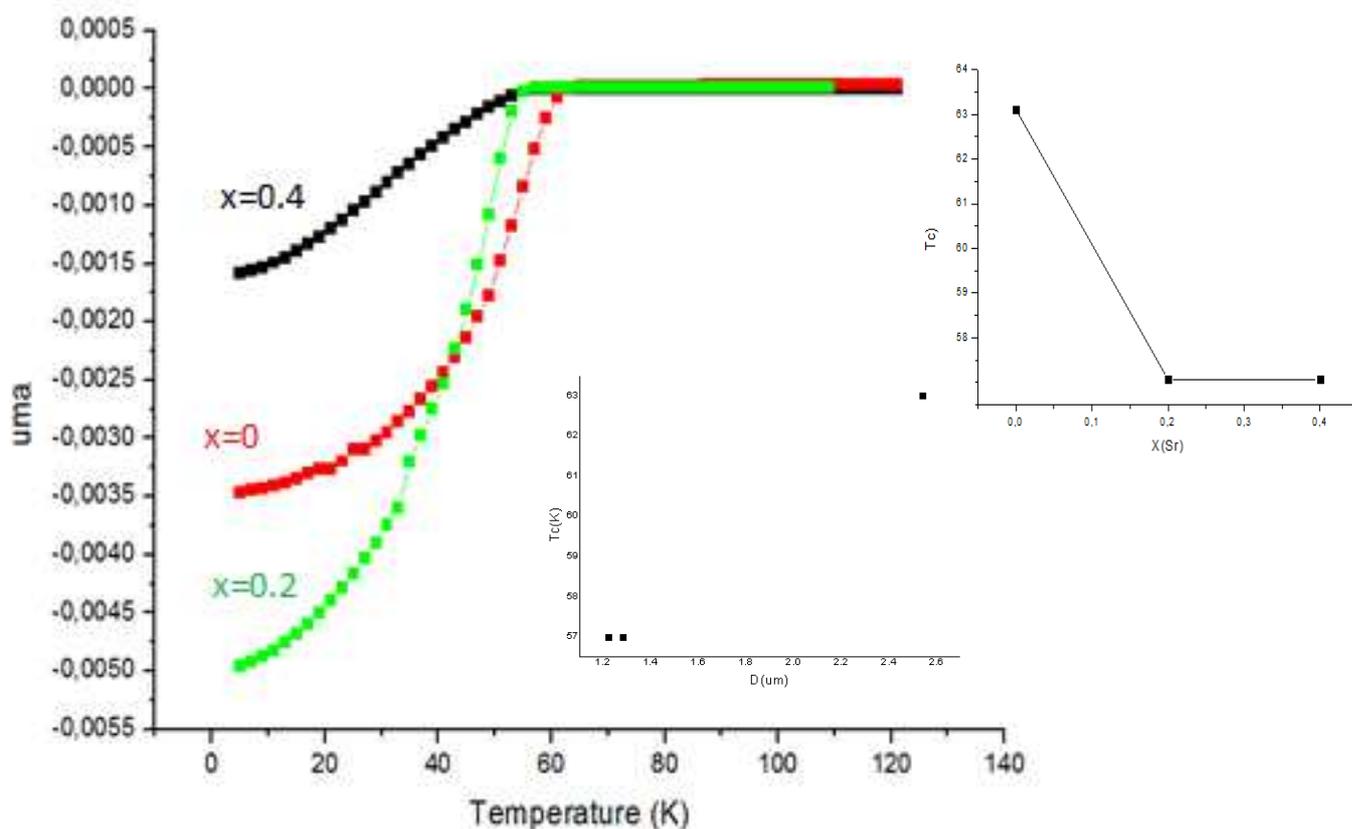


Figure III.24: Superposition de la T_c des composés $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$

III.6- Elaboration et caractérisation des composés La1113 obtenu par la méthode citrate et la méthode conventionnelle

III.6.1- Méthode citrate

La préparation du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ par la méthode citrate est initiée par la dissolution des composés de base La_2O_3 , BaCl_2 , CaCO_3 et CuO dans leurs solvants appropriés, à savoir, HNO_3 , H_2O ,

H₃PO₄, HNO₃ respectivement. Nous avons effectués la complexation des cations par l'acide citrique en (excès :C₆H₈O₇) de manière individuelle afin d'éviter toute éventuelle précipitation et/ou co-précipitation suivie par l'ajout de NH₄OH pour favoriser la complexation par ce ligand. Les solutions complexées sont de suite mélangées et le mélange obtenu est soumis à l'étape du rota-vapeur à la température de 175°C. Le composé obtenu dont l'aspect est celui d'un gel-vitreux a subi une déshydratation à 80°C durant 2h suivie par une pyrolyse à 150°C/2h. L'échantillon obtenu est porté à sa température de cristallisation (930°C/12h).

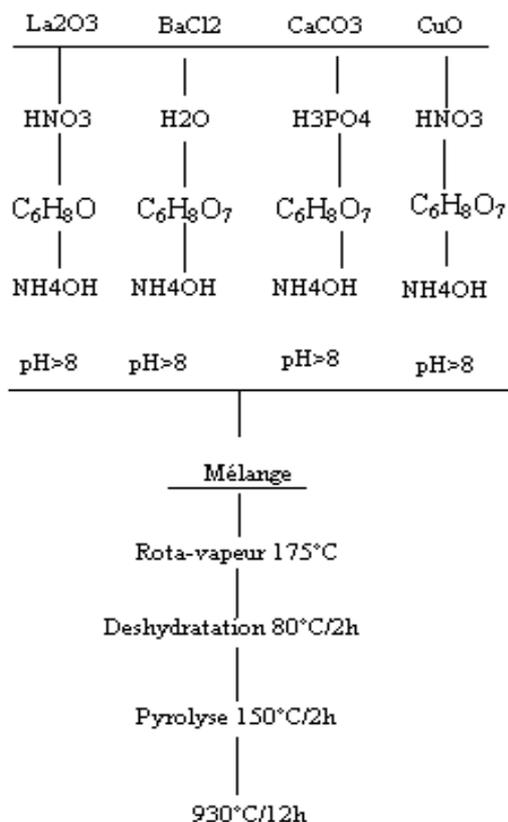


Figure III.25 : Etape suivie pour l'obtention du composé La₁BaCaCu₃O_y par la méthode citrate

La caractérisation par la diffraction des rayons x (Fig.III.26) a révélé que la majorité écrasante des pics sont attribués au composé LaBaCaCu₃O_y de la fiche (46-0580). Néanmoins, des traces de phases secondaires sont détectées. Il s'agit de La₂BaO₄ (42-1500) à la position 2theta égale à 35.76° et La₂BaO_x (42-0337) aux positions 68.12 et 77.48°. L'indexation des pics dans le groupe d'espace P4/mmm est réalisée en utilisant le logiciel CELREF [25] a donné les résultats paramètres de la maille suivants : a=b=3.8868Å, c = 11.6769Å et V=1.76pm³. L'analyse par microscopie électronique à balayage pour cet échantillon est réalisée à l'université de Jijel en utilisant : MEB-Philips XL30-SE avec une accélération de 30kV. Selon l'image obtenue (Fig.I.27), nous constatons que la surface de l'échantillon est peu poreuse avec une distribution aléatoire des grains. Le calcul de la taille moyenne de ces derniers par voie de traitement d'image par ordinateur a révélé que D= 2.18 μm

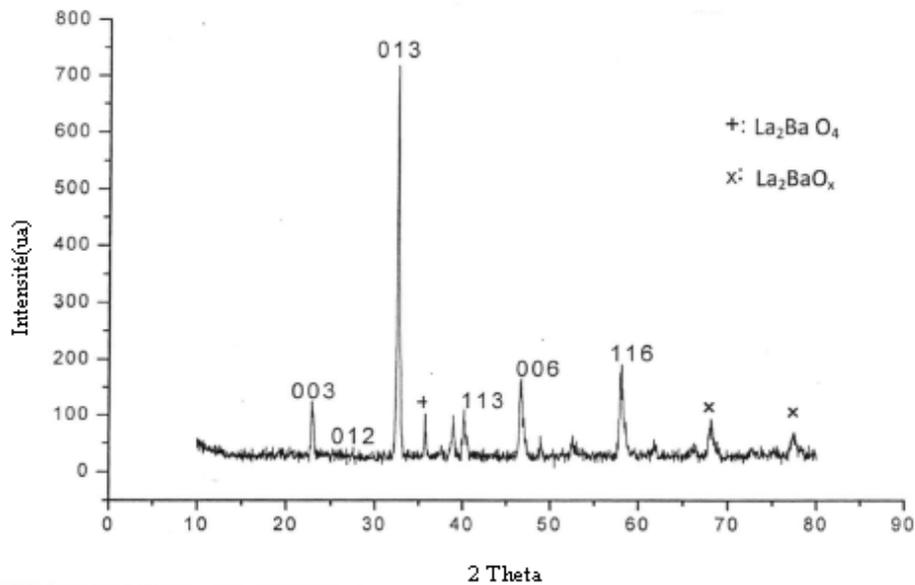


Figure III.26 : Diffractogramme du composé, La1113 obtenu par la méthode citrate

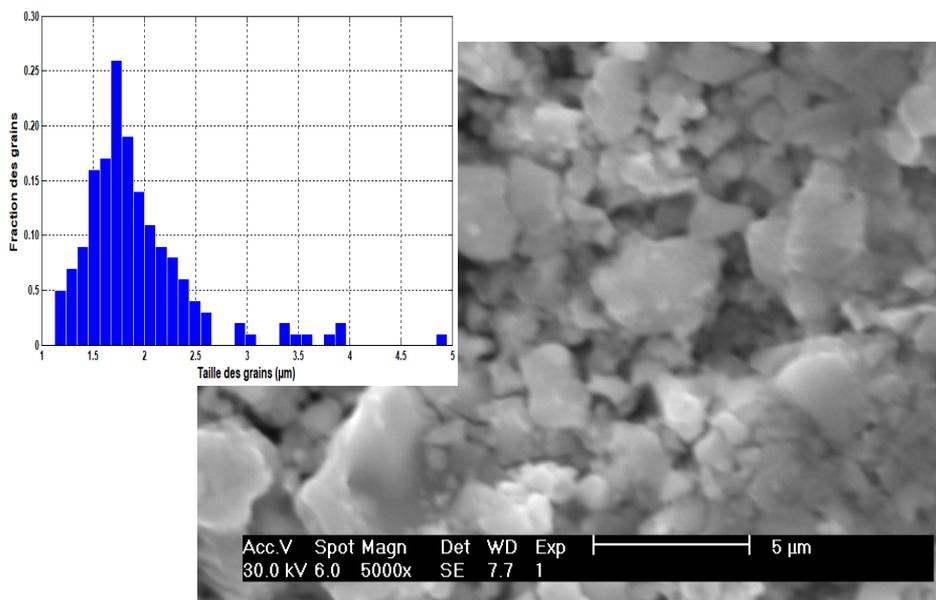


Figure III.27 : Image MEB LaBaCaCu₃O_y obtenu par la méthode citrate

III.6.2- Méthode conventionnelle

Cette méthode consiste à mélanger les produits de base La₂O₃, BaCO₃, CaCO₃ et CuO avec les rapports stœchiométriques suivants : (La/Ba, Ca/Cu) = (1/1,1/3). Ces derniers sont broyés dans un mortier en agate (de 2 à 3h). La poudre obtenue ; de couleur noire, est mise en forme de pastille suite à une compression de 5 tonnes pour 6mns puis calcinée durant à 830°C pendant 20heures. Les pastilles, une fois récupérées, sont broyées encore une fois, pressées (3tonnes), calciné a900°C/10h et portées à des températures de 900°C/10h, 915°C/20h et 930°C/30h (intercalées par des broyages).

L'analyse par la diffraction des rayons X a révélé que les pics de diffraction sont attribués au composé majoritaire : LaBaCaCu₃O_y (JCPDS46-0580). Le composé présente une symétrie quadratique du

groupe d'espace : P4/mmm dont les paramètres de la maille sont : $a = b = 3,874\text{\AA}$, $c = 11,657\text{\AA}$ et $V = 1,75\text{ pm}^3$ avec : $R_p\% = 8.19$, $R_{wp}\% = 11.93$ et $GOF = 1.48$. Une phase secondaire ; en trace, est détectée aux positions 2θ : $31,75^\circ$, $35,19^\circ$, $36,31^\circ$, $44,16^\circ$ et $48,12^\circ$ et elle est identifiée étant l'oxyde ternaire La_2BaOx (JCPDS40-0337)

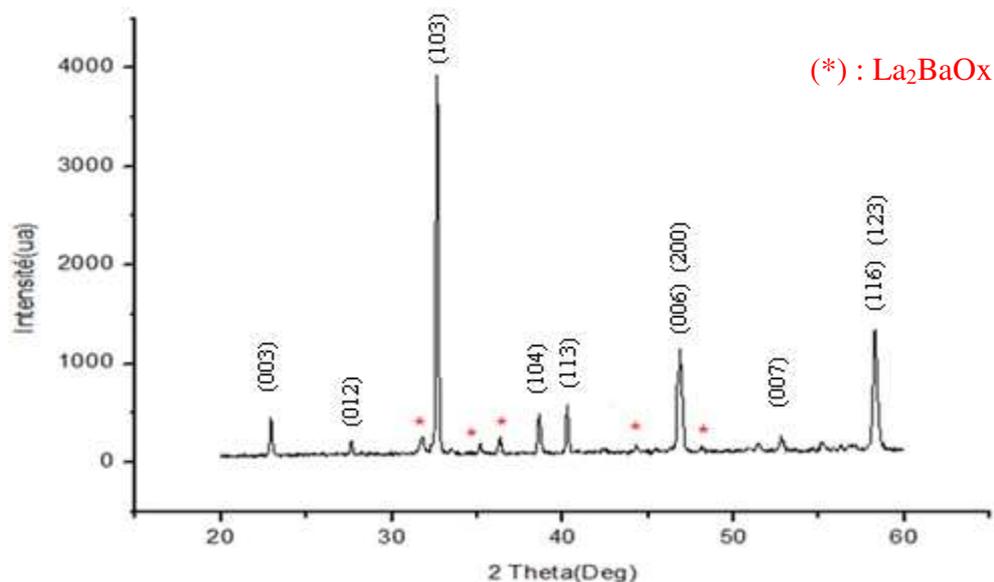


Figure III.28 : Diffractogramme du composé, La_{1113} obtenu par la méthode conventionnelle.

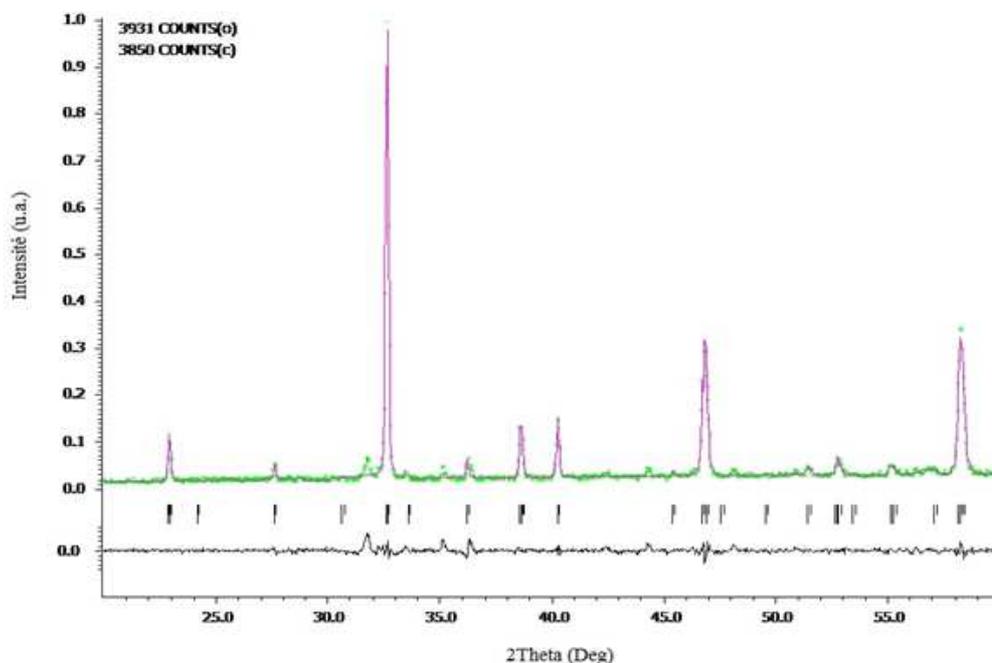


Figure III.29: Affinement de la phase La_{1113} . Les pics non couverts représentent la phase secondaire

La micrographie (MEB standard Philips XL30) montre que la surface se caractérise par des grains uniformes dont la distribution est aléatoire avec la présence de pores. Le calcul de la taille moyenne des

grains par la méthode de traitement d'image par ordinateur, révèle que la taille maximale enregistrée est de $12,35\mu\text{m}$ et la taille minimale est égale à $0,80\mu\text{m}$ alors que la taille moyenne des grains est de $2,44\mu\text{m}$.

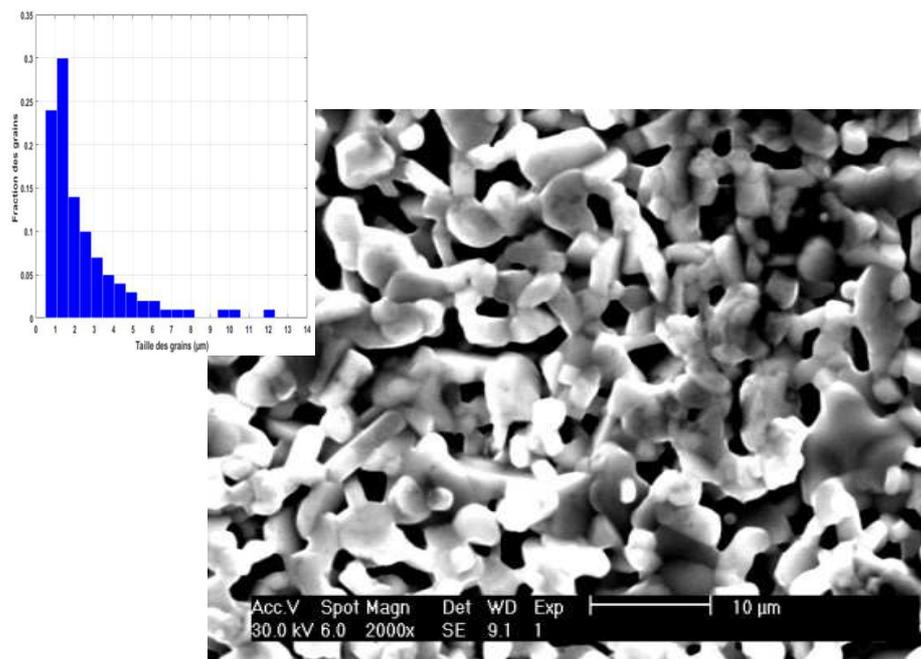


Fig.III.30 : Image MEB $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ obtenu par la méthode conventionnelle

Concernant les composés substitués, le résultat de la caractérisation par la diffraction des rayons X est présenté dans la figure III.32. Il est nettement clair que le pic à la position $2\theta : 31,75^\circ$ correspondant à la phase La_2BaO_x (JCPDS40-0337) évolue en fonction de l'augmentation du taux de substitution.

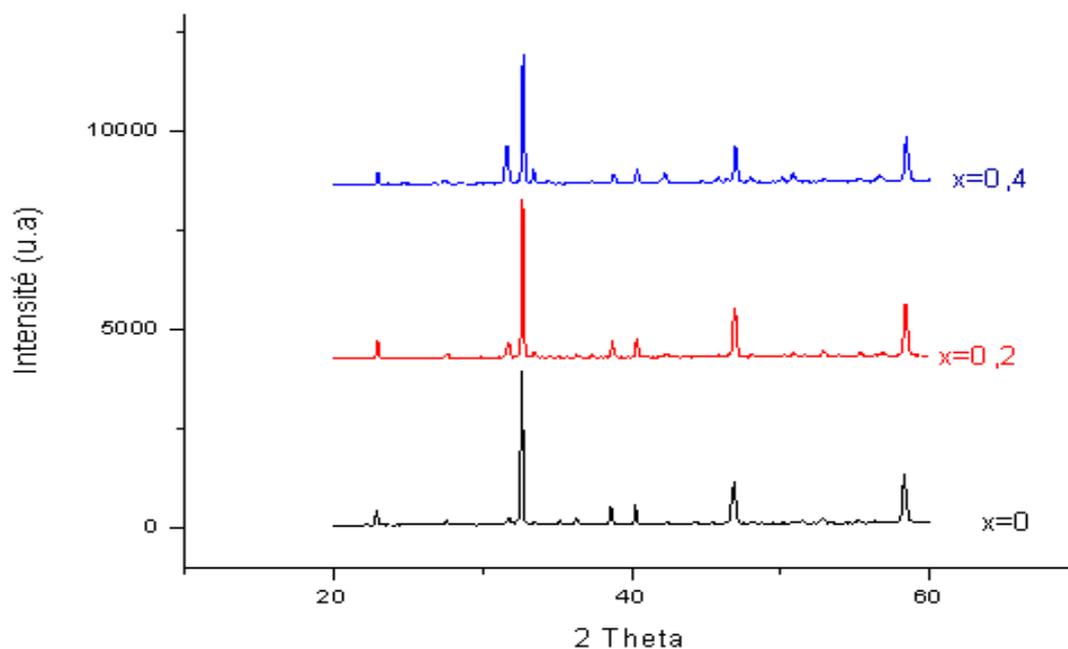


Figure III.31 : Superposition des diagramme DRX pour le composé $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x : 0,0,2, 0,4$) obtenu par la voie conventionnelle

L'analyse par microscopie électronique à balayage pour cet échantillon est réalisée à l'université de Jijel en utilisant : MEB-Philips XL30-SE avec une accélération de 30kV (SE). La micrographie (voir fig.III.29) montre que la surface se caractérise par des grains uniformes dont la distribution est aléatoire avec

la présence de pores. Selon la figure III.31 le calcul statistique des tailles de grains par traitement d'image par ordinateur, révèle que la taille maximale enregistrée est de $12,35\mu\text{m}$ et la taille minimale est égale à $0,80\mu\text{m}$ alors que la taille moyenne des grains est de $2,44\mu\text{m}$ pour le composé non substitué. Par contre, les composés substitués ont connu une évolution qui s'exprime par une augmentation pour $x=0.2$ en révélant une taille moyenne des grains égale à $2.94\mu\text{m}$ pour connaître une diminution à $x =0.4$ avec une taille moyenne $D=2.64\mu\text{m}$. Cette diminution, revient au fait que le taux $x =0.2$ est un taux critique.

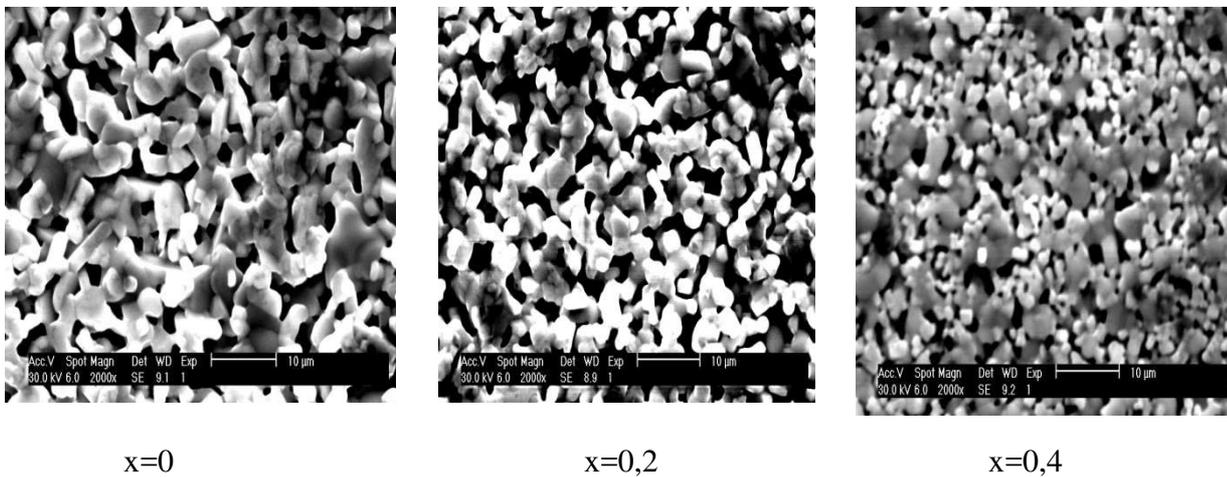


Figure III.32 : Image MEB $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ obtenu par la méthode conventionnelle

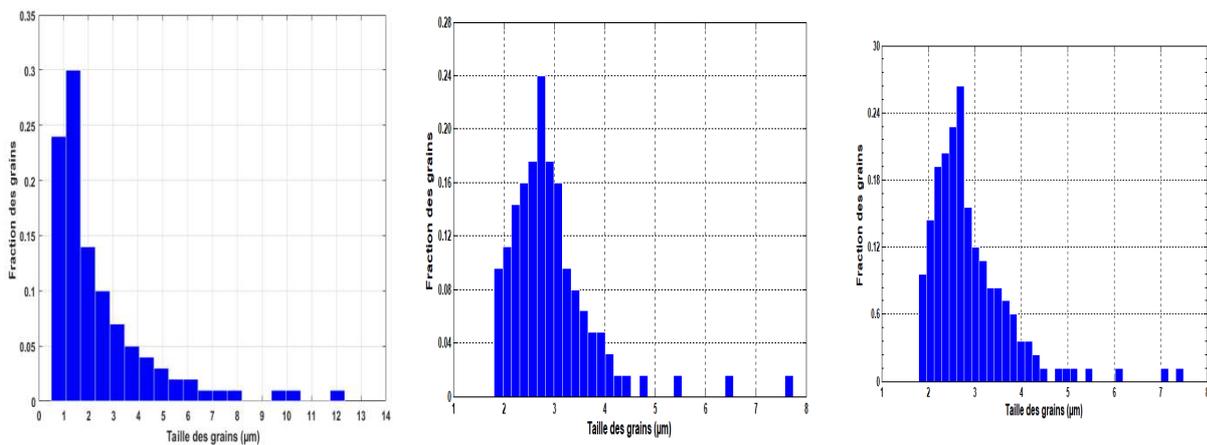


Figure III.33 : Distribution de la taille des grains en fonction de fraction de grains

III.6.3- Etude comparative entre les composés La1113 obtenus par les différentes

Au niveau structural, la différence entre le composé obtenu en utilisant l'approche proposée et celui préparé par la méthode citrate et conventionnelle réside en l'arrangement de trois mailles formant une triple pérovskite pour le composé obtenu par notre approche qui est nullement observé pour les composés obtenus par les deux autres méthodes. La littérature a évoqué ce type d'arrangement chez les composés oxydes appartenant à la matrice Y-Ba-Cu-O et dont les produits de base ont connu une dissolution dans de l'acide nitrique concentré suivie par une évaporation et des étapes de calcination [26], ce qui ressemble plus ou moins à notre cas d'étude, vu que le composé La1113 découlant de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a subi une évaporation

lente mais en aucun cas une calcination. Para Vargas [24] a observé l'arrangement triple pérovskite pour les composés La1113 obtenu par l'utilisation de la méthode de la réaction des solides ou le lanthane est substitué par des terres rares alors que Juan Feijoo *et al.* [1] en utilisant la méthode sol gel comme voie d'accès a nullement signalé cet arrangement.

Au niveau des phases secondaires, la phase La_2BaO_4 marque sa présence sur les diffractogrammes correspondants aux trois composés obtenus par les différentes méthodes et seulement la phase BaCuO_2 est présente dans le composé obtenu par la nouvelle approche expérimentale.

Méthode	Arrangement	a=b(Å)	c(Å)	V (pm ³)	Phase secondaire	D (µm)	Surface
Nouvelle approche expérimentale	Triple pérovskite	3.873(7)	11.595(4)	1,74	La_2BaO_x BaCuO_2	2.5	Peu poreuse
Méthode Citrate	simple	3,8868	11.6769	1.76	La_2BaO_x La_2BaO_4	2.18	Peu poreuse
Voie conventionnelle	simple	3,874	11,657	1,75	La_2BaO_x	2.44	Poreuse

Tableau [III.7] : Récapitulatif sur les arrangements, paramètres de la maille, taille moyenne des grains du composé La1113 obtenu par l'approche proposée, méthode citrate et la et la voie conventionnelle

Figure III.34 présente la synthèse des analyses par microscopie électronique à balayage effectuées sur les composés préparés par les différentes méthodes. Il est nettement clair que la surface du composé La1113 obtenu par la voie conventionnelle est plus poreuse que celle des composés obtenus par la méthode citrate et la nouvelle approche. Suite au calcul de la taille moyenne des grains D (voir tableau [III.7]), nous avons constaté par les valeurs obtenues qu'il n'y a pas un écart significatif entre la taille moyenne des grains des échantillons obtenus par les différentes voies d'accès. A ce niveau, nous pouvons dire que l'influence de la nouvelle approche proposée et précisément celle de l'une de ses étapes (pyrolyse) a pu garantir une taille moyenne des grains du composé final à la même grandeur que celles obtenues par la voie conventionnelle, qui mis en jeu des cycles de broyages pour épauler la fusion des grains durant les frittages en diminuant la taille des grains. En conclusion, hormis l'élimination de l'excès de solvant, la pyrolyse remplace d'une manière directe les cycles du broyage et permet l'obtention des grains dont la taille moyenne

est comparable à celles des grains obtenus par autres méthodes et en particulier celles de la voie conventionnelle.

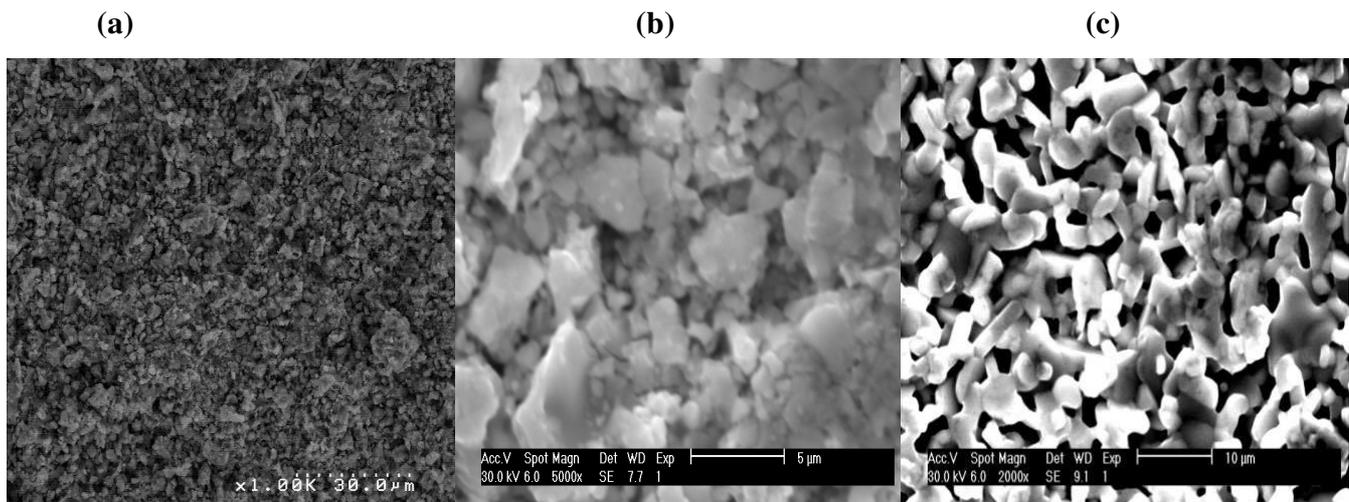


Figure III.34 : Synthèse de différentes images MEB du composé La1113 obtenu par : (a) nouvelle approche expérimentale, (b) méthode citrate et (c) voie conventionnelle

Hormis la taille moyenne des grains (D) du composé non substitué obtenu par les différentes voies d'accès, l'évolution de cette dernière (D) en fonction du taux du substituant Sr est différente. La décroissance observée chez le composé obtenu selon notre approche n'est pas constatée pour les composés substitués obtenus par la voie conventionnelle. La croissance à $x=0.2$ suivie par une décroissance à $x=0.4$ revient toujours au fait que le taux $x=0.2$ est un taux critique.

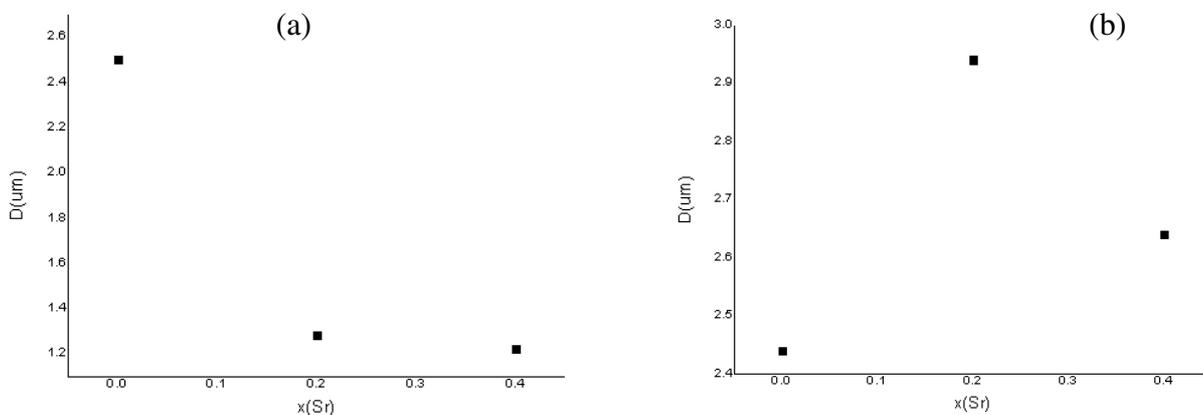


Figure III.35 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de substitution x (a) : selon l'approche proposée (b) : voie conventionnelle.

III.8- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons proposé une nouvelle approche expérimentale basée sur la décomposition des nitrates appartenant à la classe des méthodes dites : douces ; dont la voie d'accès est directe, pour la préparation du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ (La1113) déficient en oxygène ainsi que ses composés substitués par Sr sur le site Ba.

Au niveau de l'élaboration :

Les étapes de la nouvelle approche expérimentale se sont déroulées dans un milieu doux, ou la plus haute température atteinte hors celle de la cristallisation est 150°C pour la réalisation d'une pyrolyse. Cette dernière dont la durée est de 2 heures est considérée comme un raccourci qui a permis d'accéder au composé ciblé en remplaçant les cycles de frittages (3 fois 24heures) et de broyage (3 fois 1heure) de la méthode de décomposition des nitrates rapporté par N.S. Kini *et al* (Total de 75heures), par conséquent, un gain de temps à ce stade de 49heures de la durée totale du processus d'élaboration. Ce gain de temps est très important car il est l'équivalent d'une quantité d'énergie économisée. La cristallisation du composé à 930°C ; habituellement, pour une durée de 12heures est réalisée selon notre approche pour une durée de 24heures, le surplus est pour assurer une formation optimale de la phase ciblée a défaut des cycles de frittage. Ce surplus n'a pas eu d'effet négatif sur le composé étudié et il n'est pris en compte qu'au niveau du gain de temps évoqué, vu que c'est une étape primordiale pour l'identification de tout matériau.

Au niveau de la caractérisation et susceptibilité magnétique AC :

La diffraction des rayons X a permis de conclure que cette nouvelle approche expérimentale permet effectivement d'accéder au composé non substitué La1113 déficient en oxygène (Fiche ASTM 47-0679) avec une très bonne cristallisation. Le composé obtenu présente un arrangement triple pérovskite avec une symétrie quadratique du groupe d'espace P4 /mmm. Cet arrangement est en parfaite cohérence avec la littérature.

Le diffractogramme du composé étudié a révélé la présence en trace (petites quantités) de deux phases secondaires qui sont des oxydes type ternaire dont la formulation est La₂BaO_x (Fiche ASTM : 42-0337) et BaCuO₂ (Fiche ASTM : 38-1402) avec l'absence de toute trace (signifiante et/ou insignifiante) des produits de base. Cette absence reflète le bon déroulement des réactions de nitruration avec les conditions que nous avons imposé durant la préparation (excès HNO₃, déshydratation dans l'étuve).

L'étude microstructurale du composé non substitué est réalisée par l'effectuation des analyses par microscopie électronique à balayage, des analyses EDAX. L'imagerie MEB a révélé que la surface du composé est d'une porosité faible et que la taille moyenne des grains (D) est égale à 2,5µm, cette valeur fait référence à un grain contenant plusieurs cristallites en comparant avec la taille moyenne des grains obtenue selon la loi de Scherrer et qui est de l'ordre nanométrique (33nm).

Les analyses qualitatives et quantitatives (EDAX), ont révélé que l'approche expérimentale proposée a pu garantir l'obtention du composé avec une pureté considérable. Cette dernière s'exprime non seulement par la présence de tous les constituants du composé mais aussi et surtout par l'absence d'éléments étrangers de la matrice La-Ba-Ca-Cu-O. Les pourcentages moléculaires: 16%La, 20%Ba, 7%Ca, 30%Cu et

27%O sont comparables avec celles rapporté par V. Luis de Los Santos pour le composé La1113 obtenu par la précipitation des oxalates.

Une mesure de la susceptibilité magnétique est réalisée afin de statuer sur le caractère supraconducteur du composé. Le résultat de la mesure a montré que ce caractère est celui d'un supraconducteur dont la température critique T_c est égale à 63K. Cette valeur de T_c est en parfaite cohérence avec la littérature et elle tend à croître avec un traitement sous atmosphère oxygénée.

A ce stade nous considérons que les buts fixés au début de ce travail sont atteints. La nouvelle approche appartient à la chimie douce dont la voie d'accès est directe. Cette approche a permis l'obtention du composé La1113 déficient en oxygène avec ses propriétés déjà connues. Néanmoins, une étude des composés substitués par Sr sur le site Ba pour des taux $x=0.2$ et 0.4 est lancée. Elle a pour but d'étudier l'évolution de la surface des échantillons en fonction de la teneur du substituant ainsi que l'évolution de la taille moyenne des grains. L'analyse par imagerie MEB a révélé que la porosité de la surface des composés substitués évolue (apparition de zone poreuses) avec l'augmentation du taux du substituant x alors que la taille moyenne des grains connaît une diminution en fonction de cette augmentation. Elle est quasiment constante lorsque x atteint 0.4 . L'analyse par EDAX a révélé que le composé à $x=0.4$ contient un élément étranger (Mg) de la matrice La-Ba-Sr-Ca-Cu-O dont la cartographie chimique réalisée individuellement pour chaque élément de cet échantillon a confirmé sa présence ainsi que celle d'un élément nouveau, le chlore. La présence de ces éléments est due à une contamination de l'échantillon durant son acheminement vers la chambre d'analyse. En définitif, la cartographie a révélé que la distribution de l'oxygène, du calcium et du strontium ne couvre pas toute la zone analysée contrairement au lanthane, le barium et le cuivre.

L'évolution de la température critique avec le taux de la substitution x s'exprime par une diminution de $63K(x=0)$ à $57K$ pour $x = 0,2$ et 0.4 . Cette stabilité de la température critique conforte les constatations au niveau de la taille moyenne des grains, ce qui nous a permis de conclure que le taux $x=0.2$ est le taux critique.

Enfin, l'étude comparative au niveau structural et microstructurale entre l'échantillon obtenu par notre approche et ceux obtenus par la méthode citrate et voie conventionnelle a révélé que la phase secondaire La_2BaO_x est présente en trace dans les composés obtenus par les trois méthodes, et seule la nouvelle approche proposée a révélé la présence de l'oxyde ternaire $BaCuO_2$. Au niveau de la structure, seule le composé obtenu par notre approche présente un arrangement triple pérovskites.

La taille moyenne des grains de ces derniers n'a pas connu une variation significative en fonction de la voie d'accès utilisée. A savoir $D : 2,44\mu m$ (la voie conventionnelle), et $D = 2,18 \mu m$ (méthode citrate) et $2.5 \mu m$ par la nouvelle approche expérimentale. Ce résultat nous a permis de conclure que l'étape de la

pyrolyse a remplacé d'une certaine manière les cycles de broyage tout en offrant un raccourci pour accéder aux composé ciblé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Feijoo *et al*, Rev Soc Quim. 73(4): 208-214(2007)
- [2]: V. Luis De Los Santos *et al*, The Open Superconductors Journal, 2, 19(2010).
- [3]: N.S. Kini, A.M. Umarji, Physica C 349, 257(2001).
- [4]: Mhamdioua Nabil, Thèse de doctorat en science, université de Jijel (2013)
- [5]: D.S. Choudhary, M ;Y. Salunkhe, D.K. Kulkarni, Solide State Sciences,2004
- [6]: E. Baškys *et al*, Lithuanian Journal of Physics, 54, 120 (2014)
- [7]: D. Misra, H. Iwai, Dielectrics for nanosystemes II: Materiels Science, Processing,Reliability, and Manufacturing Vol2, N°1, (2006) pp.116
- [8]: S. Bernal, G. Blanco, J. M. Gatica, J. A. Pérez Omil, J. M. Pintado, and H. Vidal, in Binary Rare Earth Oxides, edited by G. A. Adachi, N. Imanaka, and Z. Kang _Kluwer Academic, Springer, 2004_, Chap. 2, p. 9.
- [9]: A. Baudrimont *et al*. Dictionnaire de l'industrie manufacturière, commerciale et agricole, Tome Premier, pp 55, Bruxelles
- [10]: A. Poitier, Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 20 (1956)
- [11]: Jean-Marie Haussonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, édition Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, (2002), page 144.
- [12]: Vaclave Petrick, Michal Dusek, Lukas Palatinus, The crystallographic computing system for Standing and modulate Structures, Institute of physica, Prague (2006)
- [13]:O.G. ChigarevaG.A.MikirtichevaV.I.ShitovaS.K.KuchaevaL.Yu.GrabovenkoR.G.Grebenshchikov. Materials Research Bulletin.25 1990)1435-1442
- [14]: K. Sucharitha, C.S. Sunandana, Bull. Mater. Sci. 3, (1991), 659-663.
- [15]: E.F. Paulus, G.Miehel, H.Fuess, I.Yehia, U.Löchner, Journal of Solid State Chemistry , 90(1991) 17-26
- [16]:U. Anselmi-Tamburini , P. Ghigna, G. Spinolo, G. Flor, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 5 715-721(1991)
- [17]: Joannie Martin, Maitrise en Chimie, Université du Québec à montréal (2012)
- [18]: H. Bouridah *et al*, materials science in semiconductor processing, 14, 261-265(2011).
- [19]: Cullity Bernard Dennis, Elements of X-ray diffraction (3rded.), (2001), Upper Saddle River
- [20]: Farida Bouremmad, AbderrahimBenabbas, HachemiBouridah, KamelRida, ShalimaShawuti, Mehmed Ali Gülgün. ActaChim.Slov, 59 (2012), pp. 927-933
- [21]: C. Chen, F. Wondre, B. M. Wanklyn, J.W. Hodby, J.F. Ryan, Journal of Materials Sciences, 10 (1999), pp. 581-584

- [22]: V.P.S. Awana, O.F. de Lima, S.K. Malik, W.B. Yelon, , A.V.Narlikar, *Physica C*. 314, 93-97(1999)
- [23]: Coliex (Trad H. Kohl), *Elektron enmikroskopieein eanwedung bezogene ein fuhrung Darmstadt* (2008)
- [24]: C. A. Parra Vargas, *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, No. 1, (2008)1369
- [25]: A. Amira, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 292 (2005), pp 186-19
- [26]: B. Raveau, , C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, *Crystal chemistry of hight-Tc superconducting copper oxides* , Springer Berline Heidelberg, (1991), pp. 85-86 C.

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure III.1 : Couplage de la technique citrate et la décomposition des nitrates pour la préparation du composé La1113	54
Figure III.2 : Etape de synthèse pour l'obtention du composé YBa ₂ Cu ₃ O _y	58
Figure III.3: Nouvelle Approche pour la préparation de LaBaCaCu ₃ O _y par la décomposition des nitrates.	58
Figure III.4 : Diffractogramme de l'échantillon traité à 550°C.	60
Figure III.5: Diffractogramme de l'échantillon traité à 750°C (*): La ₂ BaO _x . (+) : La1113	61
Figure III.6 : Diffractogramme du composé La1113. La ligne horizontale présente la superposition de la courbe stimulée et la courbe calculée (en vert). Les pics non couverts représentent les phases secondaires	63
Figure III.7 : Diffractogramme du composé La1113 montrant les pics couverts de la phase secondaire La ₂ BaO ₄ à la première ligne horizontale	63
Figure III.8 : Superposition de la courbe calculé (ligne continue) et la courbe expérimentale du pic le plus intense dont la position 2θ=32.75°. En vert : distribution obtenue expérimentalement	64
Figure III.9: Image MEB pour le composé La1113 obtenu selon notre approche	65
Figure III.10 : Distribution de la taille des grains en fonction de fraction de grain	66
Figure III.11: Analyse qualitative EDX du composé La-1113	67
Figure III.12: Les sections 1,2 et 3 contenant les points pt1, pt2 et pt3 respectivement	68
Figure III.13 : Analyse qualitative sur les points : pt1, pt2 et pt3 choisis aléatoirement sur la surface	69
Figure III.14 : Mesure de la susceptibilité Magnétique AC du composé La1113 obtenu selon notre approche	70
Figure III.15 : Superposition des diagrammes DRX des composés LaBa _(1-x) Sr _x CaCu ₃ O _y (x : 0,0,2,	71
Figure III.16 : Image MEB des composés substitués. (a) : x=0,2 et (b) : x=0,4	72
Fig.III. 17 : Distribution de la taille des grains en fonction de fraction de grain.(a) : x=0,2 et (b) : x=0,4	72

Figure III.18 : Evolution de la taille moyenne des grains D en fonction de x(Sr)	72
Figure III.19:Variation de la taille moyenne des grains en fonction de x(Sr)	73
Figure III.20 : Analyse qualitative par EDX pour les composés à x=0.2 et x=0.4	74
Figure III.21 : Analyse qualitative sur les points : 1, 2, 3 appartenant au section 1, 2 et 3 respectivement pour l'échantillon a x= 0,2	75
Figure III .22 : Analyse du troisième sur la surface du composé dont x=0,4	76
Figure III.23: Cartographie individuelle des éléments montrant la répartition individuelle des éléments sur une zone analysée	77
Figure III.24: Superposition de la Tc des composés $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$	78
Figure III.25 : Etape suivie pour l'obtention du composé La1113 par la méthode citrate	79
Figure III.26 : Diffractogramme du composé, La1113 obtenu par la méthode citrate	80
Figure II.27 : Image MEB $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ obtenu par la méthode citrate	80
Figure III.28 : Diffractogramme du composé, La1113 obtenu par la méthode conventionnelle.	81
Figure III.29: Affinement de la phase La1113. Les pics non couverts représentent la phase secondaire	82
Figure III.30 : Image MEB $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ obtenu par la méthode conventionnelle	82
Figure III.31 : Superposition des diagramme DRX pour le composé $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ (x : 0,0,2, 0,4) obtenus par la voie conventionnelle	83
Figure III.32 : Image MEB $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ obtenu par la méthode conventionnelle	84
Figure III.33 : Distribution de la taille des grains en fonction de fraction de grains	84
Figure III.34 : Synthèse de différentes images MEB du composé La1113 obtenu par : (a) nouvelle approche expérimentale, (b) méthode citrate et (c) voie conventionnelle	86
Figure III.35 : Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de substitution x (a) : selon l'approche proposée. (b) : voie conventionnelle	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau [III.1] : Paramètres de la maille dominante La1113 et la phase secondaire La_2BaO_4	63
Tableau [III.2] : Analyse quantitative du composé La1113	67
Tableau [III.3] : Analyse quantitative effectuée sur pt1, pt2 et pt3	69
Tableau [III.4] : Récapitulatif des calculs des pourcentages moléculaires du composé $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.2, 0.4$)	73
Tableau [III.5] : Analyse quantitative effectuée sur pt1, pt2 et pt3 appartenant aux sections 1, 2 et 3 respectivement pour le composé $\text{LaBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ ainsi que les pourcentages moléculaires	75
Tableau [III.6] : Analyse quantitative effectuée sur pt1 et pt2 appartenant aux sections 1 et 2 respectivement pour le composé $\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$	76
Tableau [III.7] : Récapitulatif sur les arrangements, paramètres de la maille, taille moyenne des grains du composé La1113 obtenu par l'approche proposée, méthode citrate et la et la voie conventionnelle	85

EQUATIONS MATHÉMATIQUES

Fonction	Equation	indice	Page
Fonction pseudo-Voigt	$P.V = \eta \cdot L + (1-\eta) \cdot G$	(1)	63
Loi de Scherrer	$D = \frac{0,916\lambda}{\beta hkl \cos \theta hkl}$	(2)	64

IV.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une exploration de la nouvelle approche expérimentale présentée au chapitre III afin de statuer sur les limites et/ou faisabilité de l'approche proposée pour accéder aux composés supraconducteurs à haute température critique type BSCCO et LBCO.

L'étude se divise en deux parties. La première partie est consacrée à l'élaboration du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223) connu par sa difficulté de croissance et instabilité ; et le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. L'étude de ces composés se limite à leurs obtentions et à la caractérisation par la diffraction des rayons X. Quant à la seconde partie et au niveau d'élaboration, elle consiste à la préparation du composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (LBCO) déficient en oxygène en utilisant notre approche et la voie conventionnelle pour une exploration au niveau de l'obtention et de la caractérisation est réalisée par la caractérisation par la diffraction X, l'analyse par microscopie électronique à balayage.

IV.2- Les composés BSCCO

IV.2.1- Elaboration de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ selon notre approche

Les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223) et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212) sont préparés en suivant les étapes de la nouvelle approche expérimentale (Fig.IV.1). Cette préparation est donc, initiée par l'obtention d'un mélange stœchiométrique des produits de base: Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 et CuO . Une quantité volumique d'eau est ajoutée à ce dernier suivi par l'ajout en goutte à goutte de l'acide nitrique HNO_3 avec excès. L'étape de la pyrolyse est réalisée en soumettant le mélange pendant 2h à une température de 160°C après l'effectuation d'une évaporation lente à 100°C dans une étuve. Le composé est porté à sa température de cristallisation, à savoir 890°C pendant 24h pour Bi2223 et 850°C pendant 24h pour Bi2212.

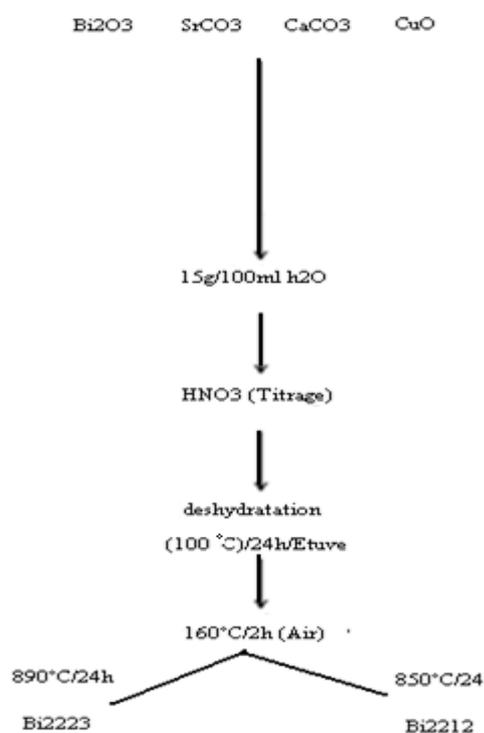


Figure IV.1 : Etapes suivies pour l'obtention de Bi2223 et Bi2212 selon notre approche

IV.2.2- Caractérisation par la diffraction des rayons X

IV.2.2.1- Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223)

La caractérisation par la diffraction des rayons X (Fig.IV.2) a révélé que le composé ciblé est présent dont les positions 2 Thêta correspondantes sont : 33.26° , 44.78° et 47.79° (JCPDS 46-0780). Nous avons constaté que cette phase rencontre des difficultés de croissance. Non monophasique, elle est accompagnée par les phases secondaires : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212, JCPDS 41-0317) repérée aux positions 2 Thêta: 23.25° , 25.06° , 33.85° , 35.39° , 40.98° , 47.80° et la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$ (Bi2201, JCPDS 46-0392) à 27.63° , 29.14° et 31.13° . En outre, l'oxyde ternaire CaCu_2O_3 (Bi0012, JCPDS 34- 0284) est détecté aux positions : $33,85^\circ$, $44,78^\circ$ ainsi que l'oxyde binaire CuO à $38,86^\circ$ (figureIV.3).

Selon les études menées sur le composé Bi2223 obtenu par la voie conventionnelle, Kocabas *et al* [1] en réalisant un frittage à 850°C tout en substituant le calcium par le zinc, a pu montrer que la phase Bi2212 est présente et que cette présence est probablement due à la température basse de frittage alors que celle requise pour la formation de Bi2223 est environ (850–865°C). E. Guillaume [2] dans son étude de la croissance du composé Bi2223 obtenu par la méthode sol gel (en réalisant de lents traitements thermiques), a rapporté les températures de frittage pour la croissance de Bi2223 à partir de Bi2212 ainsi que le taux de présence à des conditions de température et de durée bien déterminées. Pour la gamme de température allant de 838 à 845°C, le pourcentage de présence de Bi2223 croît de façon uniforme avec l'augmentation de la température alors que celui (pourcentage) de Bi2212 décroît d'une manière inverse, par contre, celui de Bi2201 reste quasiment nul.

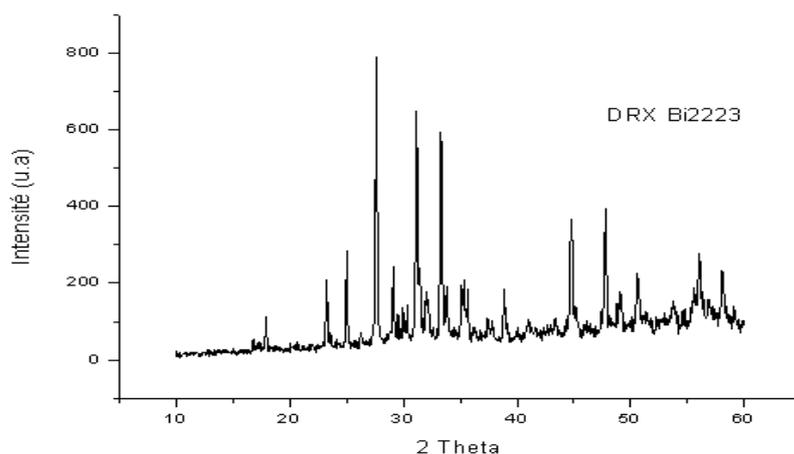


Figure IV.2 : Diffractogramme ‘coupon brute’ du composé Bi2223

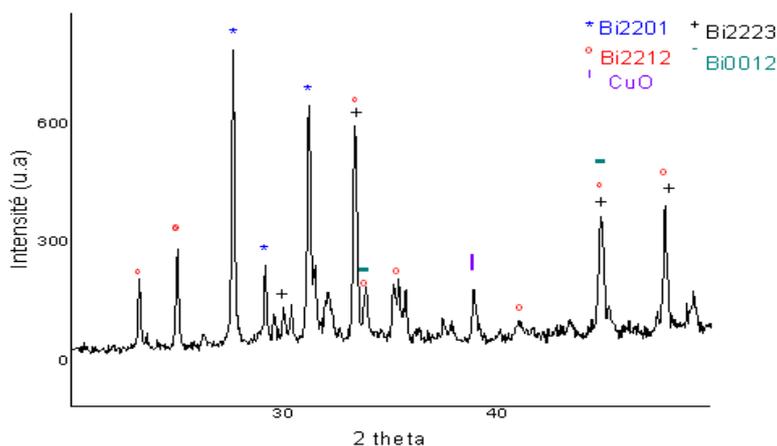


Figure IV.3 : Identification des phases présentes dans Bi2223 obtenu selon l'approche proposée

Dans la gamme de température 850°C-860°C, Bi2223 se stabilise vers 75% avec une décroissance constatée à 850°C, ceux-ci entraîne la croissance de Bi2201 qui se stabilise à 855°C et que par la suite elle augmente à 860°C [2]. En résumé, l'auteur rapporte que la formation de Bi2201 vient de la décomposition de Bi2223 à 850°C et la phase Bi2212 à tendance à augmenter à partir de 860°C, d'où il est conclu que cette phase est formée par Bi2201 lorsque la quantité de cette dernière est suffisamment importante.

Concernant notre composé, nous pouvons conclure que pour la température de 890°C/24h; dont l'échantillon est porté directement après pyrolyse, la phase Bi2223 formée a probablement connu une décomposition pour former Bi2201 ; qui, à son tour a contribué pour former Bi2212. Cette contribution est loin d'être optimale vu que la phase Bi2212 est stable dans une gamme de température plus large (650 et 895°C). Ce dernier (Bi2212) rivalise avec Bi2223 qui connaît des difficultés de croissance vu que sa gamme de stabilité est une d'étroite (50°C). Néanmoins, notre approche a permis d'accéder au composé ciblé même si la phase Bi2212 s'est imposée au détriment de la Bi2223.

	1 ^{er} frittage(+)	2 ^{ème} frittage(+)		Sans frittage (*)
	845°C	845°C	850°C	890°C
Bi2223	82%	90.4%	89.5%	28.57%
Bi2212	17%	8.1%	4.6%	50%
Bi2201	1%	1.5%	5.9%	21.42%

Tableau [IV.1] : pourcentage des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 en fonction des traitements thermiques [2]. (*) Selon notre approche

Concernant l'oxyde CaCu₂O₃, sa présence revient à l'instabilité du composé Bi2223. Une introduction du plomb dans la matrice BSCCO permet; d'une part, de transformer les éléments de basse réactivité (Comme le Ca²⁺) afin de former l'oxyde Ca₂PbO₄ ; qui, à son tour peut réagir avec d'autres éléments du système BSCCO pour produire le composé dérivé de plus. D'autre part, il augmente la stabilité thermodynamique et la cinétique de formation de la phase Bi2212 [3].

IV.2.2.2- Le composé Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_y (Bi2212)

Le diffractogramme du composé Bi2212 (Fig.IV.2) a révélé que la phase ciblée (JCPDS41-0317) est repérée aux positions 2 Thêta : 23.38°, 27.43°, 28.34°, 29.02°, 29.61°, 31.15°, 33.58° et elle est accompagnée par la phase Bi2201 (JCPDS 26-178) ainsi que BaCuO₂ (JCPDS 08-1402), les oxydes ternaires CaCuO₂ (JCPDS 45-0054), BaO. (JCPDS 30-0142) et CaCu₂O₃ (JCPDS 34-0284).

Comme pour le cas de la phase Bi2223, l'absence du facteur favorisant (Pb) pour la formation de la phase Bi2212, les oxydes contenant les éléments de basse réactivité (Ca²⁺) s'impose dans le diffractogramme. Hors, la condition que nous avons imposé au niveau de la température, à savoir 850°C/24h est un facteur défavorable, vu que Bi2212 est stable pour des températures supérieures à 860°C.

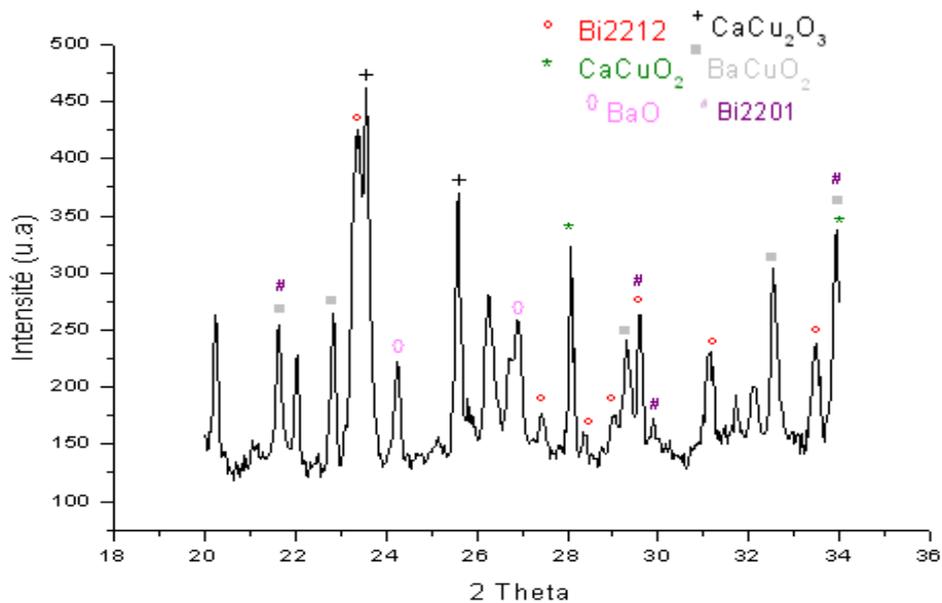


Figure IV.4: Diffraction des rayons X du composé Bi2212 obtenu selon l’approche proposée

En résumé, l’élaboration des deux composés à base de Bi exprime la faisabilité de la préparation de ces composés en utilisant notre approche expérimentale. L’amélioration de la qualité des diffractogrammes revient à l’ajustement des températures de cristallisation pour une formation optimale des phases correspondantes, à savoir 850 °C pour Bi2223 et >860 °C pour Bi2212. Néanmoins, qu’ils soient minoritaires et/ou accompagnés par autres phases (oxyde ternaire, oxyde binaire, Bi2201), les résultats obtenus restent en cohérence parfaite avec la littérature.

IV.3- Les composés LBCO

IV.3.1- Elaboration des composés LaBa_(2-x)Sr_xCu₃O_y selon notre approche

IV.3.1.1- Composé non substitué LaBa₂Cu₃O_y

Le composé préparé est le composé non substitué LaBa₂Cu₃O_y (LBCO ou La123) déficient en oxygène (structure tétragonale). Le but de cette préparation est de statuer sur les limites et/ou efficacité de cette approche pour accéder au composé ciblé, qui est considéré comme un composé parent de LaBaCaCu₃O_y et confirmer l’affirmation qui s’est portée sur la contribution de l’étape de la pyrolyse à accéder à des composés dont la taille moyenne des grains est de l’ordre de celle des composés obtenus par la voie conventionnelle. Le mélange des produits de base La₂O₃, BaCO₃ et CuO (avec des rapports stoechiométriques fixés au départ tels que : La : Ba=1 :1, La : Cu : 1/3 La : Ca=1 :1) est effectué après les traitements préliminaires nécessaires des produits de départ suivi par l’ajout de l’eau distillée à raison de 15g du mélange solide pour 100ml d’eau [4]. Après la nitruration qui s’effectue par l’ajout en goutte à goutte et avec excès de l’acide nitrique, une déshydratation est assurée dans une étuve à 100 °C/24h. Après l’étape de

la pyrolyse à 150°C durant 2heure, une poudre est récupérée et portée directement à la température de cristallisation du composé, à savoir 930°C pendant 24heures.

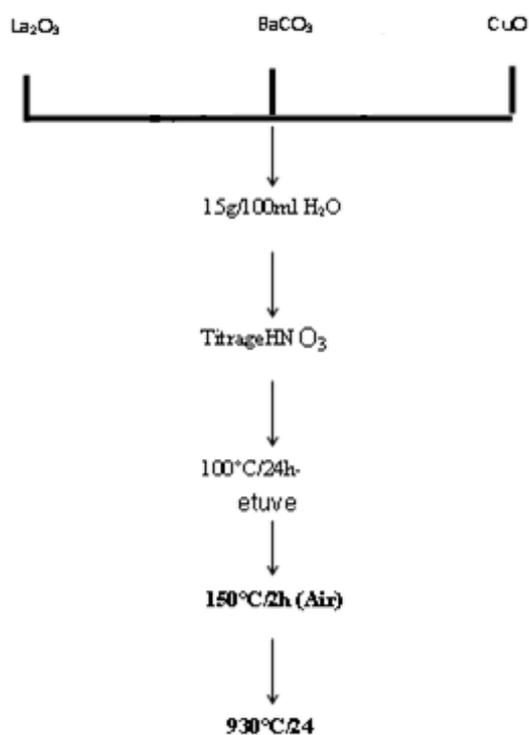


Figure IV.5 : Préparation du composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ en utilisant l'approche proposée

IV.3.1.2- Caractérisation par la diffraction des rayons X

La Figure IV.5 présente le diffractogramme 'Coupon Brute' du composé non substitué $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (La123) déficient en oxygène. Après comparaison avec les fichiers JCPDS, il s'est avéré que la phase ciblée marque sa présence aux positions 2 thêta : $23,90^\circ$, $32,39^\circ$, $46,53^\circ$, $54,35^\circ$ et $57,62^\circ$ de la fiche (JCPDS 44-0596) (Figure IV.6) Du diffractogramme, nous avons aussi constaté que la phase La123 est accompagnée par l'oxyde ternaire La_2CuO_4 (La214- JCPDS38-0709) majoritaire, dont les positions 2 thêta correspondantes sont : $24,37^\circ$, $31,10^\circ$, $33,69^\circ$, $43, 48^\circ$, $47,97^\circ$, et $55,88^\circ$ ainsi des traces de la phase secondaire BaCuO_2 (JCPDS38-1402) aux positions 2 thêta : $28,39^\circ$, $30,10^\circ$, $32,37^\circ$, $54,40^\circ$ et $58,26^\circ$ et l'oxyde La_2O_3 (JCPDS 00-005- 0602) à la position 2theta égale $28,97^\circ$. La taille moyenne des grains (D) calculée en utilisant la formule de Scherrer a révélé que (D) est de l'ordre nanométrique et elle est égale à 102nm.

Selon Wu ma-shine *et al.* [5], la décomposition du composé appartenant au système La-Ba-Cu-O (obtenu par la Co-précipitation des oxalates) engendre CuO , BaCO_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Ce dernier ($\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$) réagit avec CuO pour former La_2CuO_4 qui a son tour réagit avec BaCO_3 et CuO résiduelle pour former le composé La123 et BaCuO_2 comme phase secondaire. A ce stade, nous pouvons dire que la présence importante de La_2CuO_4 s'explique par le faite que la réaction entre La_2CuO_4 (La214) et l'oxyde binaire précurseur CuO n'est pas optimale. L'obtention du composé monophasé en symétrie tétragonale nécessite

un chauffage 300-400°C sous un flux d'oxygène [4-5] ou, en travaillant à des températures aussi basse que 607°C sous une atmosphère en He. Dans le système YBa-Cu-O, le composé obtenu se décompose également en BaCuO₂, BaCu₂O₂ et Y₂BaCuO₅ et qu'il peut être reformé si l'atmosphère est remise à l'air à une température supérieure à 677°C [6]).

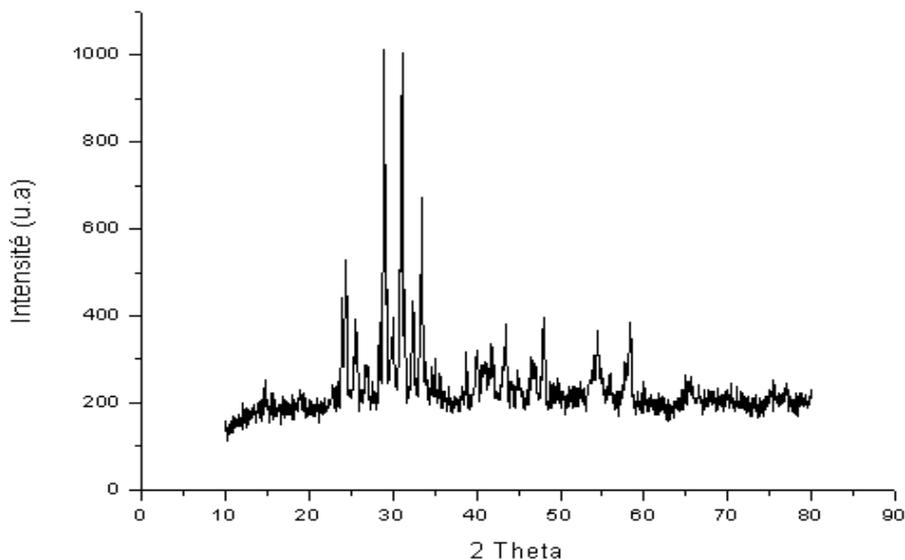


Figure IV.6 : Diffractogramme 'brute' du composé LaBa₂Cu₃O_y déficient en oxygène

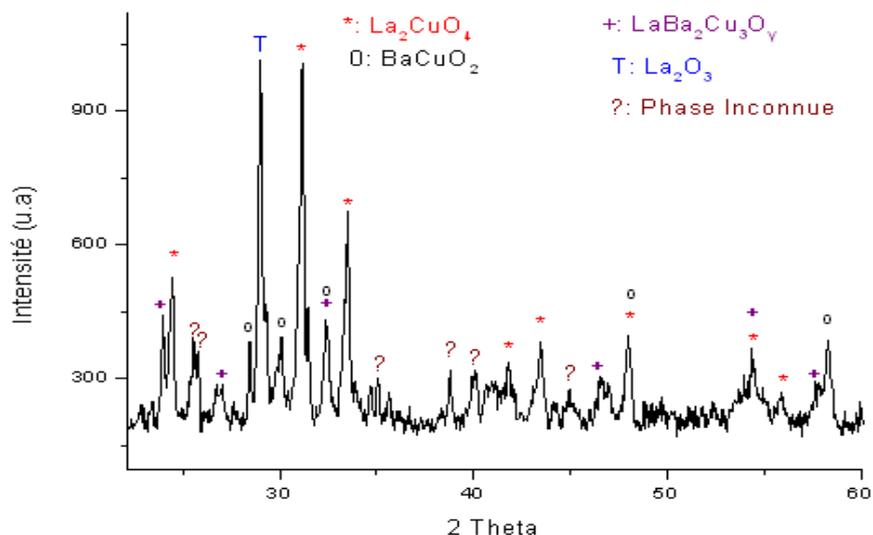


Figure IV.7 : Identification des phases présentes dans La123 obtenu. (†) : La123, (*) : La₂CuO₄ et (°) : BaCuO₂, (T) : La₂O₃ et (?) : phase non identifiée

L'oxyde ternaire (La₂CuO₄) nous a interpellé car il est considéré comme un composé cuprate idéal pour la compréhension de la supraconductivité et qu'il se présente en trois composés : La₂CuO_{4.00} (isolant antiferromagnétique), La₂CuO_{4.04} (phase alpha) et la phase beta La₂CuO_{4.09} (métalliques et supraconductrices à 32 et 44 K, respectivement) [4]. Une mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes du composé La123 déficient en oxygène (isolant antiferromagnétique) est réalisée pour statuer sur la nature de La₂CuO₄ détectée par la diffraction des rayons X. Selon la figure IV.7, il est clair que le comportement est un d'isolant antiferromagnétique, par conséquent la formulation de l'oxyde ternaire type

La-Cu-O est $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$. L'aspect de la courbe non linéaire revient probablement à un effet capacitif du composé. Concernant l'oxyde ternaire BaCuO_2 , il est bien connu que cet oxyde persiste et que la purification de la phase La123 sous air et/ou sous atmosphère oxygénée n'est possible seulement sous une condition moins oxydante, à savoir un chauffage sous azote et/ou argon, l'obtention de La123 peut être obtenue avec une pureté considérable.

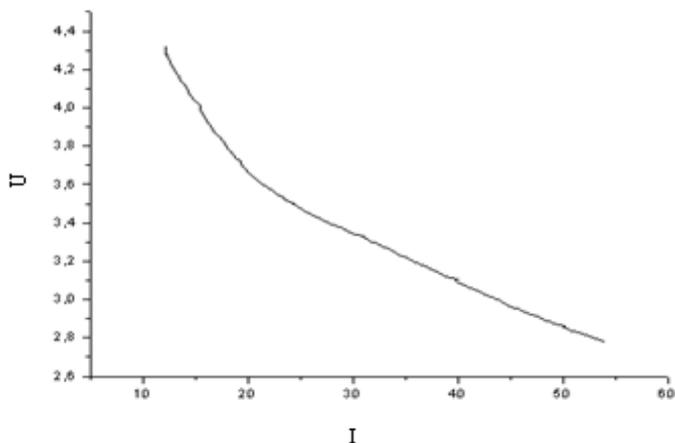


Figure IV.8 : Courbe de résistivité du composé La123 déficient en oxygène

IV.4- Le composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ obtenu par la voie conventionnelle

Le composé étudié est préparé par la voie conventionnelle en suivant les étapes classiques pour son obtention. Les produits de base, La_2O_3 , SrCO_3 , BaCO_3 et CuO ont subi un traitement préliminaire dans les mêmes conditions que les composés évoqués précédemment. Après l'obtention de leur mélange et l'effectuation d'un broyage relativement lent (1h), une calcination à 830°C durant 2heures est réalisée suivie par des cycles de frittages à 900°C , 925°C et 930°C durant 24heures pour chacun.

La figure IV.9 présente le diffractogramme des composés $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. La majorité des pics de diffraction sont attribués au composé La123. Des traces de phases secondaires sont détectées sur le et il s'agit de l'oxyde ternaire BaCuO_2 de la fiche JCPDS (38-1402) aux positions 28.40° , 29.25° , 30.08° , 41.94° , 44.85° , 47.06° .

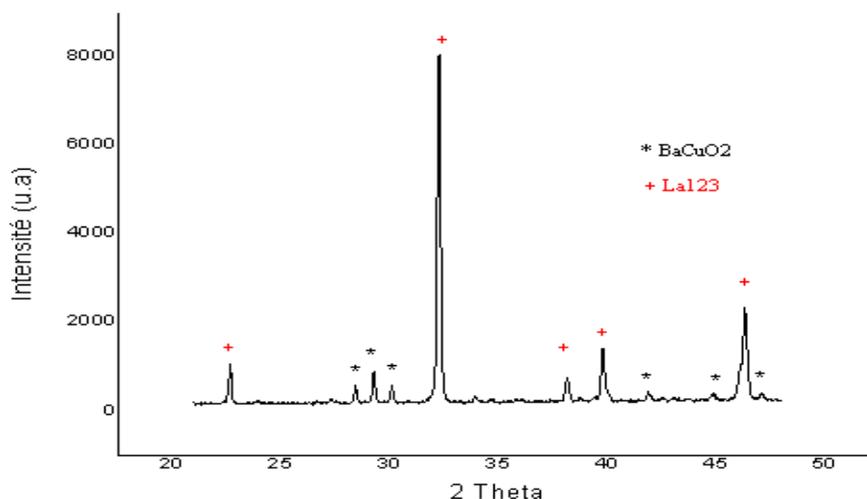


Figure IV.9 : Diffraction des rayons X du composé La123 (+) accompagné par (*) BaCuO_2 .

Le calcul de la taille moyenne des grains en utilisant par la formule de Scherrer (Voir chapitre III) révèle que la taille moyenne des grains est de 150 nm. En comparant avec celle du composé obtenu selon l'approche proposée (102 nm), nous constatons qu'elles sont du même ordre même si elles sont approximatives.

Nous pouvons conclure que la pyrolyse intervenant dans l'approche proposée permet l'obtention des grains dont la taille moyenne est semblable à celle du composé obtenu par la voie conventionnelle ou les broyages interviennent pour les amoindrir pour la diffusion au niveau du cœur du grain. Cette étape, hormis son rôle d'éliminer l'excès de solvant permet l'obtention de poudre fine qui engendre un composé final dont la taille moyenne des grains sont semblable a celle du composé qui a subit dans son historique des cycles de broyage . Pour nos composés ciblés, la pyrolyse a remplacé avec succès les cycles mécaniques de broyage pour l'obtention des composés LBCO.

IV.5- Composés substitués $\text{LaBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ (x :0,2 0,4 et 0,6)

- *Diffraction des rayons x*

Le composé La123 est substitué par le strontium sur le site Ba pour des teneurs x égal à 0.2, 0.4 et 0.6 en utilisant le la nouvelle approche proposée au-dessus (voir Fig.IV.1). La caractérisation par la diffraction des rayons x a révélé la présence du composé ciblé ainsi que les phases secondaires : La_2CuO_4 , BaCuO_2 et La_2O_3 dont l'oxyde ternaire La_2CuO_4 est majoritaire.

Du diffractogramme, nous avons constaté (Fig.IV.10) que le pic dont l'intensité diffractée correspondant a la position 2θ égale à 32.39° évolue (augmente) en fonction du taux de substitution x sans aucun déplacement très significatif vers les angles plus supérieurs. Cette évolution de l'intensité s'explique par une augmentation de la cristallinité (enrichissement en cristallites) au fur et à mesure que x(Sr) augmente.

La taille moyenne des grains (D) pour les composés étudiés est calculée en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats obtenus révèlent que (D) a connu une augmentation de 102 (x=0) à 161nm pour un taux et Sr égale à 0.2 suivie par une diminution successive pour x : 0.4 et 0.6 ; à savoir 121 nm et 118 nm respectivement. Cette diminution est probablement due au taux critique du substituant et qui est 0.2. Au de là de ce taux critique, les grains ne peuvent plus évoluer de la même manière (augmentation) et ils ont tendance à décroître au niveau de leurs tailles.

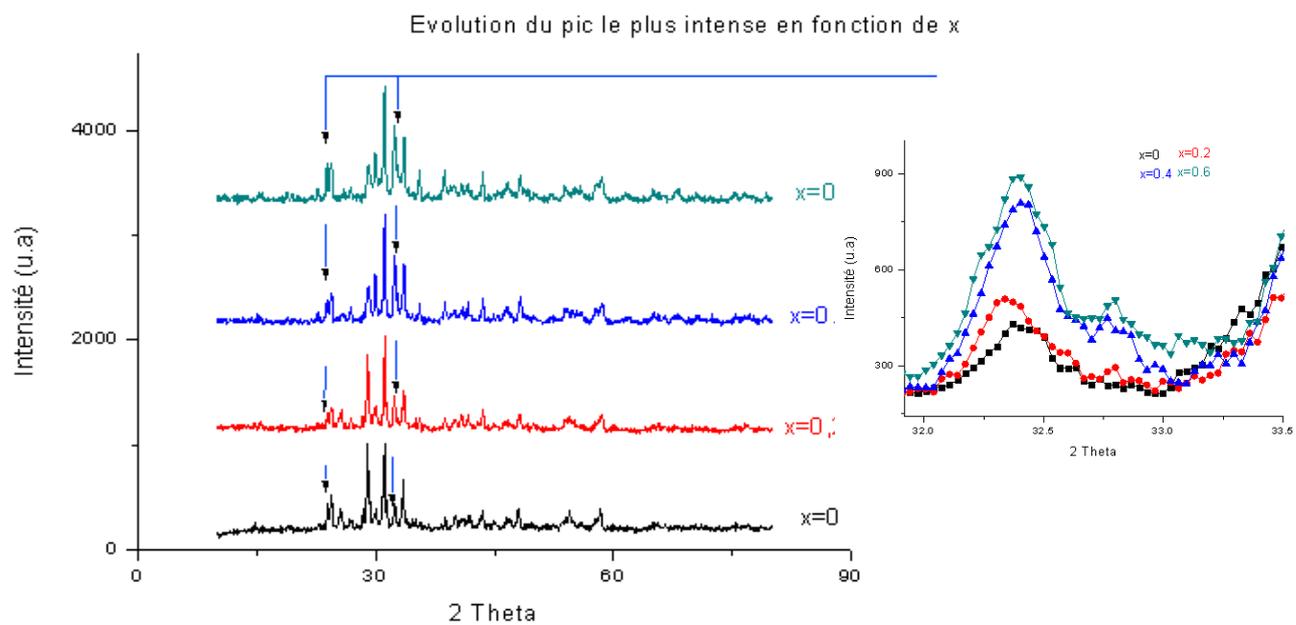


Figure IV.10 : Superposition des diffractogrammes correspondant aux composés La123 substitués sur le site Ba

IV.6- Conclusion

Ce chapitre est élaboré afin de statuer sur les limites et/ou efficacité de la nouvelle approche expérimentale au niveau de l'accessibilité aux composés type BSCCO et LBCO.

Les résultats obtenus pour le composé Bi2223 et selon les révélations du diffractogrammes correspondant, la nouvelle approche expérimentale permet d'accéder au composé ciblé avec un accompagnement de la phase Bi2212 majoritaire. La présence imposante de cette dernière revient au faite que le seul traitement réalisé (890°C) appartient à l'intervalle de température qui favorise la formation de Bi2212 ($T > 860^\circ\text{C}$) au détriment de la phase Bi2223. En outre, la présence de CaCu_2O_3 est rapportée par plusieurs auteurs et une substitution par le plomb (Pb) fera que cette dernière diminue sa présence en favorisant celle de Bi2223 avec plus de stabilité.

Pour le composé $\text{LaBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène, il s'avère qu'il est impérativement nécessaire d'ajuster certaines conditions expérimentales, comme étaler la durée de l'oxydation de 30heures à 35heures ou 40heures pour la réalisation de la cristallisation pour qu'une conversion optimale de la phase La_2CuO_4 en La123 ciblé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Kemal Kocabas · Serpil Şakirođlu · Muhsin Çiftçiođlu , J Supercond Nov Magn 22: 749–754 (2009)
- [2]: E. Guillaume, Thèse de Doctorat. Université de caen (2003)
- [3]: Nora Boussouf, Thèse de doctorat, Constantine (2011)
- [4]: N.S. Kini, A.M. Umarji, Physica C 349, 257(2001)
- [5]: Wu ma-shine, Fang Tsang-Tse, MaterialsChemistry and Physics 37(3), 278-283(1994)

- [6]: William J. Thornson,* Hong Wang, David B. Parkman, and Dong X. Li, J.am.Ceram.Soc 72(10), 1977-79(1989)

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure IV.1 : Etapes suivies pour l'obtention de Bi2223 et Bi2212 selon notre approche	97
Figure IV.2 : Diffractogramme 'coupon brute' du composé Bi2223	98
Figure IV.3 : Identification des phases présentes dans Bi2223 obtenu selon l'approche proposée	98
Figure IV.4: Diffraction des rayons X du composé Bi2212 obtenu selon l'approche proposée	100
Figure IV.5 : Préparation du composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ en utilisant l'approche proposée	101
Figure IV.6 : Diffractogramme 'brute' du composé $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène	102
Figure IV.7 : Identification des phases présentes dans La123 obtenu. (†) : La123, (∗) : La_2CuO_4 et (°) : BaCuO_2 , (T) : La_2O_3 et (?) : phase non identifiée	102
Figure IV.8 : Courbe de résistivité du composé La123 déficient en oxygène	103
Figure IV.9 : Diffraction des rayons X du composé La123 (*) accompagné par (+): BaCuO_2 .	104
Figure IV.10 : Superposition des diffractogrammes correspondant aux composés La123 substitués sur le site Ba	105

LISTE DES TABLEAUX

Figure	Page
Tableau [IV.1] : pourcentage des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 en fonction des traitements thermiques [2]. (*) Selon notre approche	99

Conclusion Générale et perspectives

Ce travail avait pour objectif principal, l'élaboration d'une nouvelle approche expérimentale basée sur la méthode de la décomposition des nitrates destinée à la préparation des composés supraconducteurs à haute température critique type LBSCO, LBCO et BSCCO.

En premier, nous nous sommes intéressés à mettre au clair l'idée ainsi que la stratégie suivie pour élaborer l'approche expérimentale. Cette dernière qui est la résultante du couplage entre la méthode citrate découlant de la méthode complexante et celle de la décomposition des nitrates (voie indirecte), telle qu'elle a été utilisée pour l'obtention du composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Les cycles spécifiques de la voie sèche intervenants dans la décomposition des nitrates (traitements à haute température et broyages) ont été éliminés et remplacés par l'étape de la pyrolyse. Ce raccourci nous a permis d'éviter toute éventuelle modification au niveau de l'aspect physique du composé, un contrôle de l'homogénéité et surtout combler le rôle des cycles de broyages

L'exploration expérimentale initiée par la préparation du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène en utilisant la nouvelle approche tout en modifiant la condition expérimentale portant sur la durée de la cristallisation (24h au lieu de 12h) à 930° pour une formation optimale de la phase ciblée, a montré que voie empruntée permet d'accéder au composé ciblé. Cette accessibilité est dévoilée par l'identification des pics obtenus suite à la caractérisation par les rayons X. Des petites traces de phases secondaires (BaCuO_2 , La_2BaO_4) sont également obtenues.

L'exploration expérimentale au niveau de l'analyse par microscopie électronique à balayage (Image MEB et spectre EDAX) a dévoilé que, d'une part, la surface du composé est peu poreuse avec une taille moyenne des grains D égale à $2.5\mu\text{m}$. D'autre part, tous les éléments constituant de la matrice La-Ba-Ca-Cu-O sont présents avec les pourcentages moléculaires: 16%La, 20%Ba, 7%Ca, 30%Cu et 27%O. Au niveau de la pureté de l'échantillon, aucune présence d'élément étranger n'est détectée.

Par soucis de contamination ainsi que d'homogénéité, les analyses MEB et EDAX se sont étalées sur trois points (pt1, pt2 et pt3) de la surface du composé pour une exploration plus poussée afin d'avoir une idée plus claire au niveau qualitatif et quantitatif. Nous avons conclu que les points analysés ne présentent aucune contamination et que tous les éléments constituant sont présents. Par contre un déficit de La, Ca, Cu avec un excès de Ba est détecté seulement sur le point pt3.

L'analyse par la mesure de la susceptibilité magnétique AC du composé $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène a révélé le caractère supraconducteur du composé en dévoilant une température critique T_c égale à 63K. Cette valeur est plus qu'acceptable et elle tend à augmenter en effectuant un traitement sous atmosphère oxygénée. A stade, la nouvelle approche expérimentale a permis non seulement d'accéder au composé ciblé mais aussi d'obtenir ses propriétés déjà connues.

L'exploration expérimentale (élaboration, caractérisation) qui s'est étalée sur les composés substitués $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ avec $x=0.2$ et 0.4 a montré par la diffraction des rayons X que la nouvelle approche permet d'accéder au composés LBSCCO avec les taux x évoqués. L'investigation au niveau microstructural, a révélé que, d'une part, l'apparition de zones poreuses sur les surfaces des composés substitués en fonction de l'augmentation de $x(\text{Sr})$ (imagerie MEB). Au niveau de la taille moyenne des grains, nous avons constaté que la taille moyenne des grains pour le composé non substitué ($D=2.55 \mu\text{m}$) est quasiment le double de celle dont le taux $x(\text{Sr})=0.2$ et 0.4 , à savoir $1.28 \mu\text{m}$ et $1.22 \mu\text{m}$.

L'analyse par dispersion d'énergie réalisée sur trois points différents (pt1, pt2 et pt3) de la surface des composés $\text{LaBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ et $\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$ a révélé que tous les éléments constituant de la matrice La-Ba-Sr-Ca-Cu-O sont présents. Hors, une raie K attribuée au magnésium (Mg) est détectée seulement pour le composé $\text{LaBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_3\text{O}_y$. Cette contamination est confirmée par la réalisation d'une cartographie, qui a son tour, a révélé la présence d'une autre raie K attribuée au chlore. Pour la distribution individuelle des éléments, il s'est avéré que les tous les éléments couvrent la zone analysée à l'exception de l'oxygène, le calcium et le strontium.

La diminution de la taille moyenne des grains en fonction de l'augmentation du taux de substitution $x(\text{Sr})$ est accompagnée par une diminution de la température critique T_c . En effet, suite à la mesure de la susceptibilité magnétique, nous avons constaté que la température critique 63K du composé non substitué est passée à 57K pour $x=0.2$ et elle est restée constante lorsque $x(\text{Sr})=0.4$. Cette stabilité de la T_c conforte la constatation au niveau de la taille moyenne des grains ($D_{(0.2)} \simeq D_{(0.4)}$), ce qui nous a permis de conclure que le taux $x=0.2$ est probablement le taux critique.

Avant de terminer avec les composés type LBCCO, nous avons réalisé une étude comparative au niveau du volume de la maille, la qualité de la surface des composés ainsi que la taille moyenne des grains entre les composés non substitués $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_y$ déficient en oxygène obtenus par la méthode citrate, la méthode conventionnelle et l'approche proposée. Suite à cette étude, nous avons conclu que la surface du composé obtenu en utilisant soit notre approche soit la méthode citrate est peu poreuse par rapport à celle du composé obtenu par la voie conventionnelle. Alors qu'au niveau de la taille moyenne des grains, il est nettement clair que la nouvelle approche expérimentale permet l'obtention des grains dont la taille moyenne ($2.50 \mu\text{m}$) est du même ordre que celles de la méthode citrate et conventionnelle, à savoir, $2.44 \mu\text{m}$ et $2.18 \mu\text{m}$ respectivement. Pour les composés substitués $\text{LaBa}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CaCu}_3\text{O}_y$ l'évolution de la taille moyenne des grains a connu une évolution différente mais converge vers la même conclusion est que le taux $x=0.2$ est un taux critique. De ce fait, nous pouvons conclure que l'étape de la pyrolyse, et, hormis son rôle d'éliminer l'excès de solvant a pu remplacer le rôle des cycles de broyages dans la méthode conventionnelle et/ou la méthode de la décomposition des nitrates telle qu'elle est rapportée pour l'obtention du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Une dernière exploration vise les composés supraconducteurs à base de bismuth, à savoir le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ ainsi que le composé $\text{LaBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. Cette exploration a pour but de statuer sur les limites et/ou faisabilité de la préparation des composés évoqués par notre approche comme statuer sur l'efficacité de la pyrolyse pour l'obtention des composés dont la taille moyenne des grains sont semblables à celle obtenus par la voie conventionnelle.

Les résultats DRX obtenus ont révélé que pour les composés supraconducteurs à base de bismuth, la voie proposée permet d'accéder aux composés ciblés en rencontrant les mêmes contraintes au niveau de la stabilité et la croissance que ceux obtenus par autres méthodes, or, l'obtention du composé $\text{La}_2\text{BaCu}_3\text{O}_y$ en utilisant la nouvelle approche s'est révélée possible et le calcul de la taille moyenne des grains a confirmé l'affirmation qui s'est portée sur l'étape de la pyrolyse pour l'obtention des composés LBCO et/ou LBCCO. L'ajustement de cette dernière ; à savoir un traitement plus longs, favorisera l'option optimale de la phase par la conversion optimale de la phase secondaire La_2CuO_4 .