

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENNEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA -Jijel-



Faculté des sciences exactes et informatique

Département de Chimie

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master 2

Spécialité : Chimie des Matériaux

THEME

Effet du dopage cationique sur les propriétés

Structurales du composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$.

Par :

MADI Hasna et LAREKACHE Loubna

Soutenu le : 11 / 10 / 2020

Devant le jury :

Président : Dr. H. LAHMAR.....Maitre de conférences - A-

Encadreur : Dr. Y. BOUDJADJA..... Maitre de conférences - A-

Examinatrice : Dr. S. KOURAS..... Maitre de conférences - B-

Promotion 2020

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour terminer ce travail.

Ce modeste travail a été élaboré au Laboratoire de recherche de la faculté des Sciences exactes et informatique à l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia -Jijel-

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur, monsieur **Dr. BOUDJADJA Yazid** », pour son effort qu'il est déployé dans ce projet, ses conseils, son encouragement, et son soutien moral.

Nous aimerions remercier Monsieur **H. LAHMAR** qui nous fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance

Nous tenons à remercier Madame **S. KOURAS** d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail.

Enfin, nos vifs remerciements à tous ceux qui nous ont contribués de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

La locomotive de recherche est passée a franchi de nombreux obstacles, mais j'ai essayé de les surmonter régulièrement, avec la grâce de Allah.

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect :
mon cher père **Hocine**

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **zahia**.

A mon seul frère :

Djalal

Et mes sœurs :

Saliha, Masouda, Fatiha, Aziza, Djamila

Mes nièces :

Yasmin, Ibtihal, Allae.

A qui je compte dans chaque grand et petit mon fiancé :

Mohamed

A toute ma famille

Je dédie se travail spécialement à ma chère amie, ma sœur **Loubna** et mon binôme, nous avons passé des moments merveilleux ensemble pendant ce travail.

Chez mes chères amies : **aicha B, aicha M, Sara, Siham, Fatima, Ilham, wisam, Mariem**

Atout la promotion de master 2.

Hasna

Dédicaces

Il est agréable au moment de présenter ce travail d'adresser mes dédicaces à :

Ma très chère mère, est le Paradis Allah au pays de la grâce des yeux, que je ne pourrai remercier assez, pour soutien moral et matériel, sa compréhension, amour, tendresse, et ses sacrifices, que Allah lui offre la santé

Nacira

Mon cher père, est le plus précieux des gens et la joie de mes yeux, pour ses sacrifices, pour mon bien être

Rachid

Mes chères sœurs :

Fatima, Asma, Mariame, Keltoum,

Mes chers frères :

Belkacem, Mohamade, Bilal, Salah Eddine.

Sont ma vie et mes yeux, que Allah leur offre tout ce qui est bien

A mon fiancé, que je décris comme ma joie, et je partage avec lui ma prochaine vie :

Hicham

A tout ma famille.

Je dédie se travail spécialement à ma chère amie, ma copine, ma sœur **Hasna** et mon binôme que j'ai passée avec le meilleur temps beau et merveilleux faire ce travail pour garder un beau souvenir.

Chez mes chères amies :

Imane, zahira, Fairouze, Fatima, Nada, Assma, Nasserin, Ahelam, Chahera, Bouchera.

A tous les étudiants et étudiantes qui étudient avec moi dans ma deuxième année de chimie matériaux, j'ai passé un moment merveilleux, je leur souhaite plein succès dans cette vie.

Loubna

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les matériaux supraconducteurs

I.1. Bref historique	3
I.2. Propriétés caractéristiques d'un matériau supraconducteur	5
I. 2. 1. Conductivité infinie.....	5
I.2. 2. Effet Meissner.....	6
I.2.3. Théorie de BCS.....	7
I.3. Paramètres critiques	7
I.3.1. Température critique T_c	7
I.3.2. Champ magnétique critique H_c	8
I.3.3. Courant critique J_c	8
I.4. Classes de matériaux supraconducteurs.....	8
I.4.1. Supraconducteurs type I.....	8
I.4.2. Supraconducteurs type II	8
I.5. Propriétés du composé Bi-Sr-Ca-Cu-O	8
I.6. Structure cristallographique du composé Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	9
I.6.1. Notions de base.....	9

Sommaire

I.6.1.1. Le réseau	9
I.6.1.2. La maille	9
I.6.1.3. Motif	10
I.6.1.4 Nœud.....	10
I.6.1.5. Multiplicité d'une maille.....	11
I.7. La structure cristalline des composés à base de bismuth	12
I. 8. Substitution chimique dans la phase Bi-2212.....	15
I.9. Quelques applications des matériaux supraconducteurs.....	15
I.9.1. Domaine de l'environnement.....	15
I.9.2. Machines tournantes	15
I. 9. 3. Câbles de transport d'énergie	16
I. 9. 4. Stockage de l'énergie électrique	16
I. 9. 5. Transport du courant	16
I.9.6. Médecine.....	16
I. 9. 7. Transport du futur.....	16

Chapitre II Elaboration et techniques de caractérisation

II. 1. Méthodes d'élaboration	18
II.1.1. Synthèse par voie sèche	18
II.1.2. Synthèse par voie humide.....	19
II.2. Elaboration des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	19

Sommaire

II.2.1. Préparation des échantillons	20
II.2.2. Broyage.....	23
II. 2.3. Calcination.....	23
II.2.4. Mise en forme (pastillage)	25
II.2.5. Frittage.....	27
II.3. Techniques de caractérisation.....	29
II .3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	29
II.3.1.a. Définition	29
II.3.1.b. Principe de DRX	29
II.3.1.c. Mesure et appareillage	30
II.3.2. Principe microscope électronique à balayage (MEB).....	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	33
III.1.2. Exploitation des digrammes de DRX	33
III.1.3. Interprétation des diagrammes de DRX	36
III.1.4. Variation des paramètres de maille en fonction du dopage.....	41
III.1.5. Variation de la densité apparente en fonction du dopage.....	48
III.1.6. Calcul des fractions volumiques relatives des phases Bi-2212 etBi-2201	49
III.2. Caractérisation microstructurale.....	51
III.2.1. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)	52
Conclusion général	54

Liste des figures

CHAPITRE I : Généralités et propriétés de céramique fonctionnelle

Bi-Sr-Ca-Cu-O

Fig.I.1. courbe de résistivité du mercure en fonction de la température.....	3
Fig. I.2. Température critique T_c des principaux composés supraconducteurs en fonction de L'année de découverte	5
Fig.I.3. Evolution de la résistivité électrique fonction de la température	6
Fig. I.4 Effet Meissner dans une sphère supraconductrice	6
Fig. I.5. Schéma explicatif de la théorie de BCS	7
Fig. I.6. Réseau bidimensionnel	9
Fig.I.7. Mailles élémentaires dans des réseaux à deux dimensions	10
Fig. I. 8. Schémas simplifiés : maille, réseau, motif et nœud	10
Fig. I .9. Les différents systèmes cristallins.....	12
Fig. I.10. Structure cristallographique des phases (a) Bi2201, (b) Bi2212 et (c) Bi2223	13
Fig. I.11. Structure cristallographique de la phase Bi-2212.....	14
Fig. I.12. Le Maglev	17

CHAPITRE II : Elaboration et techniques de caractérisation

Fig. II. 1. Pesée des produits de départ.....	22
--	----

Sommaire

Fig. II. 2. Opération de broyage du mélange	23
Fig.II.3. vue général des échantillons avant calcination	24
Fig. II. 4. Vue générale des échantillons après calcination.....	24
Fig.II.5. Digramme du cycle de calcination	25
Fig. II. 6. Préparation des échantillons sous forme de pastilles.....	26
Fig.II.7. Digramme du cycle de frittage.....	27
Fig. II.8. Étapes de synthèse par voie sèche des céramiques $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	28
Fig. II.9. Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.....	30
Fig. II.10. Vue générale du diffractomètre Rigaku D/Max-III C utilisé pour l'enregistrement des diagrammes de RX	31
Fig. II.11. Vue générale du Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390LV utilisé pour l'enregistrement des imageries MEB	32

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Fig. III.1. Méthodologie pour le traitement des diagrammes obtenus de DRX	35
Fig.III.2. Spectre de l'échantillon (X=0) non dopé après le dernier traitement	36
Fig.III.3. Spectre de l'échantillon (X=0.15) dopé après le dernier traitement.	37
Fig.III.4. Spectre de l'échantillon (X=0.30) dopé après le dernier traitement	37
Fig.III.5. Spectre de l'échantillon (X=0.45) dopé après le dernier traitement.	38
Fig.III.6. Superposition de diagramme observé et calculé de composé $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (x=0)	39

Sommaire

Fig.III.7. Superposition de diagramme observé et calculé de composé $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x=0.15$)	39
Fig.III.8. Superposition de diagramme observé et calculé de composé $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x=0.30$)	40
Fig.III.9. Superposition de diagramme observé et calculé de composé $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x=0.45$)	40
Fig.III.10. La variation de paramètre de maille a en fonction de la teneur en potassium	46
Fig.III.11. La variation de paramètre de maille b en fonction de la teneur en potassium.....	46
Fig.III.12. La variation de paramètre de maille c en fonction de la teneur en potassium.....	47
Fig.III.13. La variation de volume de maille v en fonction du dopage	47
Fig.III.14. Variation de la densité apparente en fonction de la teneur de potassium de composé $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	49
Fig. III.15. Fractions volumiques relatives des phases Bi-2212 et Bi-2201 pour $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0 ; 0.15 ; 0.30$ et 0.45).	51
Fig.III.16 Microphotographies au MEB des composées $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x=0 : 0.15 ; 0.30$ et 0.45)	53

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Généralités et propriétés de céramiques fonctionnelle

Bi-Sr-Ca-Cu-O

Tab.I.1. Paramètres de mailles et Tc des trois phases de la famille BSCCO.....14

CHAPITRE II : Elaboration et techniques de caractérisation

Tab. II.1. Caractéristique des composés de départ.....20

Tab. II.2. Masses des produits de départII.3.1. c. Mesure et appareillage22

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tab.III.1. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$41

Tab.III.2. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé $\text{Bi}_{1.85}\text{K}_{0.15}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$42

Tab.III.3. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé $\text{Bi}_{1.70}\text{K}_{0.30}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$43

Tab.III.4. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé $\text{Bi}_{1.55}\text{K}_{0.45}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$44

Tab.III.5. Paramètres de maille et facteurs de tolérance et densité théorique des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0 ; 0.15 ; 0.30$ et 0.45)......45

Sommaire

Tab. III.6. Pourcentage des phases Bi-2212 et Bi-2201 2201 pour

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0 ; 0.15 ; 0.30$ et 0.45)50

Introduction

Introduction générale

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites...etc.). Elle se focalise sur l'étude des principales caractéristiques des matériaux, ainsi que leurs propriétés générales, telles que : chimiques, physiques, électriques, thermiques, mécaniques, optiques et magnétiques...etc.

Un courant électrique est un déplacement d'ensemble d'électrons au sein d'un matériau. Les métaux sont dits conducteurs, puisque les électrons peuvent y circuler. À l'inverse, de nombreux plastiques et caoutchoucs ne permettent pas aux électrons de se déplacer et ne conduisent donc pas l'électricité : ils sont dits isolants. En effet, lorsqu'un matériau se met en mouvement, les électrons entrent sans cesse en collision avec les atomes constituant ce matériau. Ces chocs entraînent une dissipation de l'énergie électrique sous forme de chaleur : c'est l'effet Joule. Ainsi, certains matériaux, dits supraconducteurs, ont la propriété exceptionnelle, à très basse température, de laisser passer le courant électrique sans aucune perte d'énergie, ni échauffement.

Le phénomène de la supraconductivité a été mis en évidence pour la première fois en 1911 par Heike Kammerling Onnes dans son laboratoire de l'université de Leiden [1]. Cette découverte a été possible grâce au succès de la liquéfaction de l'hélium à des températures très basses. Le premier matériau ayant montré un comportement supraconducteur est le mercure à 4,2 K.

Depuis cette découverte, la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs n'a cessé pour élaborer des conducteurs présentant cette propriété à des températures toujours plus élevées. Cette recherche s'est accrue depuis 1986 avec la découverte des matériaux supraconducteurs dits à « haute température critique » (SHTC). Les substitutions chimiques dans les différents sites atomiques des SHTC varient la concentration des porteurs de charge dans les plans conducteurs et, en conséquence, influent directement sur les propriétés supraconductrices du matériau étudié.

Les applications des SHTC sont potentiellement nombreuses. Ses propriétés surprenantes permettent de préserver de l'environnement, d'envisager un stockage et transport d'énergie sans

Introduction générale

perles, des trains à lévitation, des bobines produisant un champ magnétique très intense, ou des détecteurs très sensibles de champ magnétique.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212). L'étude est consacrée sur l'effet de la substitution par le potassium sur le site de bismuth sur les propriétés structurales de cette phase. Pour cela, ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présentera des généralités sur les matériaux supraconducteurs et une description structurale de ces matériaux.

Le second chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour l'élaboration de ce type de céramiques et d'autre part, à la présentation des techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans notre travail.

Les résultats obtenus de nos échantillons en incluant les discussions nécessaires sont présentés dans le dernier chapitre.



Chapitre I

Généralités sur les matériaux supraconducteurs

I.1. Bref historique

L'histoire des matériaux supraconducteurs débute dans un laboratoire à l'académie Royale des Pays Bas à Amsterdam [1]. L'équipe de H. Kammerling Onnes travaille sur la liquéfaction de l'hélium (He) et l'étude des propriétés de quelques métaux à basses températures pour déterminer leur comportement lorsqu'on approche du zéro absolu ($0\text{ K} \approx -273\text{ }^\circ\text{C}$). Un de ses étudiants mesurait la résistance d'un fil de mercure, en gelant un tube capillaire en verre rempli de mercure. Cette expérience, après de nombreuses vérifications, permit de communiquer pour la première fois en 1911, que la résistivité du mercure semble disparaître en dessous de 4 K (figure I.1).

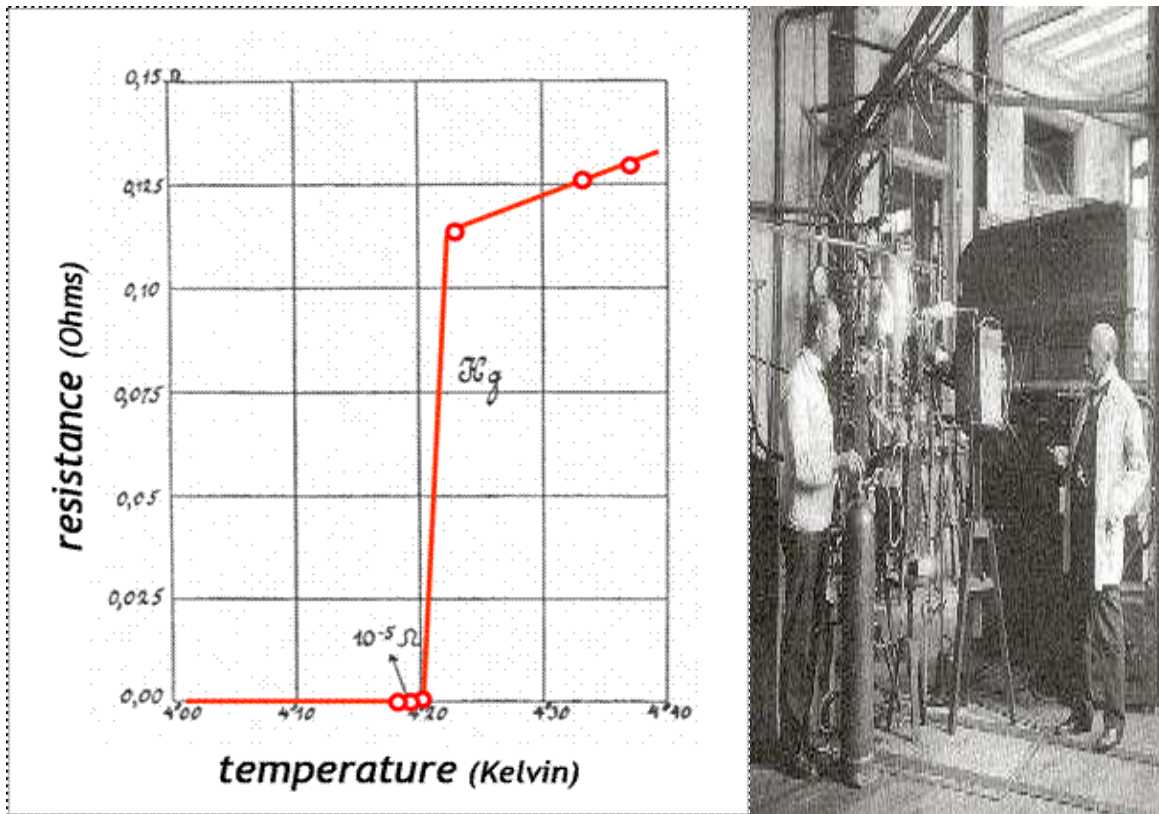


Fig.I.1. Courbe de résistivité du mercure en fonction de la température.

En 1986, une révolution dans le monde de la matière à basse température. Une nouvelle avancée majeure se produisit avec la découverte d'une décroissance rapide de la résistivité d'un composé céramique à base de Ba-La-Cu-O à une température de 30 K. Cette découverte, faite par J.G. Berdnoz et K.A. Müller au laboratoire IBM de Zurich, en Suisse [2], leur conféra le prix

Nobel en 1987. Ce composé avait été synthétisé pour la première fois en 1985 par C. Michel et al. à l'Université de Caen[3]. Ils avaient déjà remarqué des propriétés électriques remarquables pour un matériau céramique avec une diminution linéaire de la résistivité entre 600 et 200 K mais n'étant pas équipés pour la cryogénie, ils ne validèrent pas les propriétés à 0K. Puis quelques mois plus tard, une équipe de recherche du Texas (États-Unis d'Amérique), découvre un composé supraconducteur à 90 K [4], donc au-dessus de la température d'ébullition de l'azote liquide, le YBaCuO, ce qui permet pour la première fois l'utilisation de l'azote liquide (N₂ liquide) comme fluide réfrigérant. Cette découverte de la supraconductivité à haute température critique ouvre le champ à l'arrivée d'autres composés, tous basés sur le principe d'un empilement de plans cuivre oxygène, séparés par des ions.

Un nombre important d'oxydes de cuivre avec des propriétés remarquables (voir Figure I.2), avec des températures critiques n'ont cessé de grimper, atteignant 160 K avec des composés à base de mercure et de baryum sous pression [5]. Parmi les plus connus, on trouve la famille des Y-Ba-Cu-O découverte en 1987[6] ou celle des Bi-Sr-Ca-Cu-O découverte en 1988[7].

Le record de température critique est détenu par les composés à base de thallium et de mercure [8]. La température de l'azote liquide étant dépassée, les activités de recherche autour de ces céramiques supraconductrices à haute température critique (SHTC) se multiplient [9]

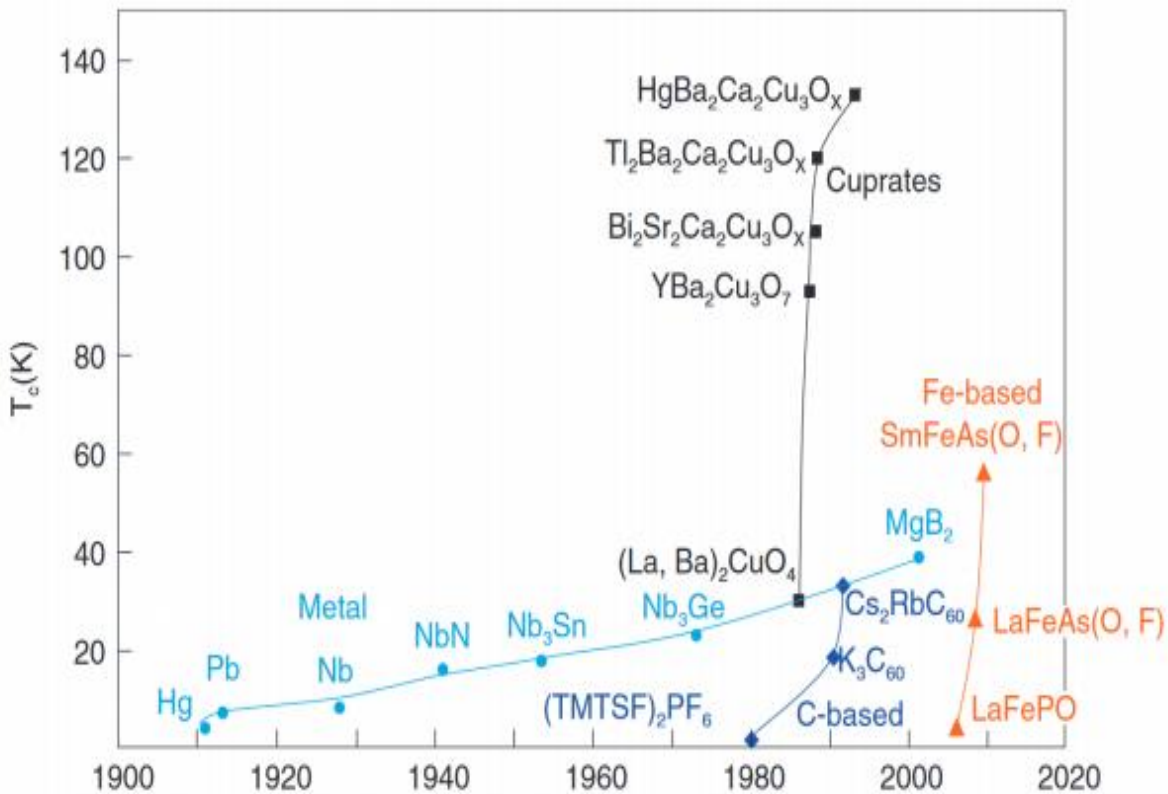


Fig. I.2. Température critique T_c des principaux composés supraconducteurs en fonction de l'année de découverte.

I.2. Propriétés caractéristiques d'un matériau supraconducteur

I. 2. 1. Conductivité infinie

La disparition totale de la résistance en dessous d'une certaine température appelée température critique T_c est la propriété la plus connue des matériaux supraconducteurs (Figure I.3). Cette température sépare le comportement de l'état normal du matériau de celui de son état supraconducteur. La transition entre les états normal et supraconducteur apparaît dans un intervalle de température extrêmement réduit pour des matériaux très purs et de quelques milli Kelvin pour les matériaux à basse température critique T_c . [10]

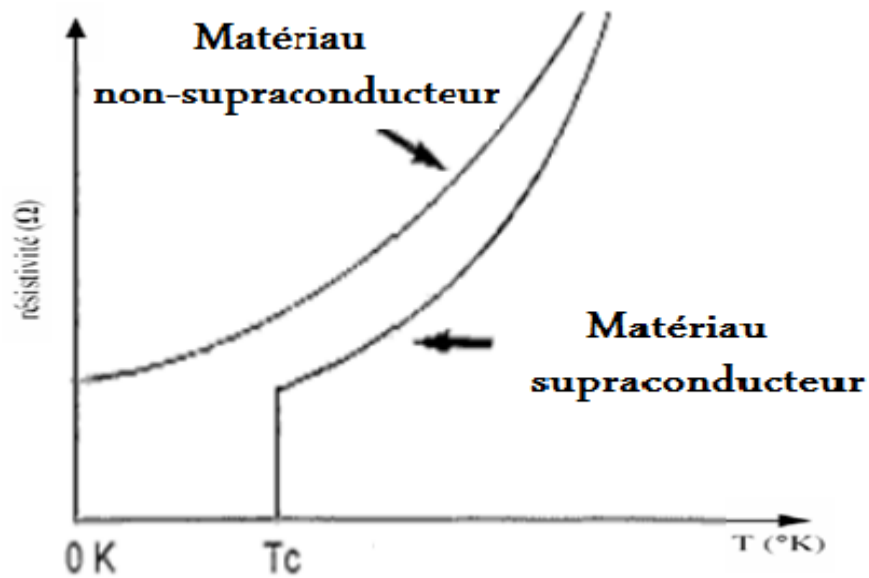


Fig. I.3 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température.

I.2. 2. Effet Meissner

En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld [11] découvrirent que lorsqu'un échantillon supraconducteur est refroidi au-dessous de sa température critique T_c puis placé dans un champ magnétique, celui-ci est expulsé de l'échantillon. Cette expulsion s'explique par l'apparition de courants circulant à la périphérie de l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de quelques milliers d'Angström. Ces courants empêchent le champ magnétique de pénétrer à l'intérieur d'un composé supraconducteur.

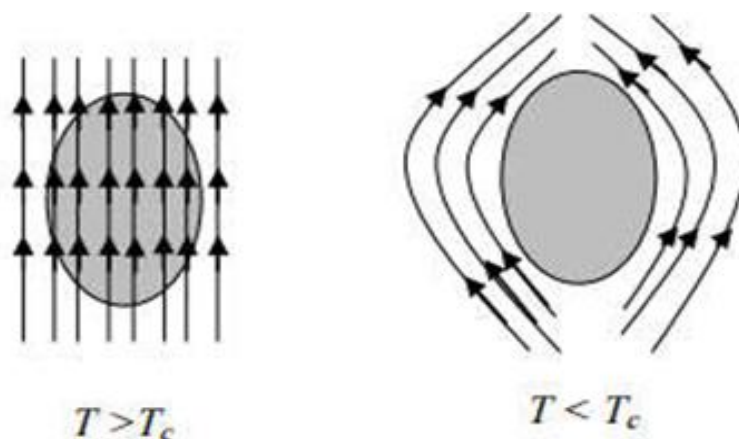


Fig.I.4. Effet Meissner dans une sphère supraconductrice.

I.2.3. Théorie de BCS

Les propriétés d'un matériau supraconducteur peuvent être expliquées par la **théorie** dite **BCS**, formulée par **Bardeen**, **Cooper** et **Schrieffer** [12]. D'après cette théorie, schématisée sur la figure I.5, le passage d'un électron déforme le réseau cristallin constitué d'ions positifs. Ceci crée une zone locale électriquement positive qui persiste compte tenu de la grande inertie des ions. Cette zone attire un autre électron qui se trouve apparié indirectement au précédent. L'ensemble se nomme « paire de Cooper ». Ces paires ne peuvent pas dissiper d'énergie et se déplacent sans résistance. Un courant électrique peut donc circuler presque indéfiniment dans le matériau.

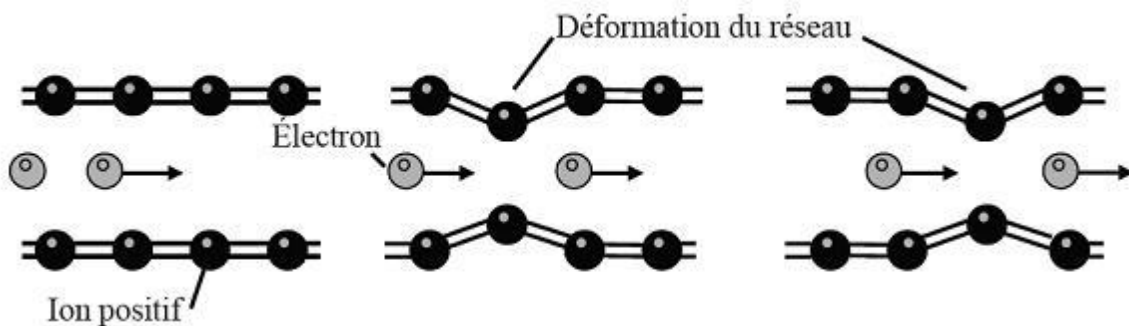


Fig. I.5.Schéma explicatif de la théorie de BCS.

I.3. Paramètres critiques

L'état supraconducteur est un état non dissipatif limité par trois grandeurs, appelés paramètres critiques, au-delà des quelles, le matériau passe dans un état fortement dissipatif, ces trois paramètres sont :

I.3.1. Température critique T_c

La T_c est la température en dessous de laquelle la supraconductivité apparaît. Cette température est différente pour chaque matériau. Les supraconducteurs à basse température critique ont des T_c inférieures à 23K, par exemple pour le Nb Ti, $T_c=11K$. Les supraconducteurs à haute température critique ont une température critique nettement supérieure, elle est de 85 K pour $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [13]

I.3.2. Champ magnétique critique H_c

C'est la valeur du champ magnétique pour laquelle le matériau revient à l'état normal est appelée champ critique et notée H_c .

I.3.3. Courant critique J_c

C'est la densité de courant maximal au-delà de laquelle une résistivité apparaît dans le matériau.

I.4. Classes de matériaux supraconducteurs

I.4.1. Supraconducteurs type I

Ils sont bien décrits par la théorie de BCS. Ils sont principalement des composés purs, comme le mercure (Hg), l'indium (In), l'étain (Sn) et le plomb (Pb).

I.4.2. Supraconducteurs type II

La catégorie des supraconducteurs de type II est constituée de composés métalliques et d'alliages souvent synthétisés artificiellement en laboratoire. Les supraconducteurs de type II les plus étudiés à ce jour sont les cuprates (à base de cuivre) découverts par Johannes Georg Bednorz et Karl Alexander Müller en 1986[2]. Il s'agit d'oxydes sous forme de céramique composés d'oxydes mixtes de : baryum, de lanthane et de cuivre dont la température critique est élevée. Par la suite, plusieurs composés ont été identifiés à base de Bismuth, Yttrium, Thallium, Hg...etc. Ces derniers sont dits Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC).

I.5. Propriétés du composé Bi-Sr-Ca-Cu-O

Les composés supraconducteurs à base du bismuth ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$) ne possèdent pas d'éléments nocifs comme ceux à base de mercure ou de thallium. De plus, au niveau de la mise en œuvre, les composés au bismuth présentent une grande inertie par rapport aux agents corrosifs, en particulier H_2O et CO_2 , ce qui en fait des candidats prometteurs de grande potentialité pour des applications. Les propriétés sont aussi peu sensibles au taux d'oxygène contrairement au composé Y-Ba-Cu-O. En revanche, Les phases Bi-Sr-Ca-Cu-O sont un peu difficiles à synthétiser à cause de la complexité de leurs diagrammes de phase.

Les phases Bi-Sr-Ca-Cu-Ose caractérisent par une structure cristallographique anisotrope et cristallise naturellement de façon lamellaire. Il en résulte des grains ayant la forme de plaquettes de grandes dimensions suivant les directions a et b de la maille et de plus faible

épaisseur suivant la direction c de la maille. Cette anisotropie structurale conduit également à des propriétés supraconductrices très différentes selon les plans (ab) et la direction c [14]

I.6. Structure cristallographique du composé Bi-Sr-Ca-Cu-O

I.6.1. Notions de base

On décrit la structure de tous les cristaux par un réseau périodique, à chaque nœud du réseau est attaché un groupe d'atomes. Ce groupe est appelé la base ou motif ; elle est répétée dans l'espace pour former un cristal.

Cristal = motif + réseau

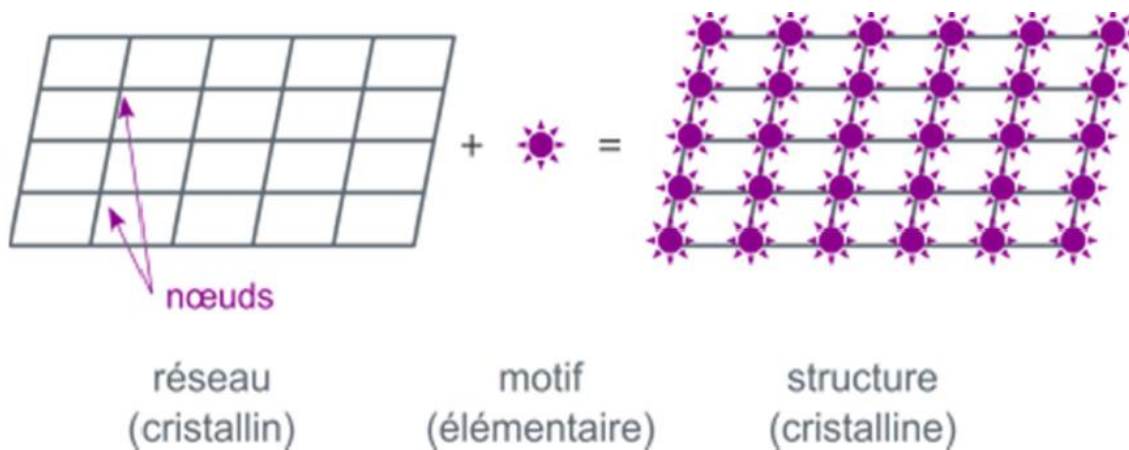


Fig. I. 6 : Réseau bidimensionnel.

I.6.1.1 Le réseau

Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel), un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel). Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

I.6.1.2. La maille

La maille étant la plus petite portion du réseau ayant la même symétrie que le réseau lui-même, ou une cellule unitaire minimal peut contenir un ou plusieurs d'atomes.

En deux dimensions, toutes les mailles simples ont la même surface, et en trois dimensions, elles ont le même volume quel que soit les générateurs de réseau. Celle-ci sera dite primitive ou

simple et notée \mathbf{p} , cependant pour raison de symétrie, on est amené à utiliser des mailles plus grandes contenant en plus d'autres nœuds en son intérieur. Ces mailles sont dites multiples.

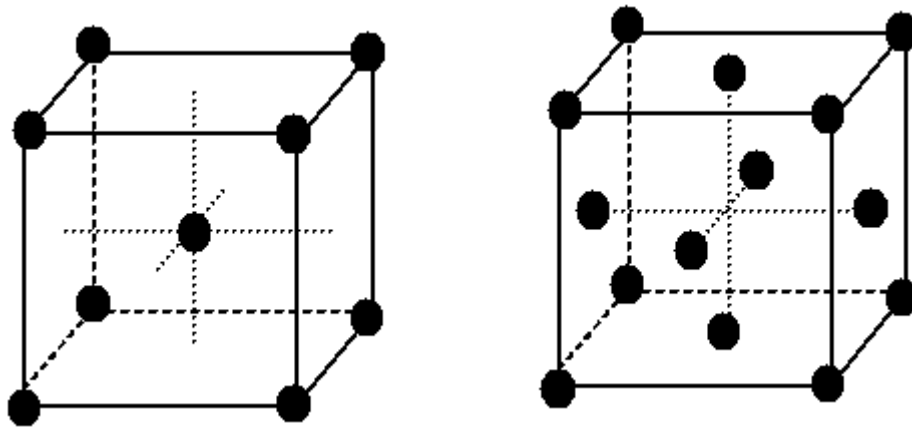


Fig.I.7 : Mailles élémentaires dans des réseaux à deux dimensions.

I.6.1.3. Motif

Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal : c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

I.6.1.4. Nœud

Généralement le motif contient beaucoup d'atome (ion, molécules), par conséquent et pour raison de simplicité, on réduit symboliquement le motif à un point qu'on appellera nœud.

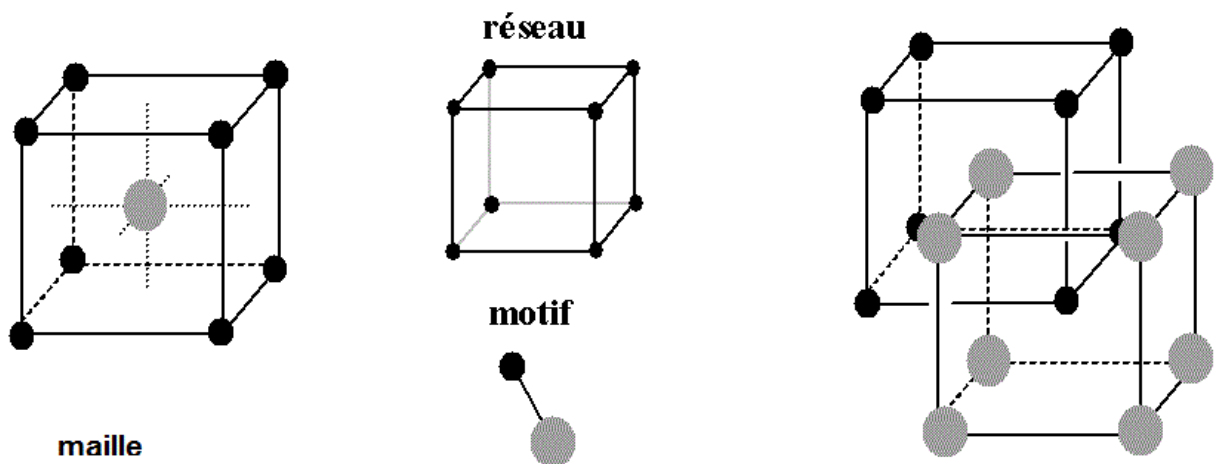


Fig. I.8.Schéma simplifié : maille, réseau, motif et nœud

I.6.1.5. Multiplicité d'une maille

La multiplicité d'une maille est le nombre de motif qu'elle contient, on distingue :

- **La maille simple**

Parallélépipède dont les sommets sont constitués de 8 nœuds tout voisins quelque soient les vecteurs de base considérés. Il ne contient de nœuds ni dans son volume, ni dans ses faces, ni ses arêtes, on en désigne la maille simple ou primitive par l'abréviation P.

- **La maille multiple**

Elle contient, en plus de 8 nœuds, des supplémentaires soit ; au centre de la maille (dit centrée) ou, au centre d'une face (maille à bases centrées).

En cristallographie, on préfère la description de la maille élémentaire par les modules des vecteurs de base et les angles qu'ils forment entre eux, en trois dimension, six paramètres sont nécessaires pour d'écrire la maille élémentaire :

- 3 longueurs a, b, c .
- 3 angles α, β, γ .

Les relations entre Ces paramètres (a, b, c) et (α, β, γ) définissent le système cristallin de la structure, de deux dimension (Système oblique, losange, rectangulaire, hexagonale, carré) et de trois dimension (Système triclinique, monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique, tétragonale, hexagonale, cubique). Le tableau ci-dessous représente les 7 systèmes cristallins :

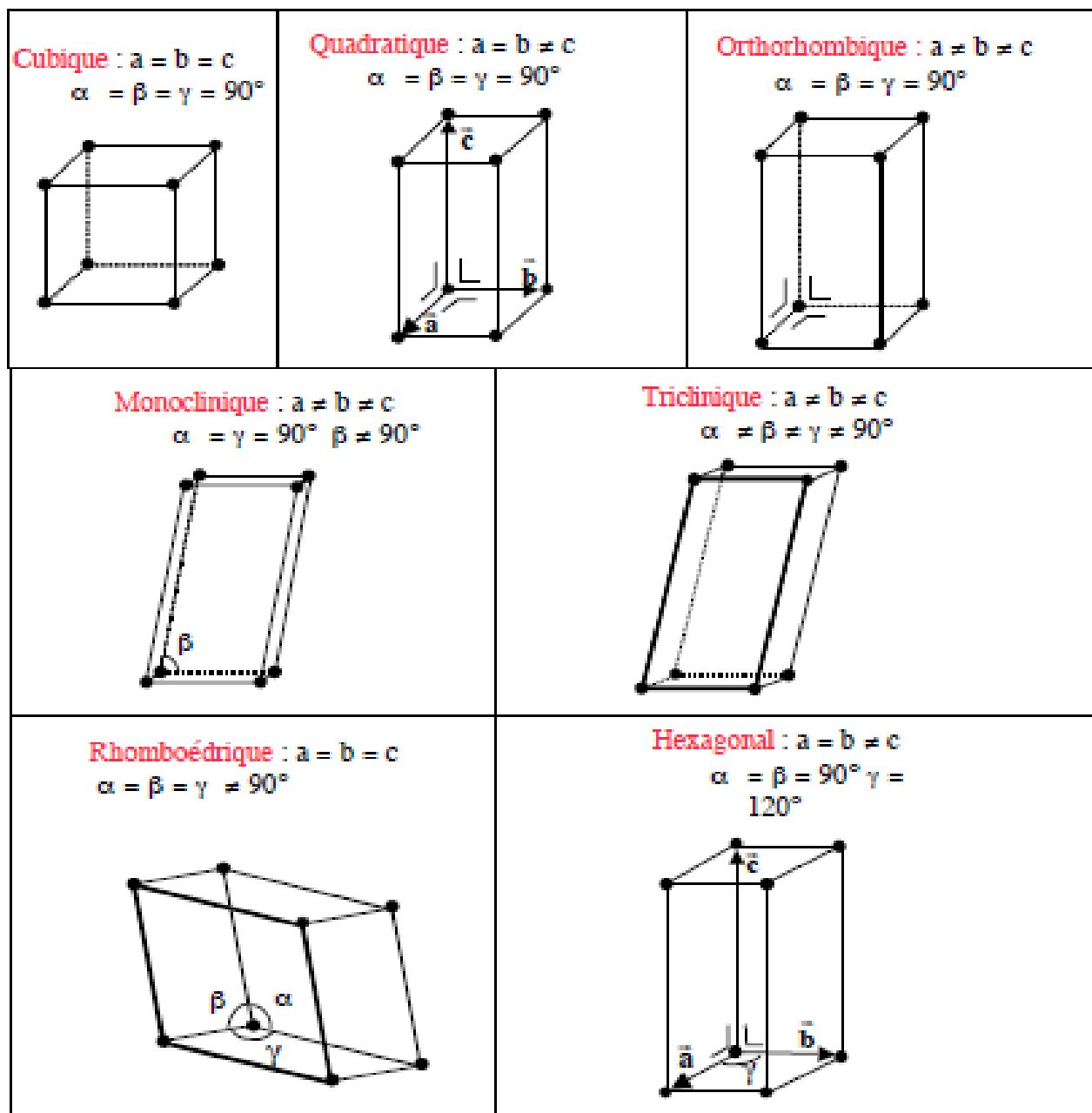


Fig. I .9. Les différents systèmes cristallins.

I. 7. Structure cristalline des composés à base de bismuth

La figure I.10. Montre les structures des trois composés à base de bismuth communément appelés BSCCO et ayant pour formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$. La stœchiométrie en oxygène δ joue un rôle fondamental sur les propriétés supraconductrices [15-16] et elle est difficile de maîtriser. Les phases obtenues par les méthodes de synthèse sont au nombre de trois :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}(n= 1)$;

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($n=2$) ;
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($n=3$).

Ces phases sont de symétrie orthorhombique. La structure cristallographique de ces oxydes est basée sur l'intercroissance de feuillets de type NaCl, SrO/BiO/BiO/SrO avec :

- soit un feuillet CuO de type pérovskite pour le Bi-2201
- soit des feuillets CuO/Ca/CuO de type pérovskite pour Bi-2212
- soit des feuillets CuO/Ca/CuO/Ca/CuO de type pérovskite pour Bi-2223

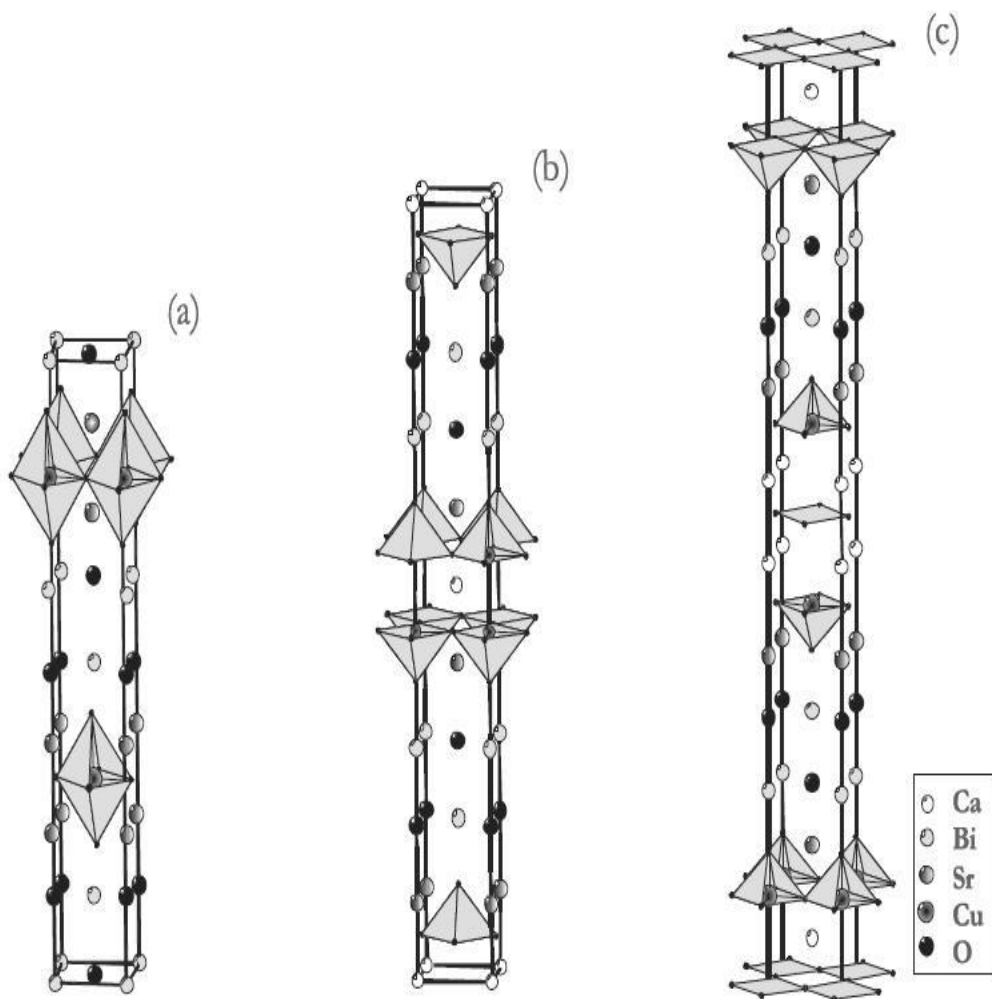


Fig. I.10. Structure cristallographique des phases (a) Bi-2201, (b) Bi-2212 et (c) Bi-2223

Phase	a(A°)	b(A°)	c(A°)	T _c (k)
Bi-2201	5.362	5.374	5.374	18
Bi-2212	5.395	5.409	5.409	85
Bi-2223	5.414	5.418	5.418	110

Tableau I.1: Paramètres de mailles et T_c des trois phases de la famille BSCCO [17].

La phase Bi-2212 possède une structure pseudo-téragonale avec des paramètres de maille élémentaire $a \approx b = 5.395 \text{ \AA}$, $c = 30.65 \text{ \AA}$ [18]. Cette structure comporte des feuillets de pyramides CuO₅ séparés par un plan calcium. Les paramètres de maille peuvent varier légèrement selon les substitutions cationiques et la teneur en oxygène [19]. Avec un excès d'oxygène, les charges électroniques dans la maille de la phase Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} sont disposées comme suit : $2\text{Bi}^{3+} + 1\text{Ca}^{2+} + 2\text{Sr}^{2+} + 2\text{Cu}^{3+} + 9\text{O}^{2-}$ [20].

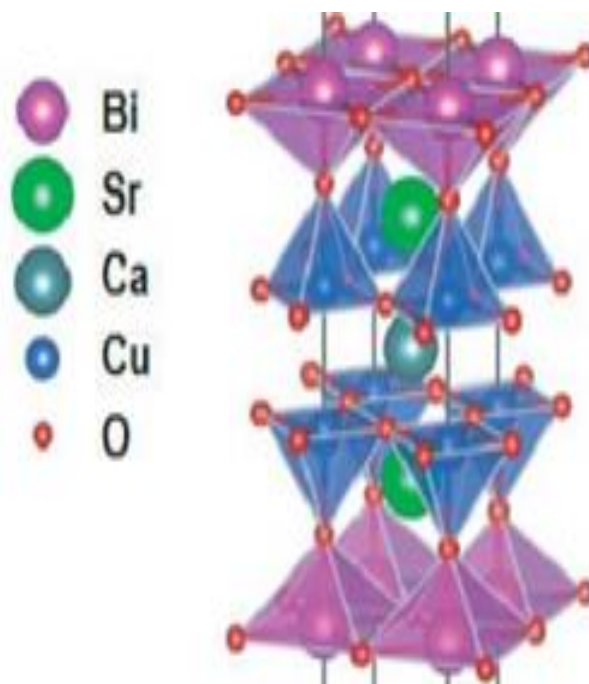


Figure I.11. Structure cristallographique de la phase Bi-2212.

I. 8. Substitution chimique dans la phase Bi-2212

Le composé Bi-2212 est l'un des matériaux supraconducteurs à haut température critique ayant été l'objet des plus importantes et plus variées études expérimentales. L'utilisation des substitutions permet de tenir une des clefs de la compréhension de la supraconductivité. Dans ce composé, la substitution, par d'autres éléments chimiques influe sur ses propriétés structurales. La substitution peut se faire sur les différents sites des atomes de la phase Bi-2212 [21-22]

Pour avoir des résultats intéressants sur les propriétés supraconductrices de la phase de Bi-2212, il est nécessaire de faire varier le taux des porteurs de charge et pour cela, réaliser un dopage de ce système. Il existe deux façons de doper le composé : soit en substituant un cation par un autre de valence différent, soit en ajoutant des atomes d'oxygène supplémentaires. Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges depuis les blocs réservoirs vers les plans CuO_2 .

I.9. Quelques applications des matériaux supraconducteurs

I. 9. 1. Domaine de l'environnement

On met à profit les propriétés magnétiques des matériaux supraconducteurs pour l'épuration de l'air. On cherche à éliminer les agents polluants avant qu'ils soient éjectés dans l'environnement. Par exemple, lors de la combustion du charbon, les polluants contenus dans celui-ci (principalement du soufre) sont expulsés dans l'air avec les autres composantes de la fumée. Cependant, tous ces éléments n'ont pas les mêmes propriétés magnétiques, on les sépare donc avant la combustion grâce à un aimant supraconducteur. C'est donc un bon exemple que la technologie ne fait pas que polluer l'environnement, mais elle aide aussi à le préserver [23].

I.9.2. Machines tournantes

L'utilisation des matériaux supraconducteurs dans les cryoalternateurs est à l'origine de nombreux prototypes [24]. Le remplacement des bobinages en cuivre par des enroulements supraconducteurs permet un gain de masse grâce aux grandes densités de courant du fil.

I. 9. 3. Câbles de transport d'énergie

Les matériaux supraconducteurs créant nettement moins de pertes que les câbles classiques, ils sont très intéressants pour les applications de transport d'énergie. Cependant le problème de la cryogénie sur de grandes longueurs peut s'avérer difficile à résoudre.

I. 9. 4. Stockage de l'énergie électrique

Le principal inconvénient de l'énergie électrique est qu'elle est difficilement stockable. Le « Stockage d'énergie magnétique supraconductrice » [25] permet de stocker de l'énergie sous forme magnétique pour réguler les réseaux électriques. Cette dernière pouvant être restituée avec un très bon rendement.

I. 9. 5. Transport du courant

Le transport du courant entre les centrales électriques et les habitations ou industries passe aujourd'hui uniquement par des câbles en cuivre ou en aluminium. L'inconvénient de ces deux métaux est d'avoir une résistance, qui, bien qu'elle soit faible en comparaison de celle d'autres matériaux, entraîne une très grosse perte d'énergie pendant le transport, essentiellement sous forme de chaleur. L'application des supraconducteurs dans le transport d'énergie est alors ici parfaitement justifiée. En effet, du fait de leur résistivité nulle, les supraconducteurs évitent la perte de courant par effet Joule (dissipation thermique) [26].

I. 9. 6. Médecine

La très forte intensité des champs magnétiques nécessaire aux techniques telles que l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) ou la RMN (résonance Magnétique Nucléaire) est produite par des bobines supraconductrices que sont aussi plus petites que les bobines classiques. Ces bobines réalisées à partir de matériaux supraconducteurs, peuvent améliorer la résolution des images obtenues par des appareils utilisés pour le diagnostic médical [27].

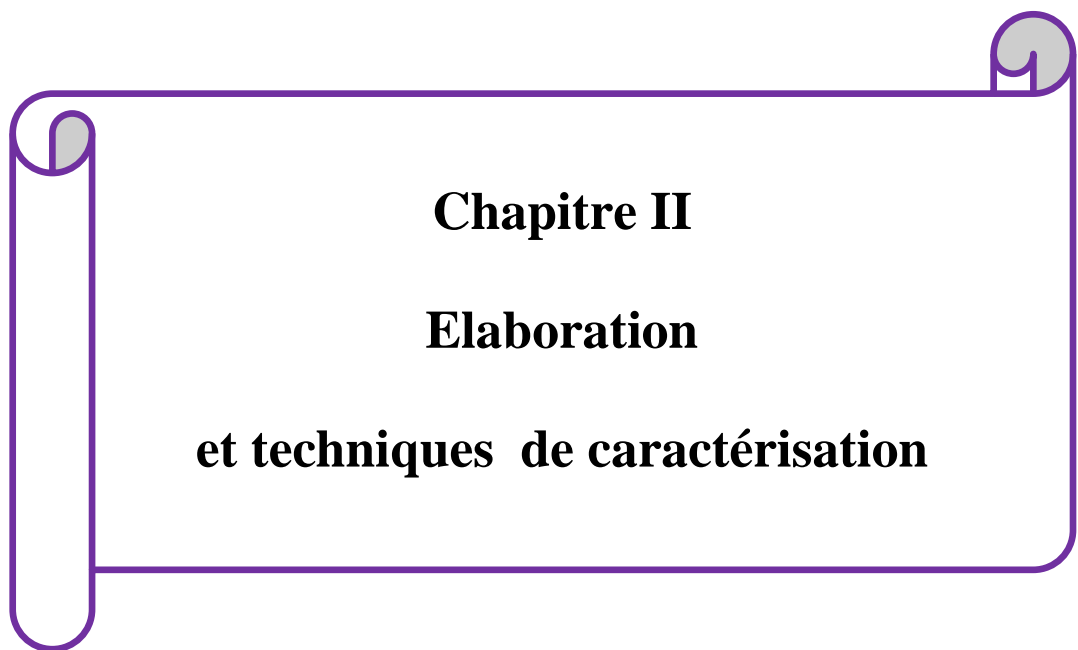
I. 9. 7. Transport du futur

Le train flottant est souvent désigné sous le nom de « Maglev » car il s'agit d'un train à lévitation magnétique. Il lévite grâce à des aimants fixés aux véhicules et à des bobines supraconductrices installées dans les rails, afin de lui permettre d'entrer en lévitation magnétique. [28]. Il est construit de sorte à ce qu'il n'y ait aucun contact entre la partie mobile et la partie immobile. La vitesse maximale d'un train à lévitation magnétique s'élève à plus de

500 km/h. En avril 2015, un Maglev japonais avait battu le record de vitesse au sol pour les véhicules ferroviaires. Le train était cadencé à 603 kilomètres à l'heure.



Fig. I.12. Le Maglev.



Chapitre II

Elaboration

et techniques de caractérisation

II. 1. METHODES D'ELABORATION

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des composés à l'état massif. Les plus courantes sont classées en deux types :

- Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide).
- Synthèse par voie humide.

II.1.1. Synthèse par voie sèche

La synthèse par voie sèche est réalisée par combinaison des oxydes ou des carbonates simples selon une réaction de type solide –solide qui s'effectue à haute température. Le choix de celle-ci dépend des caractéristiques physicochimiques des composés de base.

Dans le cas des synthèses faisant intervenir des alcalino-terreux, il est préférable d'utiliser les carbonates aux lieux des oxydes qui s'hydrolysent facilement à l'air. Un préchauffage de ces carbonates est indispensable pour une décarbonation totale. L'obtention d'un précurseur de grande pureté, demande une série de traitement thermique qui nécessite des temps de réaction longs.

En vue de sa simplicité, la réaction à l'état solide est largement utilisée pour l'obtention des solides. L'emploi de cette technique nécessite quelques précautions. Parmi les paramètres importants à contrôler, on note la stœchiométrie du départ, la température, le temps des traitements thermiques et l'atmosphère sous laquelle se fait ce traitement.

Cette technique comprend le mélange mécanique des quantités adéquates des composés de départ suivi par des traitements de calcination et broyages pour former les phases désirées. Cette méthode céramique présente plusieurs inconvénients.

En premier lieu, elle met en jeu les hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

Le second désavantage est la lenteur des réactions à l'état solide qui nécessitent plusieurs heures pour avoir une meilleure formation de la phase désirée.

Un troisième inconvénient est l'hétérogénéité de la composition des produits.

II.1.2. Synthèse par voie humide

Cette méthode est principalement utilisée pour la synthèse des produits instables à haute température par conséquent inaccessibles par voie sèche. Elle est basée sur le principe d'échange ionique entre un composé solide et la solution aqueuse dans laquelle il est dissous. Beaucoup de facteurs peuvent être à l'origine d'échange.

La mobilité de certains ions au sein de la structure du composé solide. Cette mobilité relative a été observée principalement dans les composés à structures en feuilles à tunnels entrecroisés.

Le caractère acide ou basique de certains composés peut être à l'origine de ces échanges qui seront dans ce cas, des réactions acido-basiques entre le composé solide et le milieu liquide.

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physique et chimique des poudres et des précurseurs : l'homogénéité, la conservation de la stœchiométrie de départ...etc.

II.2. Elaboration des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

La synthèse à l'état solide utilisée pour la préparation de nos échantillons est la plus utilisée pour la synthèse de ce type de céramique technique. La méthode d'élaboration par réaction à l'état solide implique les opérations suivantes :

- Une pesée des oxydes et carbonates de départ en quantités appropriées.
- Le mélange des poudres pesées.
- Un bon broyage du mélange obtenu.
- Une calcination pour évacuer les éléments volatils tels que le dioxyde de carbone.
- Un broyage suivi d'une mise sous forme de pastilles de masse d'environ de 2 g, 13 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, sous une pression plus ou moins importante (3-5 tonnes/cm²).
- Plusieurs frittages pour augmenter la fraction volumique de la phase désirée :

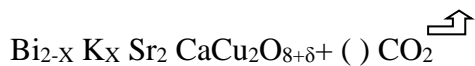
Composé	Masse molaire(g/mol)	Densité apparente (g/cm ³)	Point Fusion(°C)
Bi ₂ O ₃	465.96	8.90	817
SrCO ₃	147.63	3.50	1497
CaCO ₃	100.09	2.71	825
CuO	79.55	6.31	1326
K ₂ CO ₃	138,20	2,42	891

Tab. II.1. Caractéristique des composés de départ

II.2.1. Préparation des échantillons

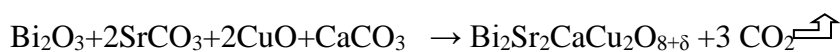
La première étape de l'élaboration de nos échantillons consiste à peser les produits de départ suivants : Bi₂O₃, SrCO₃, CuO, K₂CO₃, CaCO₃ avant être mélangés pour obtenir les stœchiométries des différentes compositions

L'équation de formation stœchiométrique est :

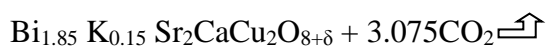


On veut préparer une série de quatre échantillons qui pèsent environ 2grammes :

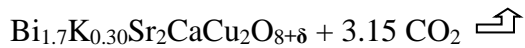
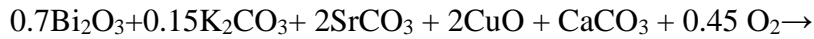
- **Bi₂ Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, pour x=0 (échantillon non dopé) selon l'équation suivant :**



- **Bi_{1.85}K_{0.15}Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, pour x=0.15 (1^{er}échantillon dopé) selon l'équation suivant :**

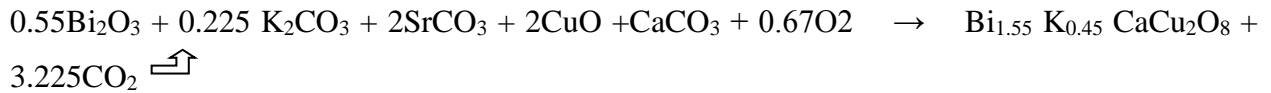


- **Bi_{1.7} K_{0.3}Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Pour x=0.30 (2^{émé} échantillon dopé) selon l'équation suivant :**



➤ **Bi_{1.55} K_{0.45} Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, x=0.45** (3^{ème} échantillon dopé) selon l'équation

Suivant:



Calcul théorique des masses :

Les masses molaires des produits de départ sont :

- $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 465.960 \text{ g/mol}$
- $\text{K}_2\text{CO}_3 = 138.20 \text{ g/mol}$
- $\text{SrCO}_3 = 147.62 \text{ g/mol}$
- $\text{CuO} = 79.54 \text{ g/mol}$
- $\text{CaCO}_3 = 100.08 \text{ g/mol}$

On a : $n = m/M \rightarrow m = n \cdot M$

La masse molaire totale des composés :

- $M_T = \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 = 1020.36 \text{ g/mol}$

Donc le facteur de division est : $x = 1020.36/2 = 510.18$

$M_T = \text{Bi}_{1.85}\text{K}_{0.15}\text{CaCu}_2\text{O}_8 = 971.196 \text{ g/mol}$

→ facteur de division est $x = 971.196/2 = 486$

- $M_T = \text{Bi}_{1.7}\text{K}_{0.30}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 = 922.032 \text{ g/mol}$

→ facteur de division est : $x = 922.032/2 = 461$

- $M_T = \text{Bi}_{1.55}\text{K}_{0.45}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 = 872.868 \text{ g/mol}$

→ facteur de division est : $x = 872.868/2 = 436$

Chapitre IIElaboration et techniques de caractérisation

Les masses des produits de départ sont rassemblées dans le tableau suivant :

Réactifs	Echantillon1 : x=0	Echantillon2 : x=0.15	Echantillon3 : x=0.30	Echantillon4 : x=0.45
Bi_2O_3	0.9118	0.8149	0.7075	0.5877
K_2CO_3	0	0.0213	0.0449	0.0713
SrCO_3	0.5777	0.6074	0.6404	0.6771
CaCO_3	0.1958	0.2059	0.2170	0.2295
CuO	0.3113	0.3273	0.3450	0.3648

Tab. II.2. Masses des produits de départ (g)



Fig. II. 1. Pesée des produits de départ

II.2.2. Broyage

Dans cette opération les divers réactifs : Bi_2O_3 ; KCO_3 ; SrCO_3 ; CaCO_3 ; CuO sont mélangés. Le mélange obtenu est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre homogène. Le broyage peut être répété plusieurs fois au cours de l'élaboration d'un échantillon pour diminuer la taille des grains afin d'augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité chimique.



Fig. II. 2. Opération de broyage du mélange

II. 2.3. Calcination

La calcination consiste à chauffer l'échantillon à haute température sans arriver au point de fusion de la phase désirée. Le but principal de l'opération est celui de décomposer les carbonates en éliminant le CO_2 . Pour cela la poudre est non compactée pour faciliter le dégagement du CO_2 .

Au cours de la calcination, une décarbonatation se déroule selon les réactions suivantes :



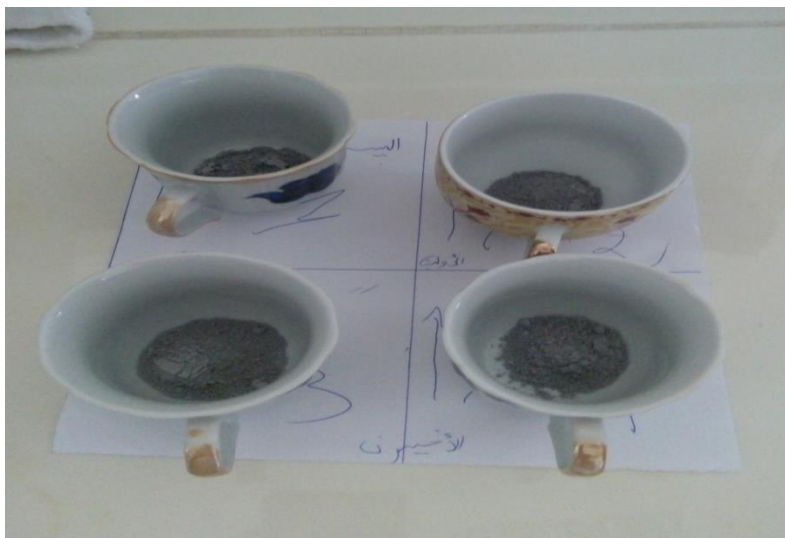


Fig.II.3.vue général des échantillons avant calcination



Fig. II. 4. Vue générale des échantillons après calcination

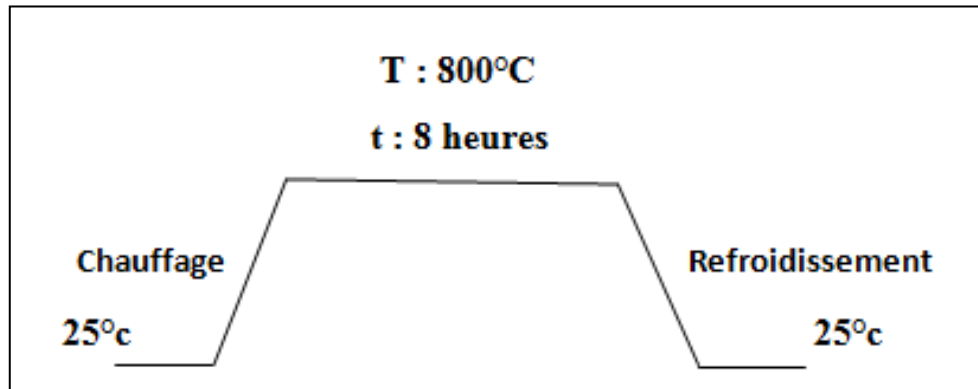


Fig.II.5. Digramme du cycle de calcination

II.2.4. Mise en forme (pastillage)

Avant l'étape du frittage les poudres broyées sont compressées avec une pastilleuse hydraulique de laboratoire pour obtenir des pastilles cylindriques de 13mm de diamètre et d'environ 3mm d'épaisseur. La pression utilisée est de 3tonnes/cm². Le but de cette opération est de rapprocher les grains des différentes phases pour diminuer le chemin de diffusion des espèces (la taille des pores diminue). Cela permet ainsi une augmentation de la fraction de la phase désirée.

La mise en forme des pastilles est rarement utilisée avant la calcination, sinon elle permet d'obtenir une cohésion de la masse ce qui empêche la décarbonatation.



Fig. II. 6. Préparation des échantillons sous forme de pastilles

II.2.5. Frittage

D'une façon générale, le frittage, dernière étape de la synthèse après le pastillage des poudres, il peut être défini comme un processus de consolidation sous l'action de la température d'une poudre compactée. L'opération de frittage consiste à chauffer les pastilles à une température assez proche de celle de fusion de la phase recherchée. L'objectif de cette opération est de favoriser et d'améliorer les contacts entre les grains afin d'avoir une formation maximale du composé final.

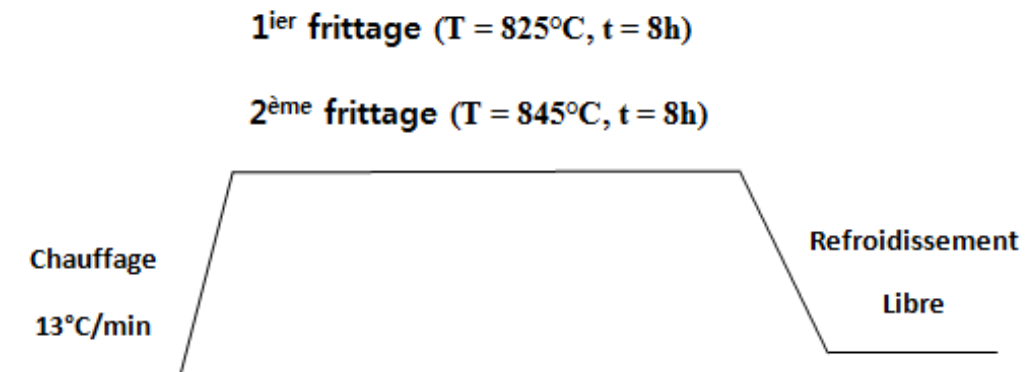


Fig.II.7. Digramme du cycle de frittage

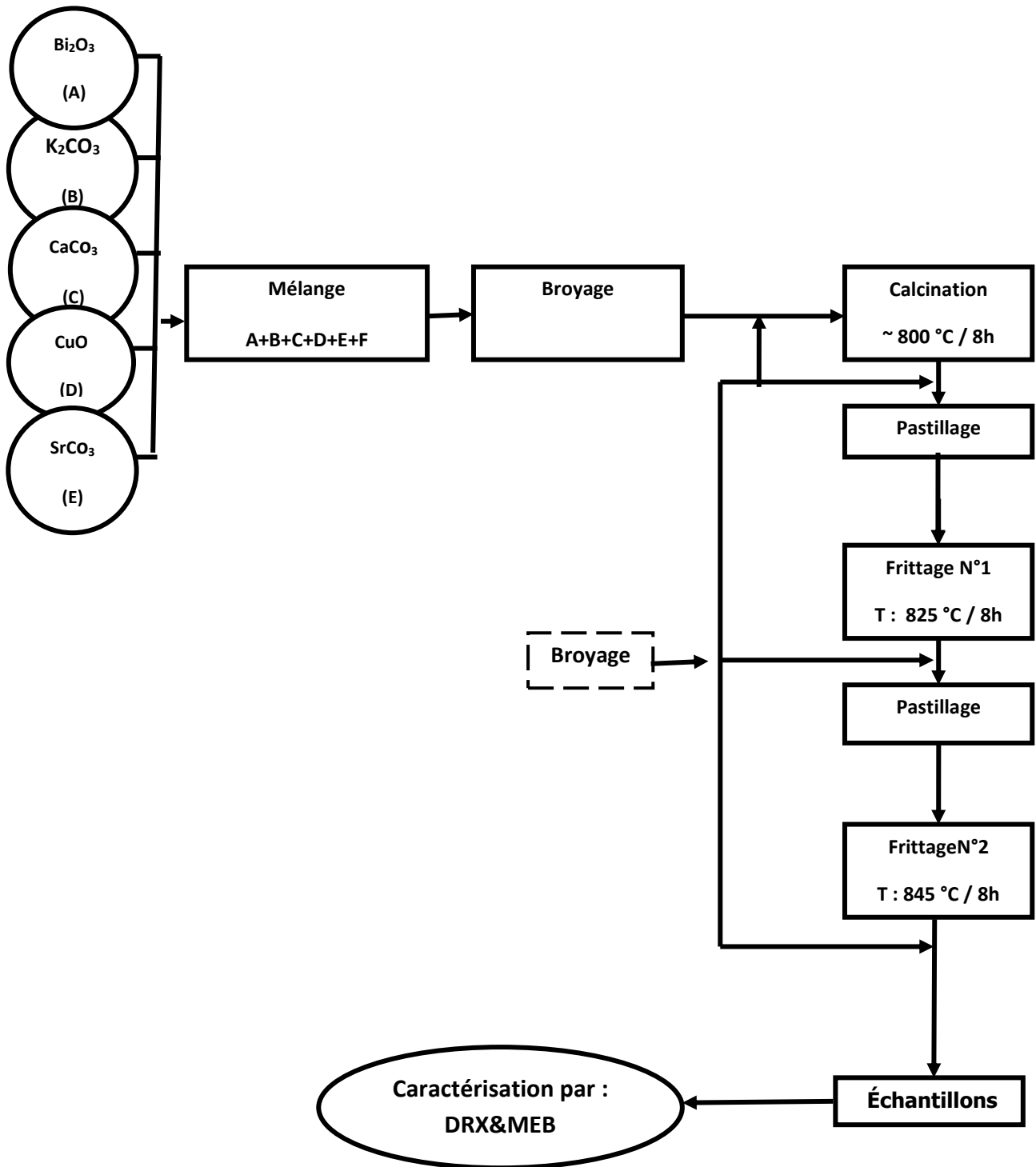


Fig. II.8. Étapes de synthèse par voie sèche des céramiques $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

II.3. Techniques de caractérisation

Pour déterminer la structure et les différentes phases formées et la variation morphologique des microstructures, nous avons utilisé les techniques de caractérisations suivantes :

- Diffraction des rayons X(DRX) ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB) ;

II .3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

a. Définition

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale indispensable dans le domaine des matériaux[29]. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [30].

b. Principe de DRX

La diffraction des rayons X permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillon polycristallins[31].

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde ; des cristaux du matériau étudié (figure II.9). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés suivant la relation de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire.

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

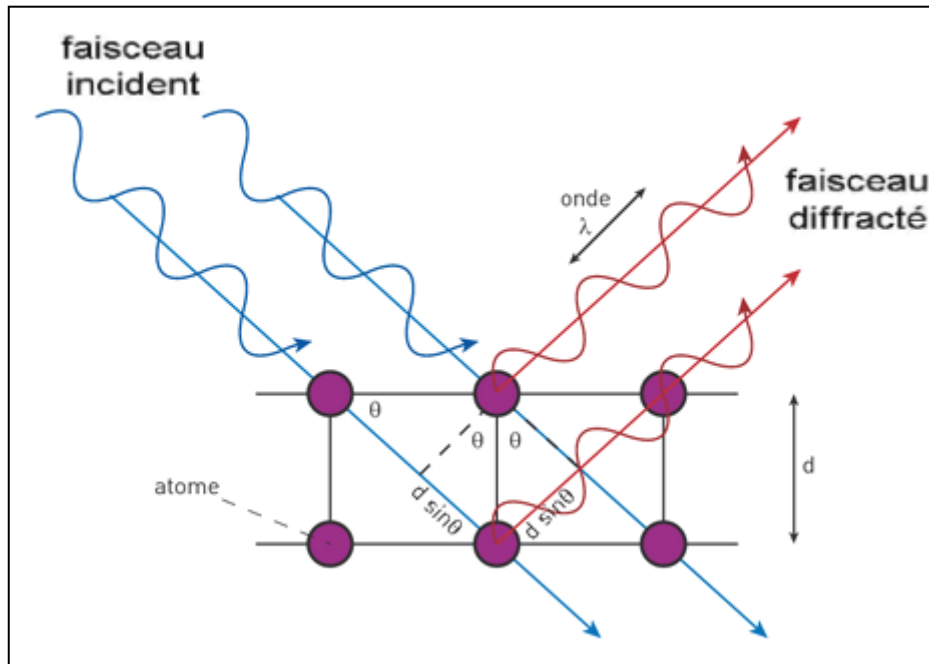


Figure II.9. Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

c. Mesure et appareillage

Les diffractogrammes des échantillons de poudres et de céramiques ont été enregistrés sur un diffractomètre de type Rigaku D/Max-IIIIC à l'université de Bolu en Turquie. Il est muni d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Les tubes à rayon X sont alimentés par une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les logiciels X'PERT - Data Collector et Graphics sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués dans les conditions suivantes :

- Un balayage angulaire d'une gamme comprise entre 10° et 60°
- Un temps de comptage de 5 secondes avec un pas de $0,02^\circ$.



Fig. II.10. Vue générale du diffractomètre Rigaku D/Max-IIIC utilisé pour l'enregistrement des diagrammes de RX

II.3.2. Principe microscope électronique à balayage (MEB)

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [32-33], est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique.

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est

directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie et déterminer ainsi la morphologie de grains constituant de poudre.

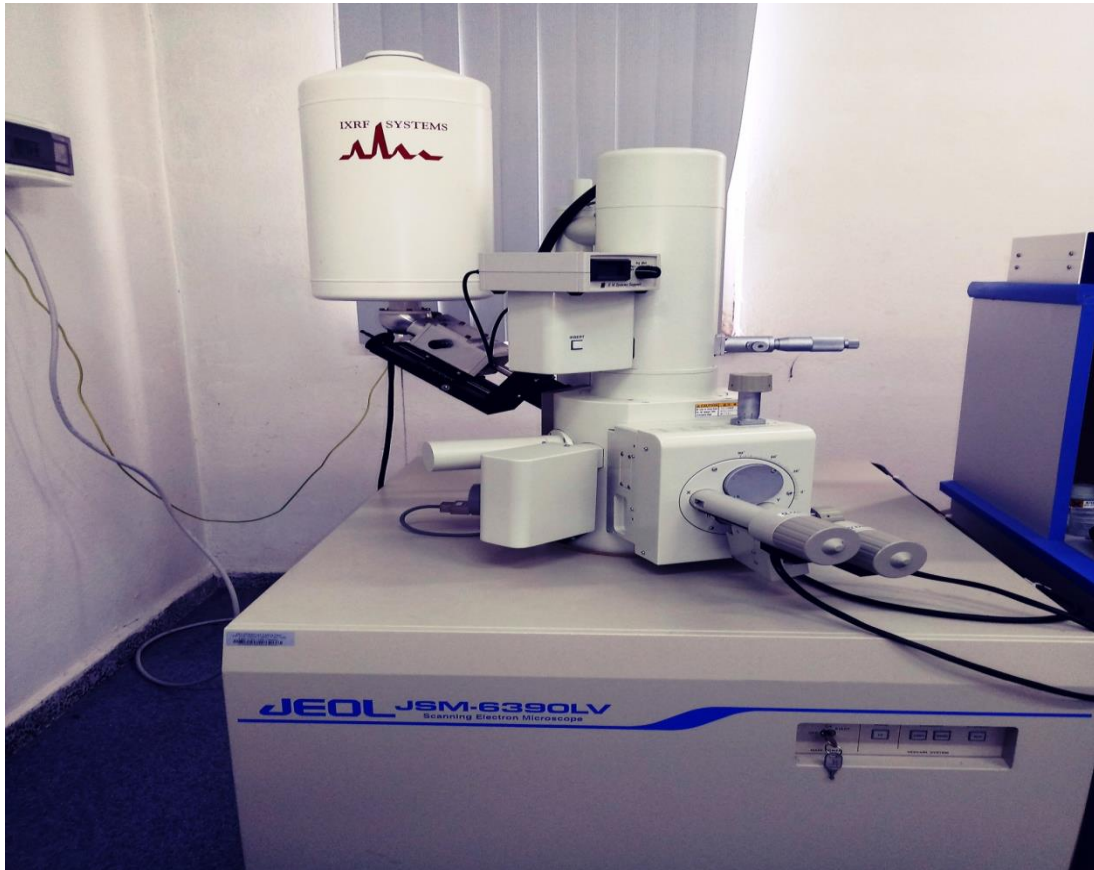


Fig. II.11. Vue générale du Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390LV utilisé pour l'enregistrement des imageries MEB



Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus (en incluant les différentes discussions correspondantes) par les différentes techniques, en l'occurrence, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB). Nos échantillons ont été élaborés par la réaction à l'état solide dans des conditions identiques de traitement thermique. Nous sommes alors intéressés à l'effet du dopage cationique sur les propriétés structurales du composé $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0,0.15 ; 0.30$ et 0.45).

III.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Les composés synthétisés sont caractérisés par la diffraction des rayons X. Il s'agit avant tout de rappeler que les diagrammes obtenus constituent un moyen rapide d'analyse qualitative permettant :

- d'identifier les différentes phases et déterminer leur cristalline.
- de mettre en évidence l'effet du dopant (Potassium) sur la présence des phases secondaires.
- de suivre l'évolution des paramètres de maille.

III.1.2. Exploitation des diagrammes de DRX

Les diagrammes bruts de DRX sont enregistrés dans des fichiers de format « RAW » avec un codage binaire particulier, où la position angulaire correspondante à chaque intensité n'est pas enregistrée dans le fichier. Le logiciel ConvX permet de convertir le fichier RAW en un

Fichier DAT codé en ASCII pouvant être lu par la plupart des logiciels d'analyse et de traitement des diagrammes de DRX.

Le tracé des diagrammes de diffraction est fait avec des autres logiciels (Origin8, WINPLOTR...etc.). Ces logiciels permettent de tracer les diagrammes de diffraction à partir des données (DAT, CPI.)

Provenant de mesures de diffractions des rayons X. Après enregistrement des diagrammes de DRX des échantillons, l'indexation des différentes raies est réalisée. Il s'agit d'attribuer à chaque raie de diffraction les indices de Miller (h k l) des plans cristallographiques correspondants.

Il faut signaler que l'affinement des paramètres de maille (a, b, c, α , β , γ) et l'indexation des raies doivent être faits à l'aide d'autre logiciels. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel JANA2006 [34]. C'est un programme d'affinement structural en quatre dimensions, qui tient compte de l'affinement simultané de plusieurs phases. Le JANA2006 est capable de traiter un certain nombre de formats d'entrée : Philips, Rietveld, Panalytical XRDML, CPI...etc. Avec ce programme on choisit automatiquement les positions angulaires des pics et les indices de Miller correspondant, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et le diagramme observé.

Les paramètres initiaux de la cellule (a, b, c, α , β , γ) peuvent être importés en consultant

Une base de données. La plus utilisée est celle du Centre International des Données de Diffraction ou ICDD (International Centre for Diffraction Data).

On relance l'affinement plusieurs fois jusqu'à ce que les facteurs de tolérance (R_p) deviennent constants. L'affinement converge alors et on pourra superposer les diagrammes calculé et expérimental.

Un organigramme présentant les étapes suivies pour le traitement des diagrammes est donné sur la figure III.1 :

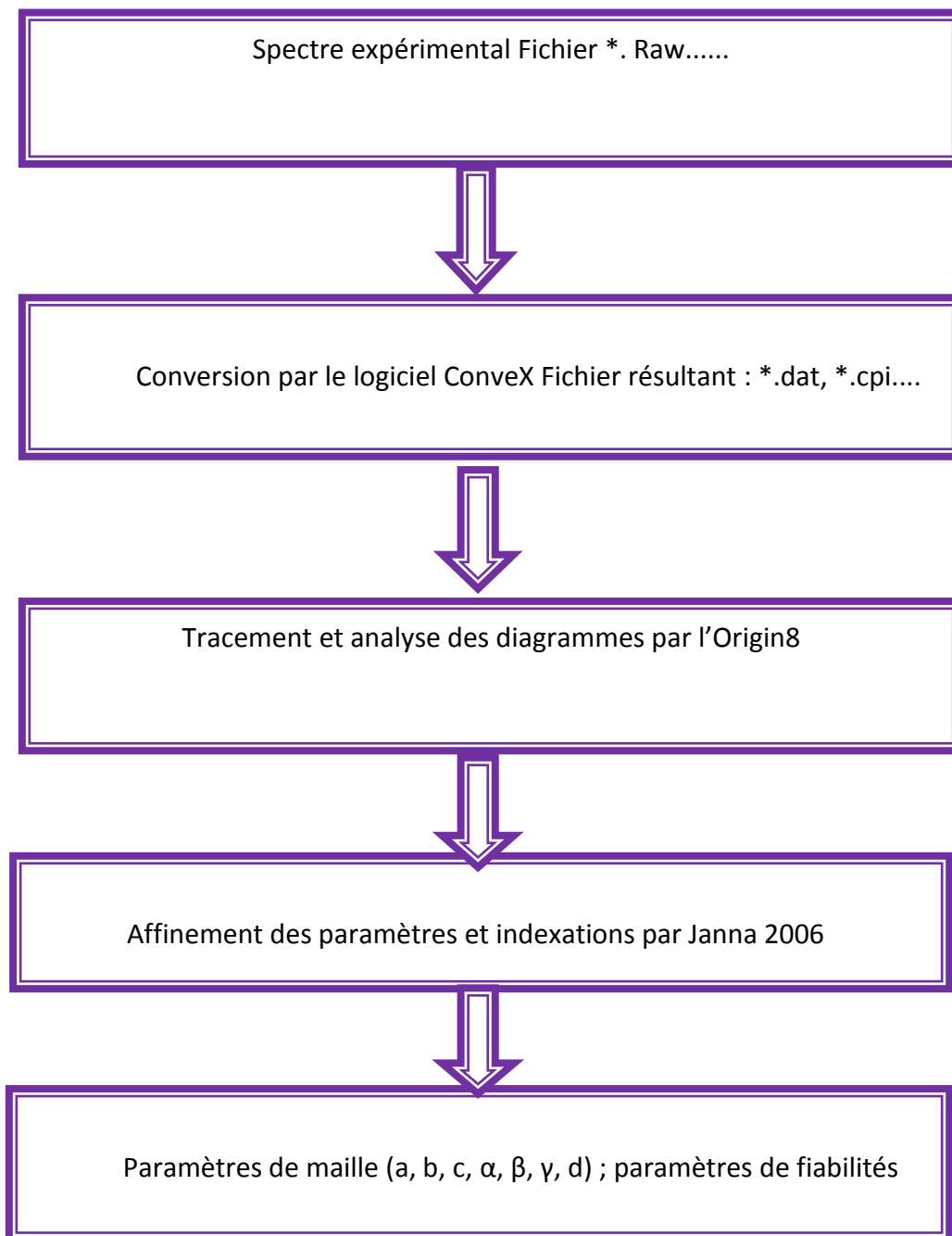


Fig. III.1. Méthodologie pour le traitement des diagrammes obtenus de DRX

III.1.3. Interprétation des diagrammes de DRX

Les figures III (2.3.4.5) montre les diagrammes des rayons X de la série des échantillons $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0, 0.15, 0.30$ et 0.45) après le dernier traitement de frittage. Les indices de Miller correspondants des pics observés sont également représentés sur les diagrammes de DRX. Une simple comparaison avec le diagramme de la fiche ASTM N°41-0317 de la base de données ICDD (voir l'annexe) permet de conclure que tous les échantillons sont majoritairement formés de la phase recherchée Bi-2212. Cependant, en plus des pics de la phase principale, quelques petits pics sont marqués par le symbole □ sont observés. En comparant les diagrammes de DRX avec la fiche ASTM [N°46-0636], nous constatons que ces pics correspondent à ceux de la phase secondaire Bi-2201.

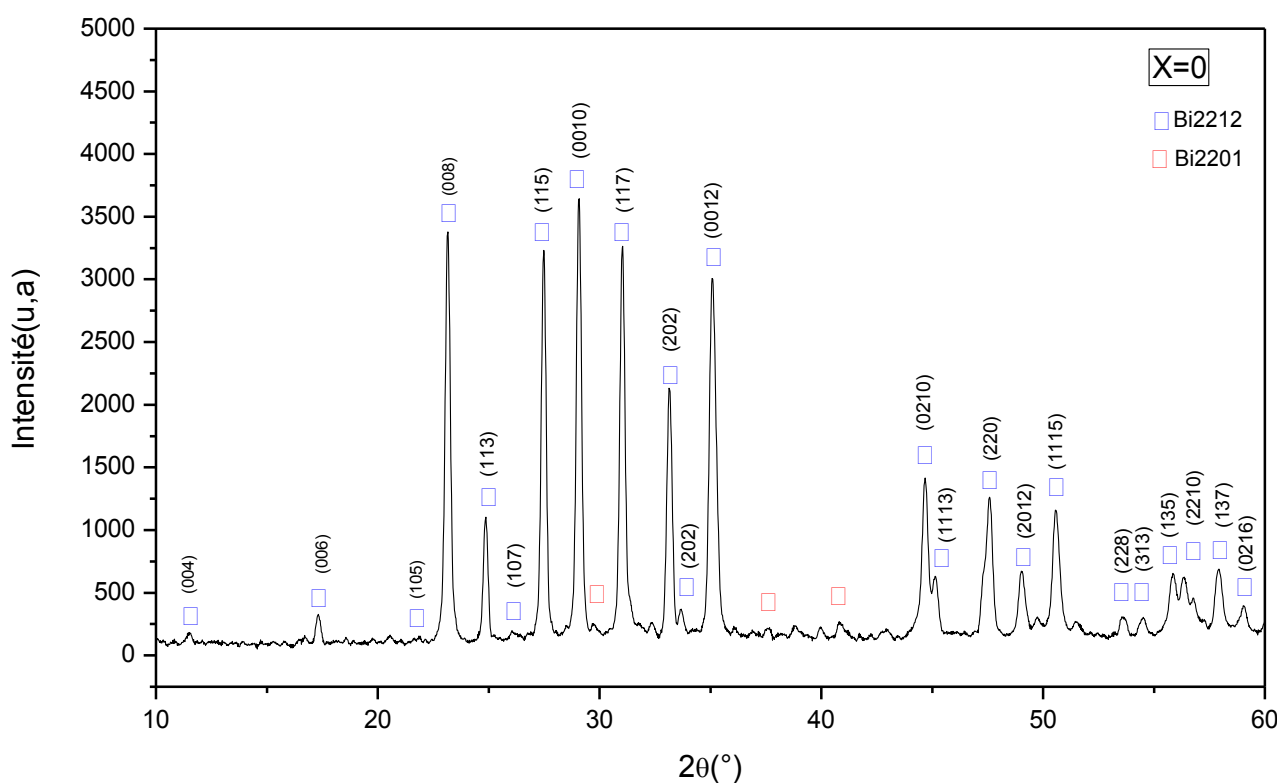


Fig.III.2. Diagramme de l'échantillon ($X=0$) non dopé après le dernier traitement

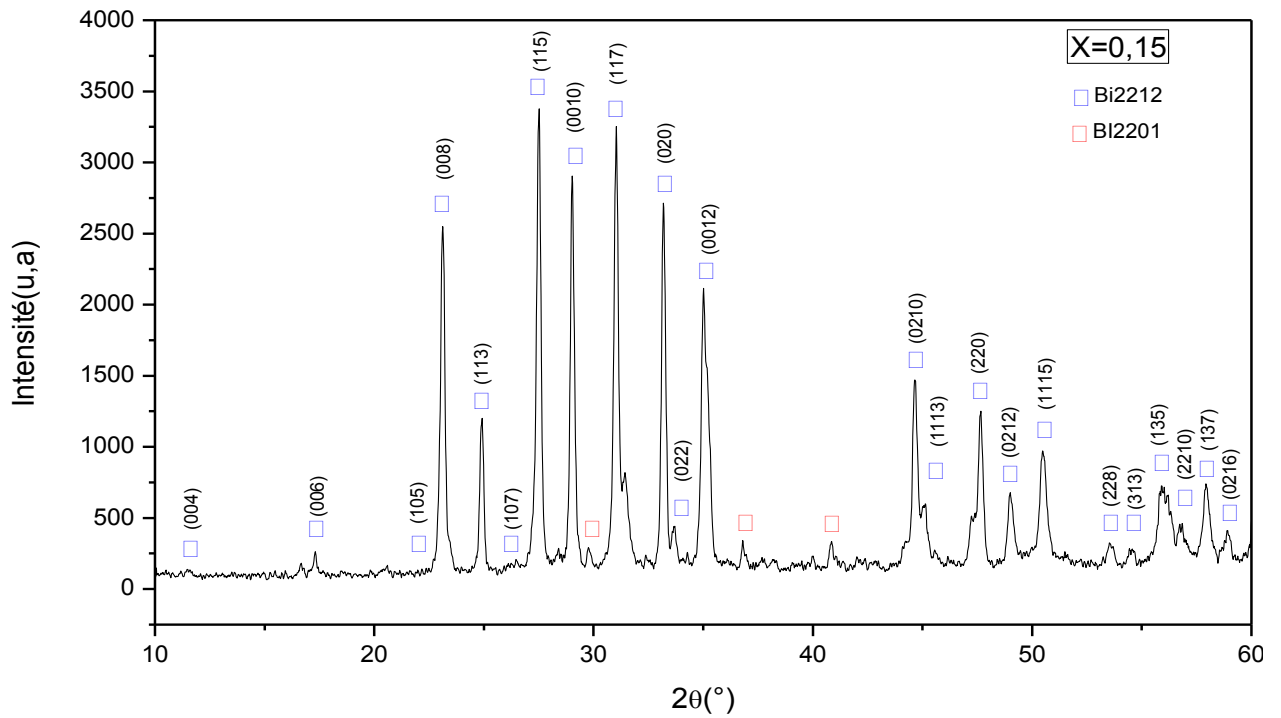


Fig.III.3. Diagramme de l'échantillon (X=0.15) dopé après le dernier traitement

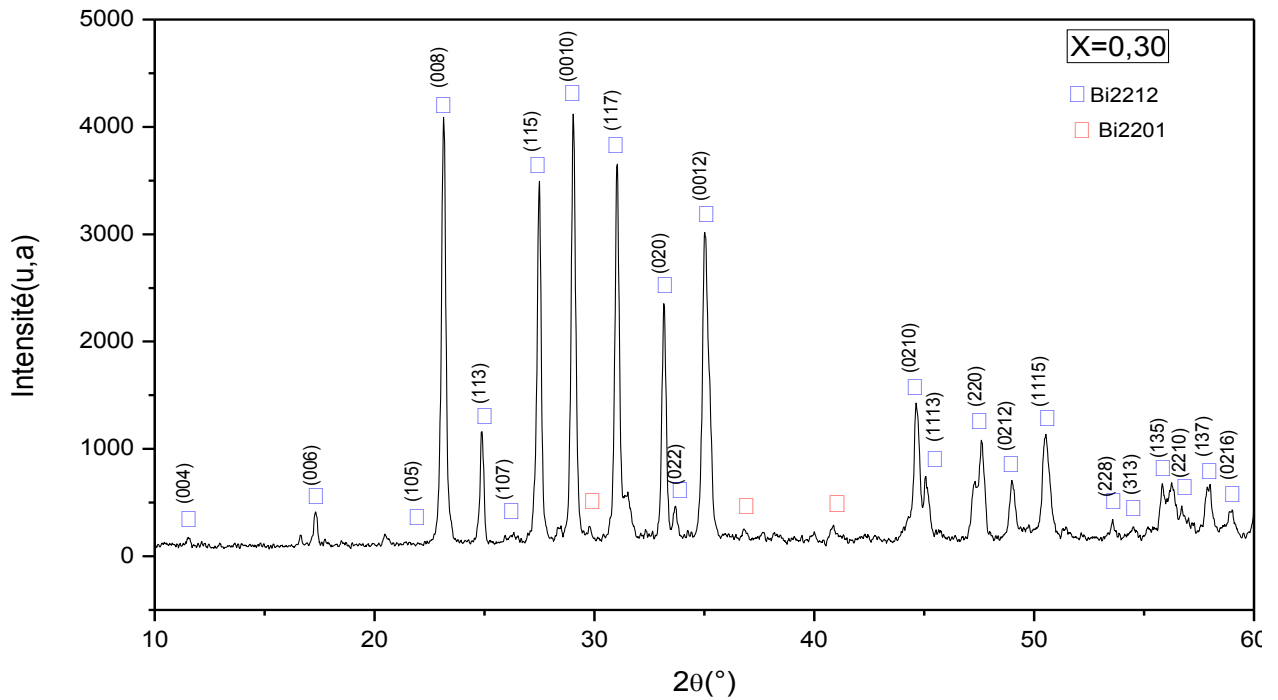


Fig.III.4. Diagramme de l'échantillon (X=0.30) dopé après le dernier traitement

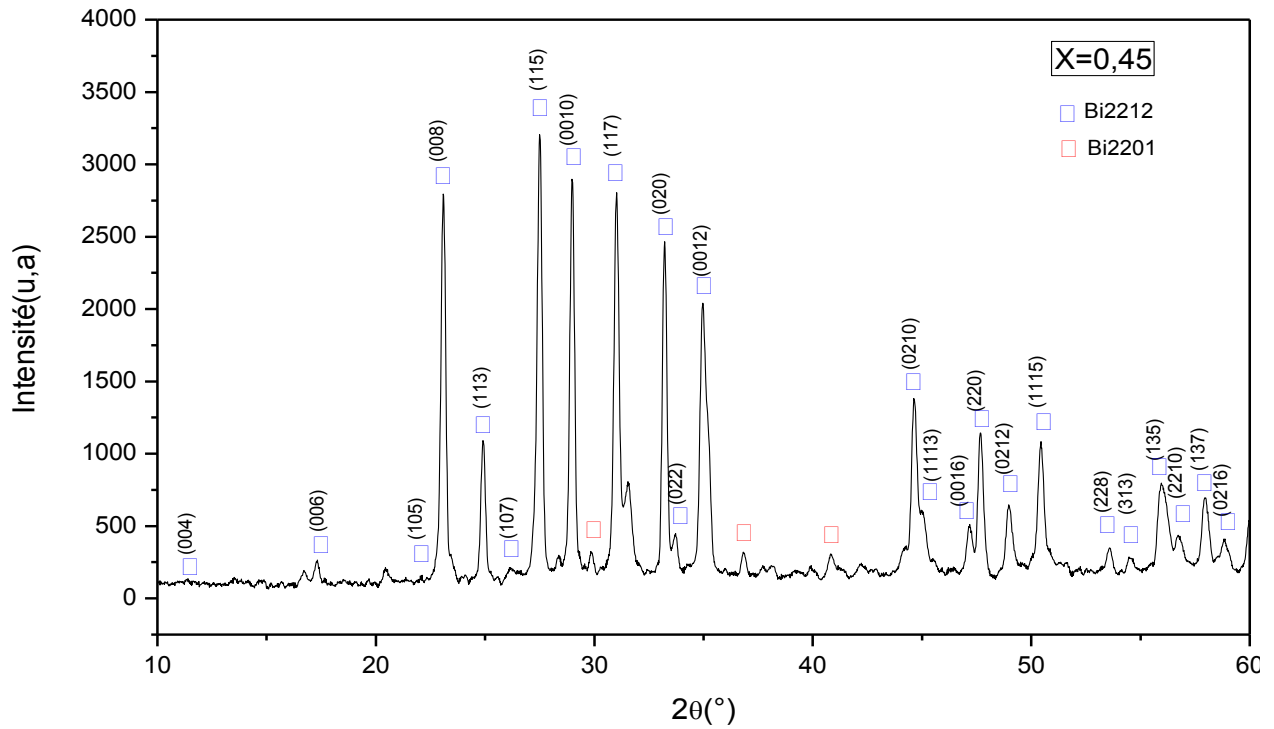


Fig.III.5. Diagramme de l'échantillon (X=0.45) non dopé après le dernier traitement

La superposition des diagrammes observés et calculés pour le composé $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ est présentée sur les figure III. (6.7.8.9). La différence entre ces diagrammes est donnée en base de la figure de chaque diagramme. Les barres juste en dessous des diagrammes, montrent les positions observées et théoriques des raies de diffraction.

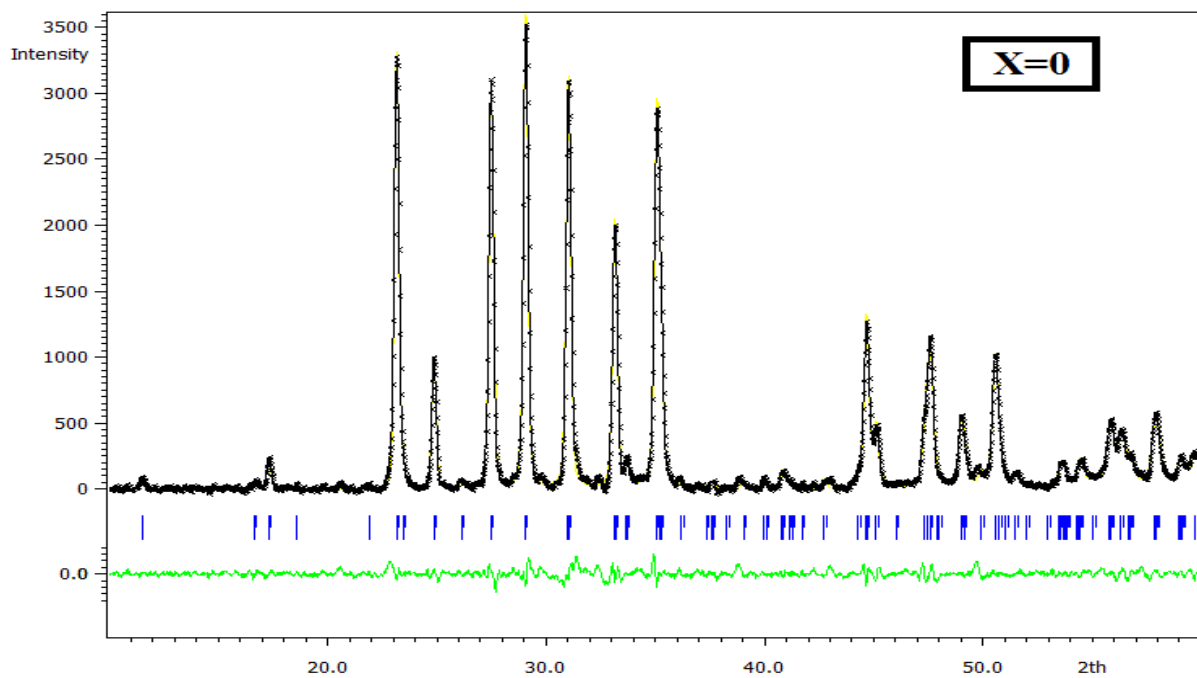


Fig.III.6. Superposition de diagramme observé et calculé de composé

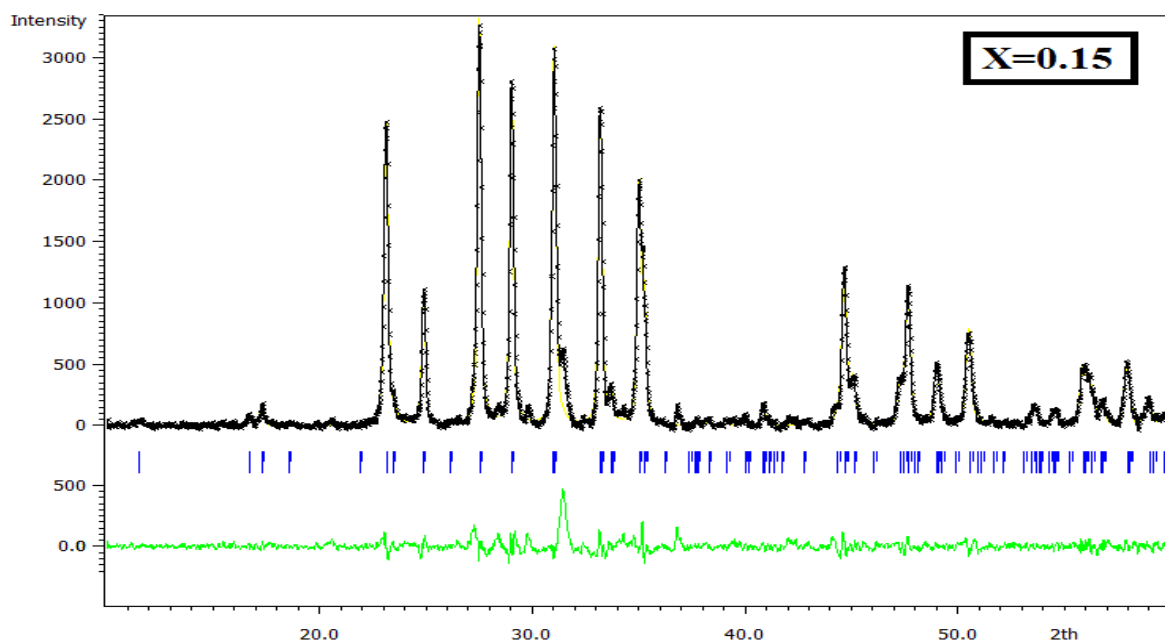


Fig.III.7. Superposition de diagramme observé et calculé de composé



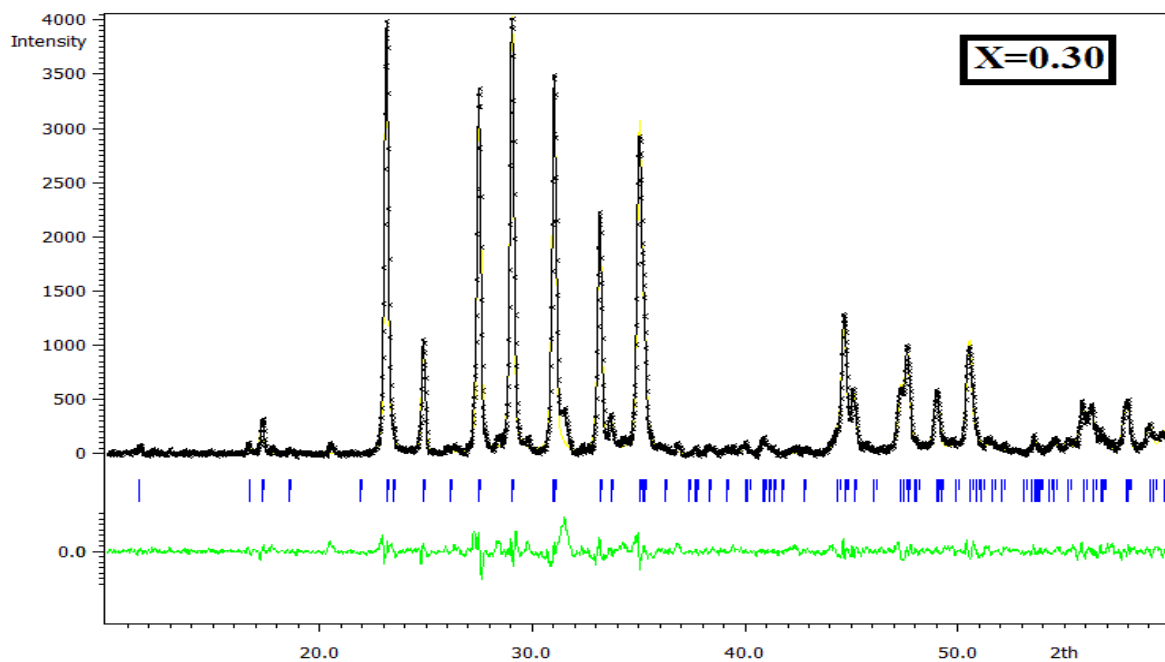


Fig.III.8. Superposition de diagramme observé et calculé de composé

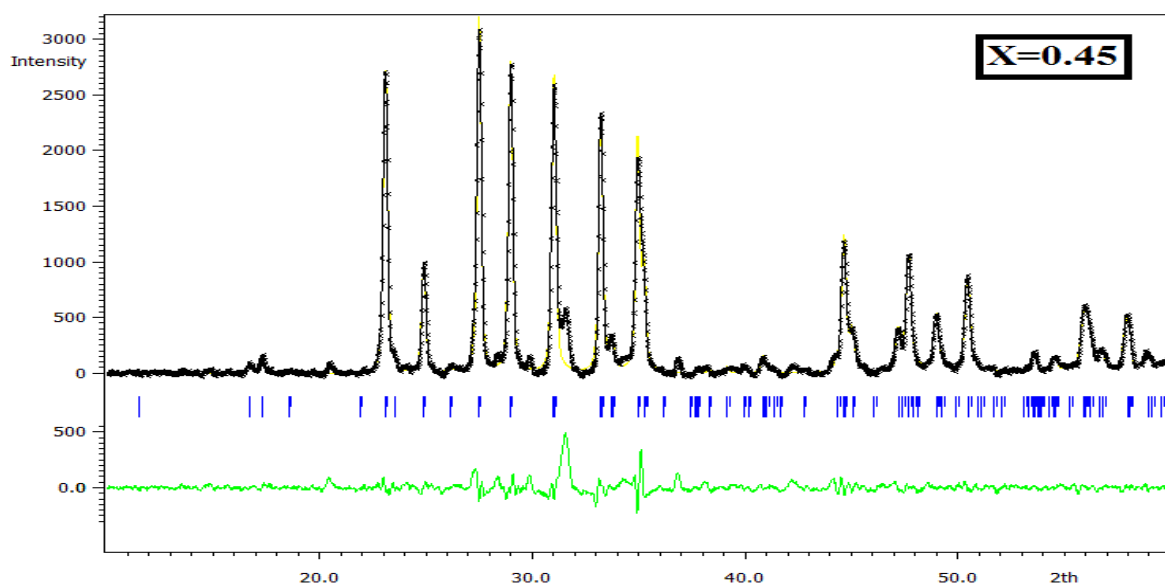


Fig.III.9. Superposition de diagramme observé et calculé de composé



III.1.4. Variation des paramètres de maille en fonction du dopage

Les résultats discutés dans le paragraphe précédent sont confirmés après indexation des raies (*hkl*) à l'aide de logiciel Jana2006. L'affinement des paramètres est fait dans le système orthorhombique de groupe d'espace Bbmb [35]. Les résultats d'affinement des paramètres de maille des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sont reportés sur les tableaux III.1.III.2.III.3 et III.4. Pour $x = 0 ; 0.15 ; 0.30$ et 0.45 , respectivement.

```
Refinement program
page= 4
structure : BK00
18:12:13 29-06-20

Last screen information window:
-----
|Profile R factors :[2499/50+1-2],   Damping factor:  1.0000
|GOF  = 1.54 Rp   = 5.53 wRp   = 8.44
|Last wRp: 8.96 8.84 8.75 8.68 8.62 8.57 8.52 8.48
|Maximum change/s.u. : 2.6284 for bckg2
-----

Refinement program
page= 6
cell paramètre
=====
```

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.386359	5.395892	30.67448	90.00000	90.00000	90.00000	891.5264	6.593450*	0.60
6	5.386575	5.396067	30.67547	90.00000	90.00000	90.00000	891.6203	6.592758*	0.53
7	5.386817	5.396208	30.67655	90.00000	90.00000	90.00000	891.6466*	6.592059	0.42
8	5.386055	5.396339	30.67763	90.00000	90.00000	90.00000	891.6446*	6.591378	0.49
9	5.386292	5.396464	30.67873	90.00000	90.00000	90.00000	891.7365*	6.590699	0.41
10	5.386494	5.394554	30.67064	90.00000	90.00000	90.00000	891.2192	6.590148	
su	0.000607	0.000699	0.00259	0.00000	0.00000	0.00000	0.2238	0.001647	

```
=====
```

Tab.III.1. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé



Refinement program

page= 4
 structure : BK0.15
 08:43:02 30-06-20

Last screen information window:

```

-----
|Profile R factors :[2499/49+1-1],   Damping factor:  1.0000
|GOF  = 2.14 Rp   = 7.93 wRp   = 12.08
|Last wRp: 12.08 12.10 12.08 12.08 12.07 12.08 12.10 12.08
|Maximum change/s.u. :   0.6333 for LX
-----
    
```

Capture rectangulaire

Refinement program

page= 6

cell paramètre

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.383895*	5.392451	30.71284	90.00000	90.00000	90.00000	891.6670	6.427730	0.07
6	5.383961	5.392435	30.71288	90.00000	90.00000	90.00000	891.6766	6.427660*	-0.09
7	5.383949	5.392449	30.71286*	90.00000	90.00000	90.00000	891.6764	6.427662	-0.07
8	5.383892	5.392403*	30.71259	90.00000	90.00000	90.00000	891.6514	6.427842	-0.11
9	5.383846	5.392322*	30.71229	90.00000	90.00000	90.00000	891.6217	6.428056	0.16
10	5.383904	5.392440	30.71286	90.00000	90.00000	90.00000	891.6674	6.427727	
su	0.000986	0.000749	0.00369	0.00000	0.00000	0.00000	0.3151	0.002271	

Tab.III.2. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé



Refinement program

page= 4
 structure : BKO.30
 08:53:43 30-06-20

Last screen information window:

```

-----
|Profile R factors :[2499/49+1-1],   Damping factor:  1.0000
|GOF  = 2.04 Rp   = 7.68 wRp   = 11.20
|Last wRp: 12.14 12.12 12.12 12.09 12.24 12.15 12.17 11.56
|Maximum change/s.u. :  -5.1002 for LY
-----
    
```

Refinement program

page= 6

cell paramètre

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.388924	5.391604	30.68334	90.00000	90.00000	90.00000	891.5028*	6.239058	0.71
6	5.389270	5.392015	30.68467	90.00000	90.00000	90.00000	891.6666	6.237912*	0.67
7	5.389758	5.392148	30.68609*	90.00000	90.00000	90.00000	891.8106	6.236904	3.12
8	5.390354	5.394200	30.69463*	90.00000	90.00000	90.00000	892.4968	6.232109	2.47
9	5.390556	5.396279	30.70162*	90.00000	90.00000	90.00000	893.0778	6.228055	-1.76
10	5.389289	5.395870	30.69571	90.00000	90.00000	90.00000	892.6281	6.231192	
su	0.000999	0.000894	0.00336	0.00000	0.00000	0.00000	0.2856	0.001994	

Tab.III.3. Résultats d'affinement des paramètres de la maille du composé



Refinement program

page= 4
 structure : BK0.45
 08:57:17 30-06-20

Last screen information window:

```

-----
|Profile R factors :[2499/49+1-1],   Damping factor:  1.0000
|GOF  = 2.33 Rp   = 8.11 wRp   = 12.89
|Last wRp: 12.90 12.90 12.90 12.89 12.90 12.90 12.90 12.90
|Maximum change/s.u. :   0.2180 for bckg2
-----
    
```

Capture rectangulaire

Refinement program
 page= 6

cell paramètre

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.382964	5.390725	30.77015	90.00000	90.00000	90.00000	892.8907*	6.039798	0.12
6	5.382983	5.390736	30.77020	90.00000	90.00000	90.00000	892.8969*	6.039756	0.08
7	5.382929	5.390807	30.77020	90.00000	90.00000	90.00000	892.9000*	6.039735	0.07
8	5.382946	5.390805	30.77020	90.00000	90.00000	90.00000	892.9025*	6.039718	0.07
9	5.382955	5.390819	30.77024	90.00000	90.00000	90.00000	892.9073*	6.039685	0.05
10	5.382971	5.390831	30.77030	90.00000	90.00000	90.00000	892.9138	6.039642	
su	0.001246	0.000913	0.00366	0.00000	0.00000	0.00000	0.3127	0.002115	

Tab.III.4. Résultats d’affinement des paramètres de la maille du composé



Le tableau III.5 donne un résumé des valeurs des paramètres cristallins et les facteurs de tolérance obtenus pour nos échantillons. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles

Trouvées dans la littérature [36].

X	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	d_{Théorique} (g/cm³)	(Rp, WRp)%
0	5.386	5.394	30.670	891.219	6.590	(5.53 ;8.44)
0.15	5.383	5.392	30.712	891.667	6.427	(7.93 ;12.08)
0.30	5.389	5.395	30.695	892.628	6.231	(7.68 ;11.20)
0.45	5.382	5.390	30.770	892.913	6.039	(8.11 ;12.89)

Tab.III.5. Paramètres de maille et facteurs de tolérance et densité théorique des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (x=0 ; 0.15 ; 0.30 et 0.45)

La variation des paramètres de maille a ,b ,c et v en fonction de la teneur en potassium sont représentés dans les figures III.10,III.11, III.12 et III.13.

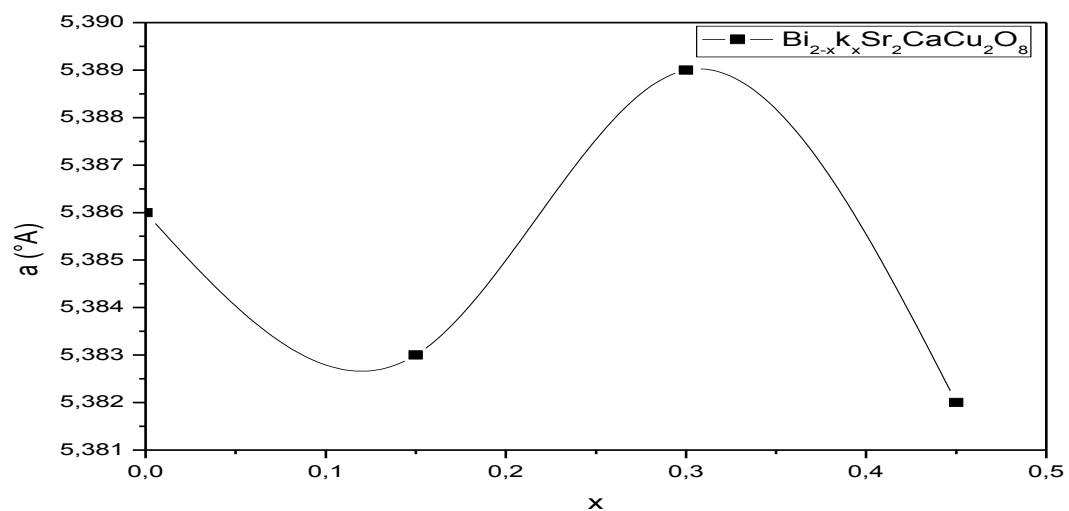


Fig.III.10. La variation de paramètre de maille a en fonction de la teneur en potassium

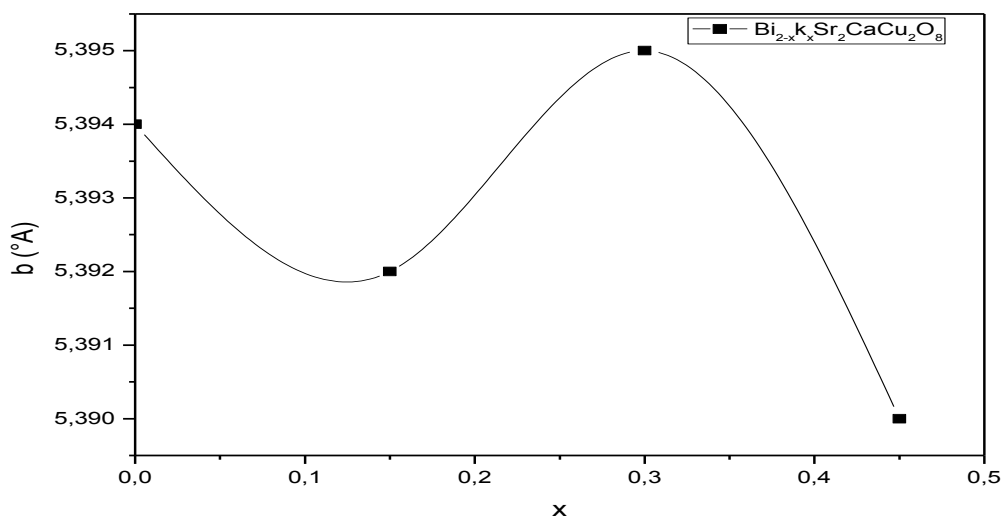


Fig.III.11. La variation de paramètre de maille b en fonction de la teneur en potassium

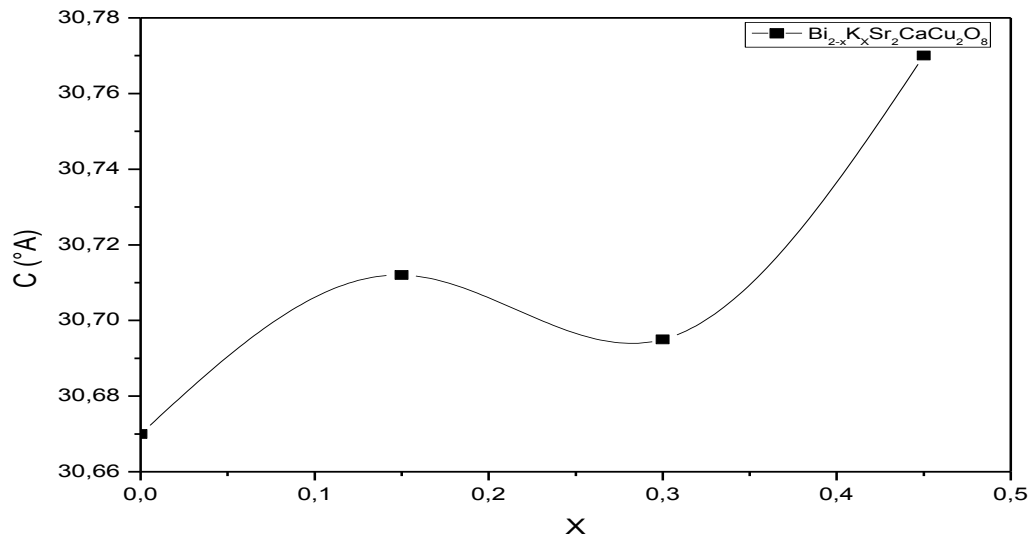


Fig.III.12. La variation de paramètre de maille c en fonction de la teneur en potassium

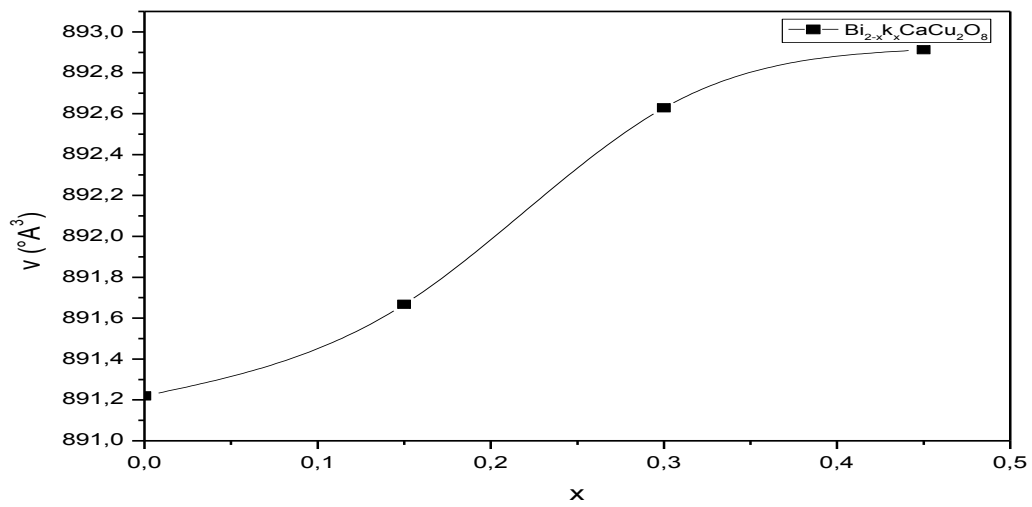


Fig.III.13. La variation de volume de maille v en fonction du dopage

Les paramètres a et b passent par un maximum pour $x = 0,30$, puis diminuent avec la concentration en potassium. Ceci peut être attribué à la modification de la distance de la liaison Cu-O en raison de la variation des porteurs de charge dans le système cristallin avec le dopage par un élément monovalent (K^+) sur le site d'un élément trivalent (Bi^{3+}). La variation du paramètre de maille c est inversement proportionnelle avec celle des paramètres a , b . Cette tendance peut être associée à la stabilité structurale de la phase étudiée. L'introduction de potassium se traduit par une augmentation du volume de la maille. Ceci peut être attribuée à la différence entre les rayons ioniques de l'élément dopant $K^+(1,38 \text{ \AA})$ et celui substitué $Bi^{3+}(1,03 \text{ \AA})$. L'augmentation du volume de la maille indique que les ions K^+ sont bien incorporés dans la structure cristalline de $Bi_{2-x}K_xSr_2CaCu_2O_8$.

Le facteur de tolérance R_P permet d'estimer le degré de fiabilité de la maille proposée théoriquement par rapport à la structure cristalline obtenue expérimentalement. Les faibles valeurs obtenues de R_P ($R_P < 10$) montrent que le modèle de maille est acceptable et on est proche de la structure idéale de la phase recherchée Bi-2212.

III.1.5. Variation de la densité apparente en fonction du dopage

Les variations des dimensions et des formes des pores sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines. Le résultat obtenu de la densité est représenté sur la figure III.14. Les valeurs obtenues de la densité apparente indiquent que l'introduction du potassium se traduit par une diminution progressive de cette grandeur en fonction du dopage.

Nous pouvons dire que le dopage par le potassium conduit à la création de quelques défauts du matériau comme les pores, lacunes...etc. Notons aussi la bonne corrélation entre la variation de la densité apparente et l'augmentation du volume de la maille pour nos échantillons

élaborés. Le calcul de la densité est nécessaire pour l'interprétation des propriétés physiques telle que la résistivité électrique.

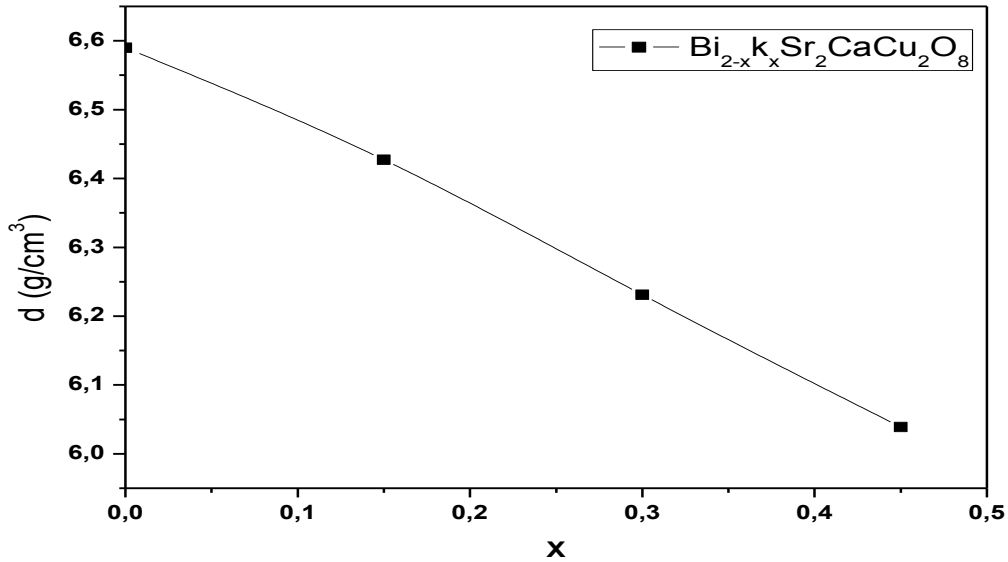


Fig.III.14. Variation de la densité apparente en fonction de la teneur de potassium de composé $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

III.1.6. Calcul des fractions volumiques relatives des phases Bi-2212 et

Bi-2201

Ces fractions volumiques relatives sont calculées à partir des intensités des pics à l'aide de la formule suivant :

$$\%_{\text{phase I}} = \frac{\sum I_{\text{phase i}}(\text{pics})}{(\sum I_{\text{Bi-2212}}(\text{pics}) + \sum I_{\text{Bi-2201}}(\text{pics}))}$$

Phase i = 2212 ou 2201, ou I_{2202} et I_{2201} sont les intensités des pics de DRX des phases

Bi-2212 et phases Bi-2201, respectivement. Le tableau III.6 donne les pourcentages des phases Bi-2212 et Bi2201 pour chaque échantillon.

X %	0	0.15	0.30	0.45
Phase Bi-2212	96.31	96.63	96.76	97.29
Phase Bi-2201	3.69	3.37	3.24	2.71

Tableaux III.6. Pourcentage des phases Bi-2212 et Bi-2201 2201 pour $\text{Bi}_{2-x}\text{k}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (x = 0 ; 0.15 ; 0.30 et 0.45)

La figure III.15. Représente la variation de pourcentage des phases Bi-2212 et Bi-2201 en fonction du dopage. Le changement de ces deux fractions est inversement proportionnel avec le dopage par le potassium. Ce résultat montre bien l'effet du dopage à faible concentration en potassium sur l'amélioration de la cinétique de formation de la phase recherchée Bi-2212. On peut supposer que le potassium joue le rôle d'un inhibiteur qui limite la formation de la phase secondaire Bi-2201.

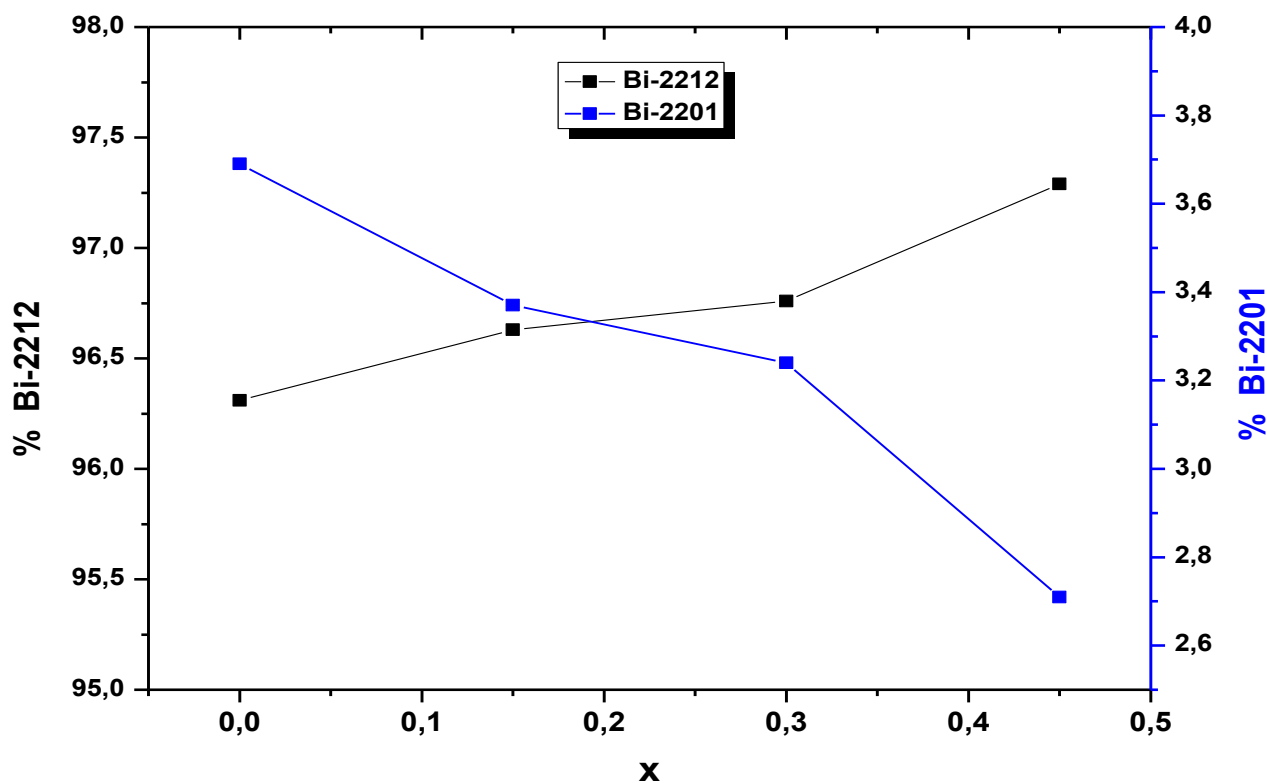
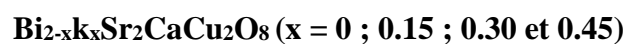


Fig. III.15. Fractions volumiques relatives des phases Bi-2212 et Bi-2201 pour



III.2. Caractérisation microstructurale

Après avoir étudié l'influence du dopage par le potassium sur la formation de la phase et les différents paramètres de la maille, nous sommes intéressés à l'influence du dopage sur la microstructure de nos échantillons.

III.2.1. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB permettent une analyse qualitative des échantillons élaborés. Cette analyse qualitative permet d'estimer la taille et la morphologie des grains qui sont de grande importance dans l'interprétation des résultats. La microstructure des échantillons a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV au Laboratoire des matériaux de l'Université de Bolu en Turquie.

La figure III.11 montre la microstructure des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.15 ; 0.30$ et 0.45) comparée à celle de l'échantillon non dopé ($x = 0$). Nous pouvons observer que la morphologie des grains est vraiment affectée avec le dopage à faible concentration par le potassium. Les zones claires sont caractéristiques des zones cristallisées, par contre celles qui sont en sombre sont celles correspondant aux pores.

Ces imageries MEB montrent des grains ou la structure lamellaire caractéristique des supraconducteurs à haute température critique au bismuth (BSCCO), peut être remarquée surtout pour l'échantillon non dopé. Ce dernier, ($x = 0$) dévoile une faible porosité et des grains plus denses que dans les autres échantillons dopés, qui peut être en relation avec le résultat obtenu et discuté précédemment de la densité. Il est bien clair sur ces photos qu'une distribution aléatoire et une nette diminution de la taille des grains des composés en fonction du dopage. Leur taille moyenne est comprise entre 1,5 et 5 microns.

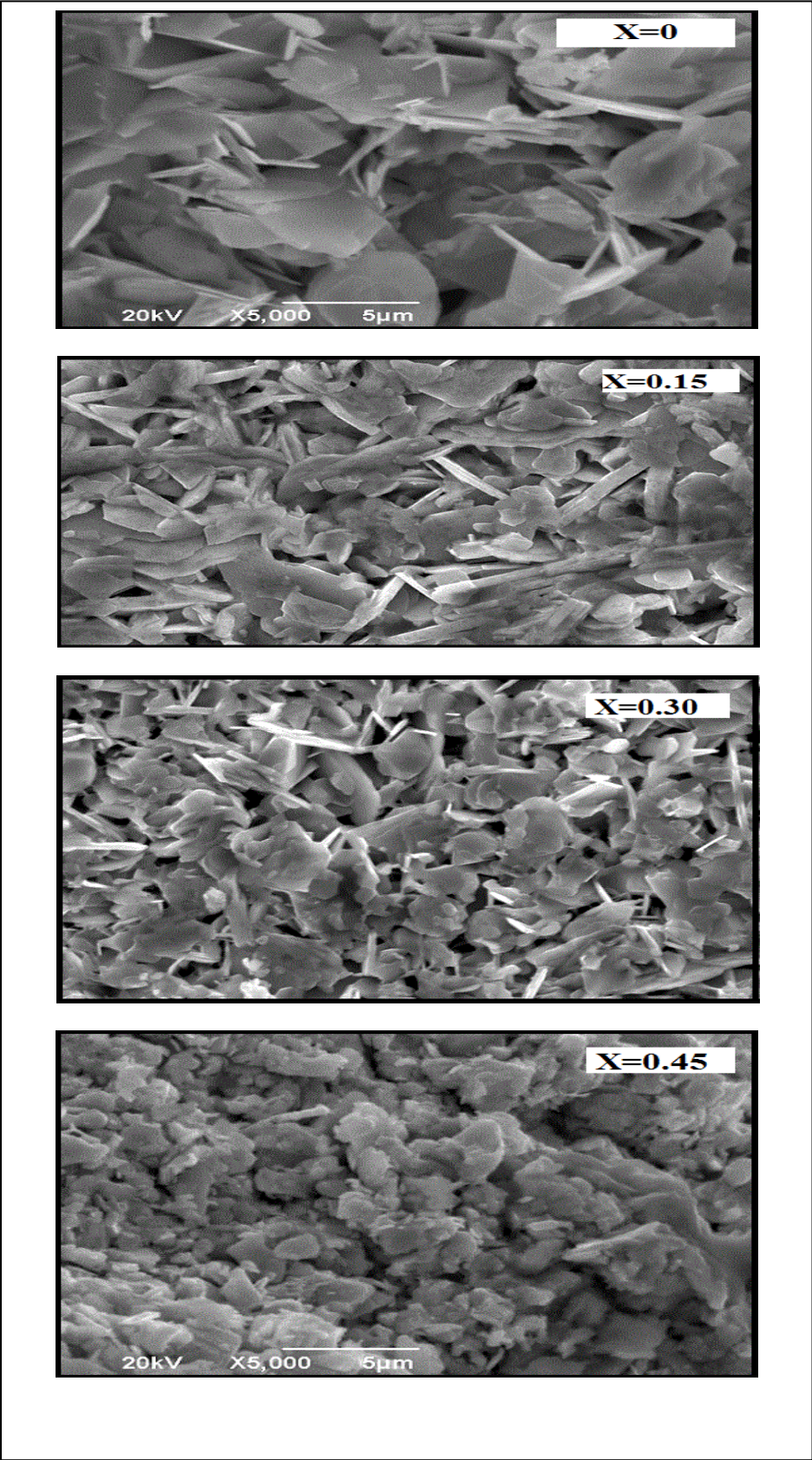


Fig.III.16 Microphotographies au MEB des composées $\text{Bi}_{2x}\text{k}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

($X=0$: 0.15 ; 0.30 et 0.45)

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans cette mémoire a pour objectif d'étudier l'effet du dopage par le potassium sur les propriétés structurales de céramique supraconductrice de composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

Nous avons consacré notre travail, d'une part, à la synthèse de supraconducteurs $\text{Bi}_{2-x}\text{K}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.45$) et, d'autre part, à l'étude de l'effet de substitution de K^{1+} sur le site Bi^{3+} , sur les propriétés structurales des différents échantillons obtenus. Les échantillons ont été élaborés par la méthode de la réaction à l'état solide. Les traitements thermiques des poudres ont été faits dans les mêmes conditions de température et temps pour les différents échantillons.

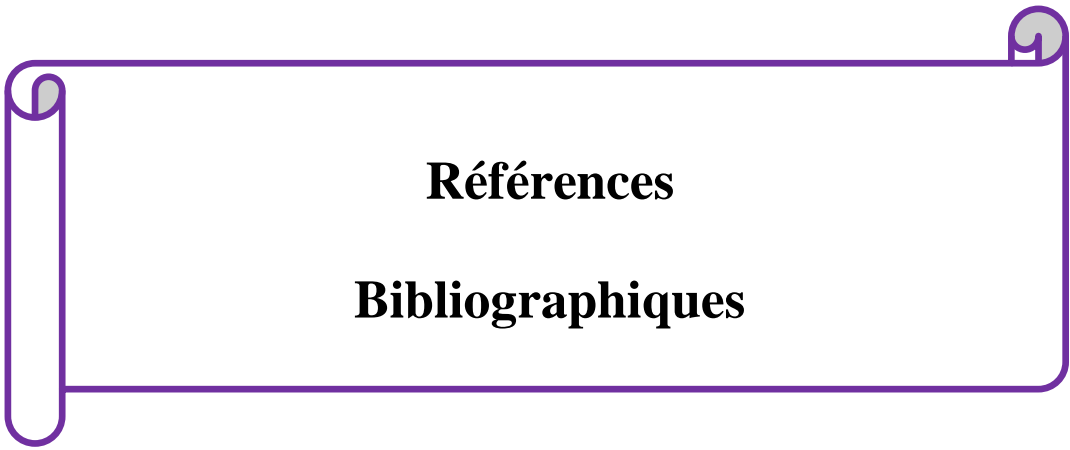
Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de DRX montrent l'obtention de la phase Bi-2212 avec une fraction majoritaire, accompagnée de la phase secondaire de Bi-2201. Ces résultats sont confirmés après indexation des raies observés par le logiciel Janna 2006. L'affinement des paramètres est fait dans le système orthorhombique de groupe d'espace Bbmb.

Les valeurs des paramètres de maille et les facteurs de tolérance sont en bon accord dans la littérature. Les faibles valeurs obtenues de R_p montrent que le modèle de maille de la phase recherchée est acceptable. La variation du paramètre de maille c est inversement proportionnelle avec celle des paramètres a et b . Notons aussi la bonne corrélation entre la variation de la densité apparente et l'augmentation du volume de la maille pour nos échantillons élaborés.

Conclusion générale

Les imageries MEB montrent des grains où la structure lamellaire caractéristique des supraconducteurs à haute température critique au bismuth. Il est bien clair sur ces photos qu'une distribution aléatoire et une nette diminution de la taille des grains des composés en fonction du dopage. Leur taille moyenne est comprise entre 1,5 et 5 microns.

Dans l'avenir, nous espérons élaborer des échantillons par d'autres méthodes de synthèse, suivi par une étude approfondie du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.



Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Mangin Philippe et Rémi Kahn, Matériaux supraconducteurs - Structures et propriétés physico-chimiques, éditeur EDP SCIENCES, (2017).
- [2] L. chauvière, thèse de doctorat, Université de paris, (2011).
- [3] J.G. Berdnoz et K.A. Müller, Phys B, Condensed Matter, 64 (1986) 189.
- [4] C. Michel, L. Er-Rakho et al., Mat. Res. Bull., 20 (1985) 667.
- [5] M.k. Wu, J.R. Ashbum, C.J. Tomg, P.H. Hor, R.L., Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Want et C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 27(1987) 908.
- [6] Gao L., Xue Y.Y., Chen F., Xiong Q., Meng R.L., Ramirez D., Chu C.W., Eggert J.H. et Mao H.K., Phys. Rev. B 50, (1994) 4260.
- [7] M.K. Wu, J.R. Ashburn et al., Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [8] H. Maeda, Y. Tanaka et al., Jpn. Appl. Phys., 27 (1988) L209.
- [9] P. Dai, B.C. Chakoumkos et al. Physica C, 243(1995)201
- [10] P. Tixador, Y. Brunet "Supraconducteurs - Bases théoriques", D2701, Technique de L'ingénieur, 2003.
- [11] W. Meissner and R. Ochsenfeld., "Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit", Naturwissenschaften, vol. 21, 1933.
- [12] A.C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, « Introduction to superconductivity » 2ème Edition, p. 21 (1994).
- [13] BOUDJADJA Yazid, Thèse de Magistère, Université de Jijel (2009).
- [14] H. Maeda, Y. Tanbaka, M. Fukutumi, T. Asano, J. Appl. Lett. 27(1988) L209.
- [15] A. R. Moodenbaugh, D. A. Fischer, Y. L. Wang, Y. Fukumoto. Physica C **268**, 107-114

Références bibliographiques

(1996).

[16] D. G. Xenikos, P. Strobel, *Physica C* **248**, 343-348 (1995).

[17] Thierry Klein, « Transition de phase dans l'état mixte des supraconducteurs de type II », Laboratoire d'études des propriétés électroniques des solides (LEPES), UPR11CNRS, Grenoble, France.

[18] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa, K. Kato, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L365 (1988).

[19] Louis ZANI, « Thèse de doctorat », l'école polytechnique. France (1998).

[20] H. P. Roeser, F. M. Huber, M. F. von Schoenermark, A. S. Nikoghosyan. *Acta Astronautica* **65**, 489 – 494 (2009).

[21] K. Kocabas, *Tr. J. of Physics.* **22**, 437-440 (1998).

[22] M. Nishiyama, I. Ogawa, K. Chong, Z. Hiroi, M. Takano, *Physica C* **314**, 299-307 (1999).

[23] A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick « Introduction to superconductivity », Oxford, England: Pergamon Press Plc, (1978).

[24] H. Daffix, P. Tixador, “Design of a fully superconducting synchronous motor”, *Electric Machines and Power Systems* **25** 227-245, (1997)

[25] B. Belin, P. Tixador, “Contribution à l'étude des bobinages supraconducteurs” : le projet DAG du SMES HTS impulsif. Thèse de l'INPG, (2006).

[26] IRM <http://h0.web.u-psud.fr/cvc/Articles.html/>.

[27] CLEFS CEA-N°56-HIVER 2007-2008

[28] Site Internet (<http://www.ac-orleans-tours.fr/>).

Références bibliographiques

[29] R. Ouahes, *Eléments de radiocristallographie*, Office des Publications Universitaires, 2eme édition (1984).

[30] J.P. Eberhart. *Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides*. Doinedit. 1976.

[31] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70 (2001) 245.

[32] E. Ruska: "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980) 113-116.

[33] Knoll, M: (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.) Manuscript of a lecture in the Cranz-Colloquium at the Technological University of Berlin on 4 June 1931, pp. 1-26.

[34] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *The Crystallographie Computing*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006 (JANA2006).

[35] Lovleen, I, I. K. Bidikin, A.L. Kholkin, Binay Kumar, *Physica C* 451 (2007)44.

[36] Y. Boudjadja et al. *Physica B* 443 (2014)130-135.



Annexe

Annexe

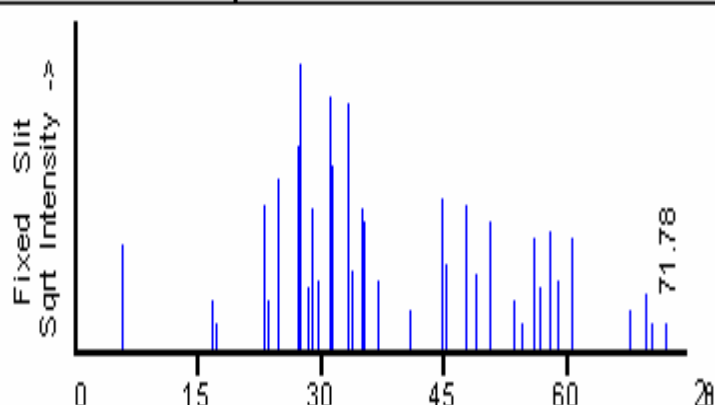
41-0317	Quality: I	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x}																																																																																																																																																																																																																																																																																							
CAS Number:		Bismuth Strontium Calcium Copper Oxide																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Molecular Weight: 0.00		Ref: West, A., University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland, ICDD Grant-in-Aid, (1990)																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Volume[CD]: 902.63																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Dx: Dm:																																																																																																																																																																																																																																																																																									
S.G.:																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Cell Parameters: a 5.410 b 5.410 c 30.84																																																																																																																																																																																																																																																																																									
α β γ																																																																																																																																																																																																																																																																																									
SS/FOM: F30=5(0.034,172)		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>5.702</td><td>14</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>33.619</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>55.742</td><td>15</td><td>1</td><td>3</td><td>5</td></tr> <tr><td>16.601</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>34.899</td><td>25</td><td>0</td><td>0</td><td>12</td><td>56.627</td><td>5</td><td>2</td><td>2</td><td>10</td></tr> <tr><td>17.185</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>6</td><td>35.130</td><td>20</td><td>1</td><td>1</td><td>9</td><td>57.823</td><td>17</td><td>3</td><td>1</td><td>7</td></tr> <tr><td>23.035</td><td>26</td><td>0</td><td>0</td><td>8</td><td>36.841*</td><td>6</td><td></td><td></td><td></td><td>57.823</td><td>17</td><td>1</td><td>3</td><td>7</td></tr> <tr><td>23.404</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>40.705</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>8</td><td>58.673</td><td>6</td><td>0</td><td>2</td><td>16</td></tr> <tr><td>24.794</td><td>35</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>40.705</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>8</td><td>58.673</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>16</td></tr> <tr><td>27.238*</td><td>5</td><td></td><td></td><td></td><td>44.578</td><td>28</td><td>2</td><td>0</td><td>10</td><td>60.412</td><td>15</td><td>2</td><td>2</td><td>12</td></tr> <tr><td>27.418</td><td>100</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td><td>44.578</td><td>28</td><td>0</td><td>2</td><td>10</td><td>60.412</td><td>15</td><td>1</td><td>3</td><td>9</td></tr> <tr><td>28.359</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>8</td><td>45.052</td><td>9</td><td>1</td><td>1</td><td>13</td><td>67.512</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>13</td></tr> <tr><td>28.939</td><td>25</td><td>0</td><td>0</td><td>10</td><td>47.562</td><td>26</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>67.512</td><td>2</td><td>3</td><td>1</td><td>13</td></tr> <tr><td>29.664</td><td>6</td><td></td><td></td><td></td><td>48.902</td><td>7</td><td>2</td><td>0</td><td>12</td><td>69.471</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>30.928</td><td>77</td><td>1</td><td>1</td><td>7</td><td>48.902</td><td>7</td><td>0</td><td>2</td><td>12</td><td>69.471</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>31.258*</td><td>4</td><td></td><td></td><td></td><td>50.374</td><td>20</td><td>1</td><td>1</td><td>15</td><td>70.261</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>20</td></tr> <tr><td>31.337*</td><td>4</td><td></td><td></td><td></td><td>53.472</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>8</td><td>70.261</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>20</td></tr> <tr><td>33.100</td><td>74</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td><td>54.360</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>71.783</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>15</td></tr> <tr><td>33.100</td><td>74</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>54.360</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>71.783</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>15</td></tr> <tr><td>33.619</td><td>8</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>55.742</td><td>15</td><td>3</td><td>1</td><td>5</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>										2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	5.702	14	0	0	2	33.619	8	2	0	2	55.742	15	1	3	5	16.601	3	0	1	1	34.899	25	0	0	12	56.627	5	2	2	10	17.185	1	0	0	6	35.130	20	1	1	9	57.823	17	3	1	7	23.035	26	0	0	8	36.841*	6				57.823	17	1	3	7	23.404	3	1	1	1	40.705	2	2	0	8	58.673	6	0	2	16	24.794	35	1	1	3	40.705	2	0	2	8	58.673	6	2	0	16	27.238*	5				44.578	28	2	0	10	60.412	15	2	2	12	27.418	100	1	1	5	44.578	28	0	2	10	60.412	15	1	3	9	28.359	5	1	0	8	45.052	9	1	1	13	67.512	2	1	3	13	28.939	25	0	0	10	47.562	26	2	2	0	67.512	2	3	1	13	29.664	6				48.902	7	2	0	12	69.471	4	0	4	0	30.928	77	1	1	7	48.902	7	0	2	12	69.471	4	4	0	0	31.258*	4				50.374	20	1	1	15	70.261	1	0	2	20	31.337*	4				53.472	3	2	2	8	70.261	1	2	0	20	33.100	74	0	2	0	54.360	1	3	1	3	71.783	1	1	3	15	33.100	74	2	0	0	54.360	1	1	3	3	71.783	1	3	1	15	33.619	8	0	2	2	55.742	15	3	1	5					
2θ	int-f											h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																	
5.702	14											0	0	2	33.619	8	2	0	2	55.742	15	1	3	5																																																																																																																																																																																																																																																																	
16.601	3											0	1	1	34.899	25	0	0	12	56.627	5	2	2	10																																																																																																																																																																																																																																																																	
17.185	1											0	0	6	35.130	20	1	1	9	57.823	17	3	1	7																																																																																																																																																																																																																																																																	
23.035	26											0	0	8	36.841*	6				57.823	17	1	3	7																																																																																																																																																																																																																																																																	
23.404	3											1	1	1	40.705	2	2	0	8	58.673	6	0	2	16																																																																																																																																																																																																																																																																	
24.794	35											1	1	3	40.705	2	0	2	8	58.673	6	2	0	16																																																																																																																																																																																																																																																																	
27.238*	5														44.578	28	2	0	10	60.412	15	2	2	12																																																																																																																																																																																																																																																																	
27.418	100											1	1	5	44.578	28	0	2	10	60.412	15	1	3	9																																																																																																																																																																																																																																																																	
28.359	5	1	0	8	45.052	9	1	1	13	67.512	2	1	3	13																																																																																																																																																																																																																																																																											
28.939	25	0	0	10	47.562	26	2	2	0	67.512	2	3	1	13																																																																																																																																																																																																																																																																											
29.664	6				48.902	7	2	0	12	69.471	4	0	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																											
30.928	77	1	1	7	48.902	7	0	2	12	69.471	4	4	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																											
31.258*	4				50.374	20	1	1	15	70.261	1	0	2	20																																																																																																																																																																																																																																																																											
31.337*	4				53.472	3	2	2	8	70.261	1	2	0	20																																																																																																																																																																																																																																																																											
33.100	74	0	2	0	54.360	1	3	1	3	71.783	1	1	3	15																																																																																																																																																																																																																																																																											
33.100	74	2	0	0	54.360	1	1	3	3	71.783	1	3	1	15																																																																																																																																																																																																																																																																											
33.619	8	0	2	2	55.742	15	3	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																
I/lor:																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Rad: CuKα1																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Lambda: 1.5409																																																																																																																																																																																																																																																																																									
Filter: Quartz																																																																																																																																																																																																																																																																																									
d-sp: Guinier																																																																																																																																																																																																																																																																																									

Tableau 1. Fiche ASTM de la phase Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.

Annexe

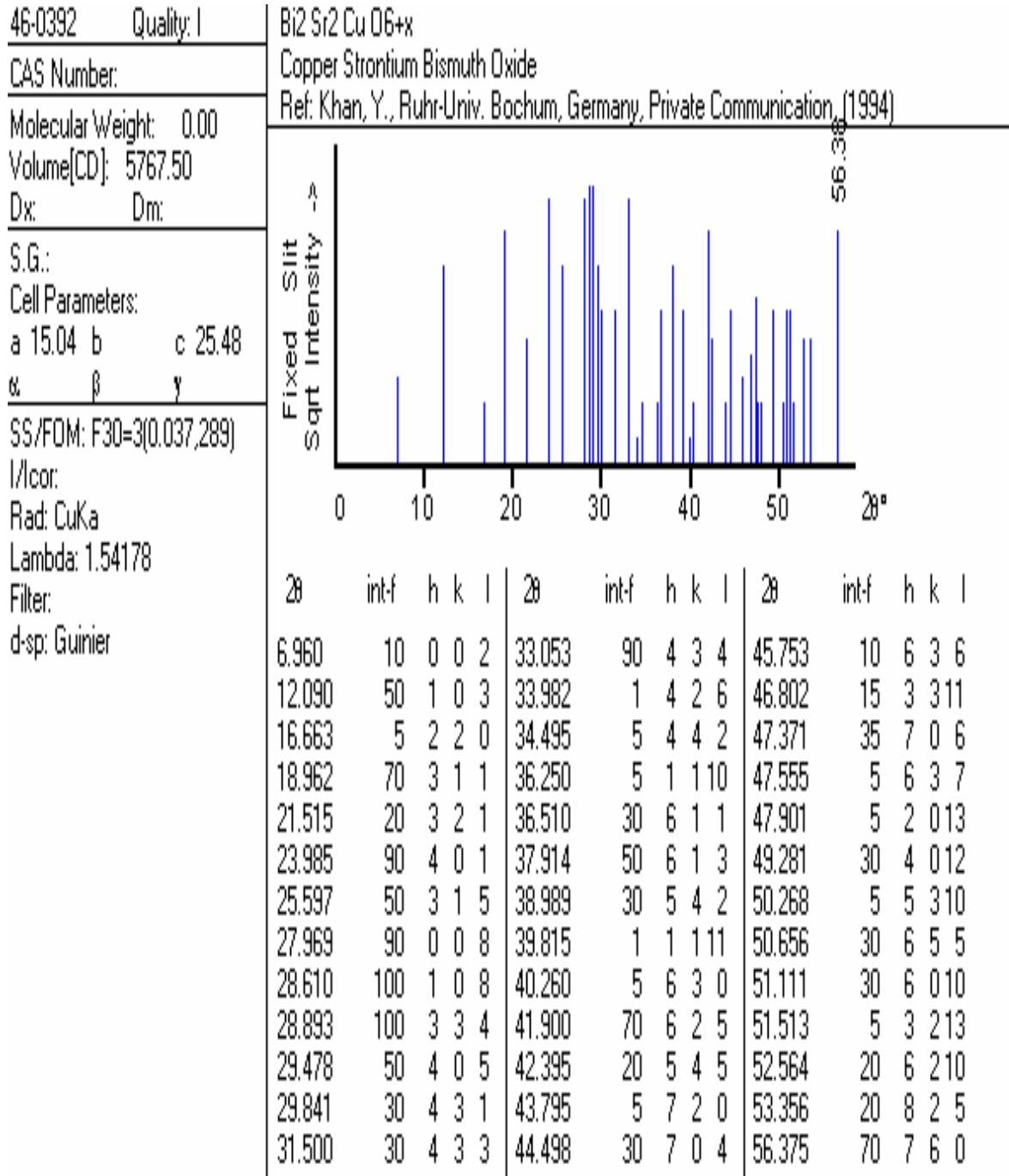


Tableau 2. Fiche ASTM de la phase Bi₂Sr₂CuO_{6+δ}.