



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK

BEN YAHIA - JIJEL

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série :.....

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de**

**Master en physique**

**Spécialité : Physique des Matériaux**

**Par**

Touitou Zahra

**Intitulé**

**Etude de l'effet du dopage par le zirconium ( $Zr^{4+}$ ) dans les sites de strontium ( $Sr^{2+}$ ) sur les propriétés structurales et supraconductrices des cuprates  $Bi_2Sr_{1.6-x}Zr_xLa_{0.4}CuO_{6+\delta}$  de la phase Bi2201 du système BSCCO ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ )**

Soutenu le : **15 /10 /2020** devant le jury:

Présidente : F. Meriche MCA. Univ. de Jijel

Rapporteuse : S. Boudjaoui MCB. Univ. de Jijel

Examineur: A. Sayoud MCA. Univ. de Jijel

## *Remerciements*

---

*Le travail de Master a été effectué au laboratoire des Essais Non Destructifs  $ENND$  de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel, dirigé par Madame Samia Boudjaoui docteur à l'université de Jijel qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de  $ENND$  et pour avoir accepté de diriger mon travail.*

*Je voudrais aussi remercier Mademoiselle Faiza Meriche, Maître de Conférences à l'université de Jijel de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury d'examination.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur Adel Sayoud de m'avoir bien voulu accepter de juger ce travail de mémoire.*

*Enfin, j'adresse également un grand merci à tous mes enseignants et collègues de la promotion de Master 2020.*

---

# *Remerciements*

---

---

## *Dédicace*

---

*Avec tout mon amour, je dédie ce mémoire à mon Père Labri et ma mère Habiba qui n'ont pas cessé de me soutenir durant toute ma scolarité.*

*Ils m'ont éclairé, guidé et aidé à gravir les échelons, pour cela je leur dédie ce travail on leur dit, merci.*

*À mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents ;*

*À mes chers frères, pour leur appui et leur encouragement ;*

*À l'être le plus cher, mon fiancé ;*

*À tous les amis  
Et à toute ma famille.*

*Zahra*

---

# *Dédicace*

---

---

# Sommaire

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Remerciement               |   |
| Dédicace                   |   |
| Sommaire                   |   |
| Introduction générale..... | 1 |

## Chapitre I : Propriétés électroniques générales des cuprates

|  |    |
|--|----|
| I.1. Historique.....                                     | 3  |
| I. 2. Propriétés fondamentales des supraconducteurs..... | 5  |
| I. 2. 1. Résistance électrique nulle .....               | 5  |
| I. 2. 2. Effet Meissner ou diamagnétisme parfait.....    | 7  |
| I. 3. Paramètres critiques .....                         | 9  |
| I. 4. Longueurs caractéristiques.....                    | 10 |
| I. 4. 1. Profondeur de pénétration .....                 | 10 |
| I. 4. 2. Longueur de cohérence.....                      | 11 |
| I. 5. Propriétés magnétiques .....                       | 11 |
| I. 5. 1. Supraconducteurs de type I .....                | 12 |
| I. 5. 2. Supraconducteurs de type II .....               | 12 |
| I. 6. Les théories de la supraconductivité .....         | 14 |
| I. 6. 1. Théorie des frères London.....                  | 15 |
| I. 6. 2. La théorie d'Abrikosov.....                     | 15 |
| I. 6.3. Théorie de (BCS) .....                           | 16 |

## Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

|   |    |
|---|----|
| II.1. Introduction .....  | 18 |
| II.2. Structure cristalline des supraconducteurs à haute température critique SHTC .....                                      | 18 |
| II.3. Structure Cristalline des cuprates à base de bismuth ou BSCCO.....  | 20 |
| II.4. Champ magnétique critique dans les SHTC.....  | 22 |
| II.5. Effet des différentes substitutions et dopages dans la phase Bi- 2201 .....   | 22 |
| II.5.1. Effet du dopage en trous .....  | 22 |
| II.5.2. Le composé Bi-2201 sur dopé.....  | 23 |
| II.5.3. Effet des substitutions cationiques dans le site Sr du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$<br>..... | 25 |

## Sommaire

|  |    |
|--|----|
| II.5.3.1.Substitution dans le site Sr.....   | 25 |
| II.5.3.1.1. Substitution de Sr par Eu.....   | 25 |
| II.5.3.1.2. Substitutions de Sr par Bi .....   | 27 |
| II.5.3.1.3. Substitutions de Sr par La .....   | 28 |
| II.5.3.1.4. Substitution de Sr par Ca.....   | 28 |
| II.6. Modulation de structure dans la phase Bi-2201 .....  | 29 |
| II.7.Modes de conduction électronique dans les semiconducteurs cristallins- Modèles VRH de Mott..... | 30 |

### Chapitre III : Synthèse des échantillons et méthodes de caractérisation

|   |    |
|---|----|
| III.1. Introduction .....   | 33 |
| III.2. Méthode de Synthèse des composés de la phase Bi-2201 .....   | 33 |
| III.2.1.Le choix de la méthode par voie solide.....   | 33 |
| III.3. Élaboration des échantillons.....  | 34 |
| III.3.1. Procédure d'élaboration des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ( $x= 0, 0.2, 0.4$ ). ..... | 35 |
| III.3.1.1. Préparation des mélanges .....   | 35 |
| III.3.1.2. Mélange et broyage .....   | 35 |
| III.3.1.3. Calcination .....  | 36 |
| III.3.1.4. La mise en forme.....  | 37 |
| III.3.1.5. Frittage .....   | 39 |
| III. 4. Techniques de caractérisation .....   | 41 |
| III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....   | 41 |
| III.4.1.1. Loi de Bragg.....  | 41 |
| III. 4. 1.2. Diffractomètre de DRX.....   | 43 |
| III.4.2. Mesure de la résistivité électrique.....   | 44 |

### Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions

|  |    |
|--|----|
| IV.1. Introduction.....  | 47 |
| IV.2. Etude structurale .....  | 47 |
| IV.2.1.Analyse par la diffraction des rayons X (DRX).....  | 47 |
| IV.2.2.Affinement des diffractogrammes de DRX des échantillons élaborés en trois dimensions (sans modulation structurale)..... | 52 |

## Sommaire

---

|  |    |
|--|----|
| IV.2.3. Affinement des diffractogrammes de DRX des échantillons élaborés en quatre dimensions (avec modulation structurale)..... | 56 |
| IV.3. Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$ .....  | 60 |
| IV.4. Simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr .....   | 63 |
| IV.4.1. Simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr par le modèle 2D-VRH de Mot .....                     | 64 |
| IV.4.1.1. Simulation de la courbe de résistivité $\rho(T)$ de l'échantillon dopé Zr <sub>0.2</sub> .....                         | 64 |
| IV.4.1.2. Simulation de la courbe de résistivité $\rho(T)$ de l'échantillon dopé Zr <sub>0.4</sub> .....                         | 68 |
| IV.4.2. Simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr par d'autres modèles de la littérature.....           | 70 |
| IV.4.2.1. Echantillon dopé Zr <sub>0.2</sub> .....   | 70 |
| IV.4.2.2. Echantillon dopé Zr <sub>0.4</sub> .....   | 72 |
| <b>Conclusion générale</b> .....   | 75 |
| <b>Références</b> .....  | 77 |
| <b>Annexes</b> .....   | 81 |
| <b>Résumés.</b>  |    |

---



# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Depuis la découverte de la supraconductivité à haute température critique dans une céramique de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  avec une température critique  $T_C$  de 35 K par Bednorz et Müller en 1986 [1], plusieurs centaines de nouveaux matériaux aux températures critiques toujours plus élevés ont pu être découverts et synthétisés sous de multiples formes possibles (céramiques frittées, couches minces, monocristaux). Le supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_C = 92\text{K}$ ) est le premier matériau découvert par Wu et al [2] qui a franchi la barrière de la cryogénie à l'azote liquide (77 K à pression atmosphérique) pour laquelle existent des systèmes de refroidissement moins coûteux comparativement à l'hélium liquide.

Parmi les nombreux nouveaux matériaux SHTC (Supraconducteurs à haute Température Critique) découverts figurent les cuprates qui sont des oxydes céramiques à base de cuivre et en particulier les cuprates à base de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (BSCCO) de  $T_C$  varie de 20K à 110K [3,4], les cuprates à base de thallium  $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$  avec ( $m = 1, 2$  ;  $n = 1, 2, 3$ ) de  $T_C$  varie de 110 K à 125 K [5-7] et les cuprates à base de mercure  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  avec ( $m = 1, 2$  ;  $n = 1, 2, 3$ ) de  $T_C$  varie de 110 K à 138 K [8]

Les SHTC sont classés parmi les *supraconducteurs non conventionnels*, car l'origine de leur supraconductivité n'est pas encore comprise et reste une des énigmes les plus importantes et difficiles de la physique moderne. Ces supraconducteurs non conventionnels désignent des matériaux souvent synthétisés artificiellement en laboratoire qui ne peuvent pas être décrits par la théorie BCS (selon les noms de ses initiateurs: John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer) en 1957 [9], dont on ne comprend pas encore théoriquement l'origine de la supraconductivité. Ils diffèrent des supraconducteurs conventionnels en particulier dans le mécanisme à l'origine de la formation des paires d'électrons, dites paires de Cooper, responsables de la supraconductivité. Certains physiciens définissent les supraconducteurs conventionnels comme étant ceux qui sont bien décrits par la théorie BCS.

La théorie BCS permet d'expliquer la supraconductivité dans les supraconducteurs de type I, c'est-à-dire passant directement du stade conducteur au stade supraconducteur. Les supraconducteurs SHTC sont presque tous des supraconducteurs de type II, avec une zone intermédiaire où le matériau n'est ni totalement supraconducteur, ni totalement normal.

Cette théorie n'est pas suffisante pour expliquer la supraconductivité de ces matériaux. D'autres théories ont été élaborées, mais aucune ne donne pour l'instant entière satisfaction. Le sujet reste ouvert.

## Introduction générale

---

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du dopage par le zirconium ( $Zr^{4+}$ ) dans les sites de strontium ( $Sr^{2+}$ ) sur les propriétés structurales et supraconductrices des cuprates

$Bi_2Sr_{1.6-x}Zr_xLa_{0.4}CuO_{6+\delta}$  de la phase Bi2201 du système BSCCO avec ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ).

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

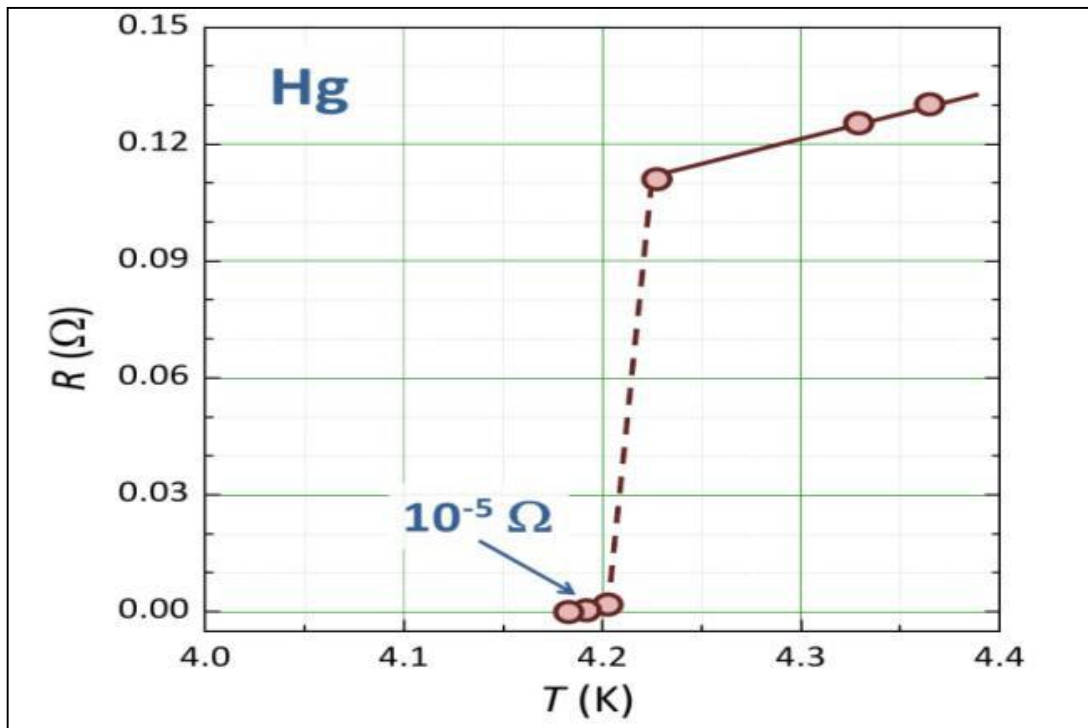
Dans le premier chapitre, nous résumons les différentes propriétés électroniques générales des cuprates avec un bref historique sur la découverte de la supraconductivité et les différentes théories expliquant ce phénomène. Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la structure cristalline des SHTC et les différentes substitutions effectuées sur le site Sr de la phase Bi-2201. Dans le troisième chapitre, nous mentionnons les différentes étapes suivies dans l'élaboration de nos composés  $Bi_2Sr_{1.6-x}Zr_xLa_{0.4}CuO_{6+\delta}$  et nous décrivons les deux techniques de caractérisation utilisées dans l'analyse des composés élaborés. Dans le quatrième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux avec discussions en les comparant bien sûr avec ceux de la littérature. Nos résultats expérimentaux sont résumés dans une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Les propriétés électroniques générales des cuprates**

### I.1. Historique

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



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

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

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

## Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

---

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

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

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

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

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

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

Un nouveau souffle dans la quête de la supraconductivité a également été donné par la découverte en 2008 de supraconducteurs à base de fer par l'équipe de H. Hosono [13]. Ils présentent une  $T_C$  maximale de **64K**. Plus récemment en 2016, des matériaux ultra-légers  $\text{H}_2\text{S}$  sous haute pression (d'environ 50 GP) ont permis d'atteindre une  $T_C$  de l'ordre de **190K** [14].

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

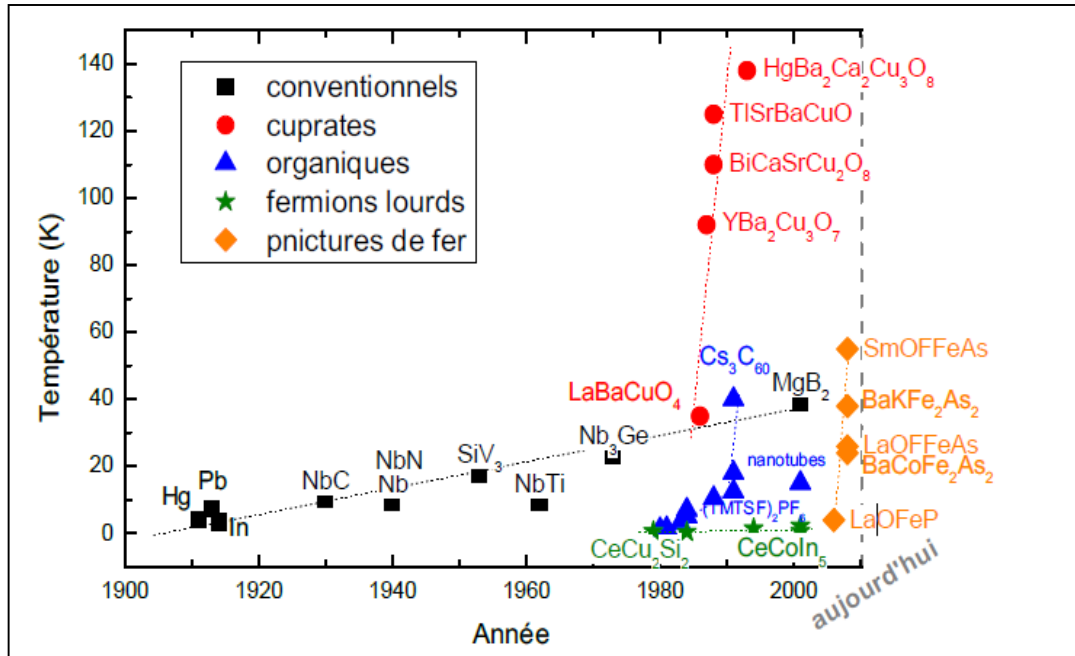


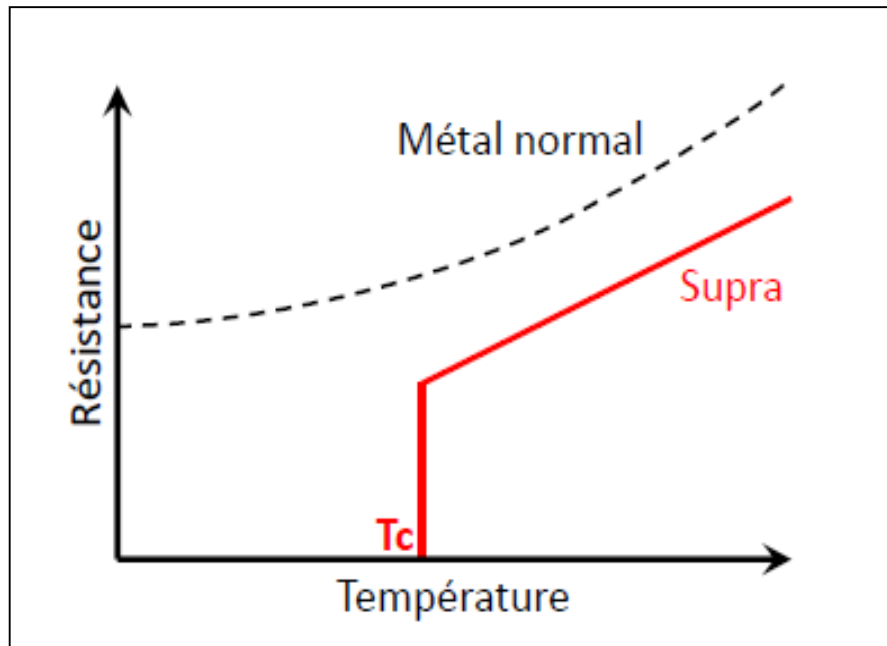
Fig I. 2. Evolution de la T<sub>c</sub> avec la découverte des matériaux supraconducteurs [15].

## I.2. Propriétés fondamentales des supraconducteurs

### I.2.1. Résistance électrique nulle

En l'absence de champ magnétique extérieur, la résistivité électrique d'un matériau supraconducteur chute brutalement à zéro quand il est refroidi à une température plus basse que la température critique T<sub>c</sub>. Cette propriété physique est une caractéristique du matériau supraconducteur, figure I.3.

En appliquant un fort champ magnétique externe, la température critique baisse et le supraconducteur peut perdre cette propriété (résistivité nulle) [16]. La phase supraconductrice est stable en dessous de T<sub>c</sub>. La phase normale au dessus de T<sub>c</sub> possède généralement les propriétés d'un métal ordinaire.



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

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

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



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

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

La largeur de transition  $\Delta T$  est aussi sensible aux imperfections cristallines (impuretés, joint de grains, précipités...). Ainsi le pied de la transition (valeurs proches de  $T_{C, \text{onset}}$ ) s'élargit en présence d'hétérogénéités.

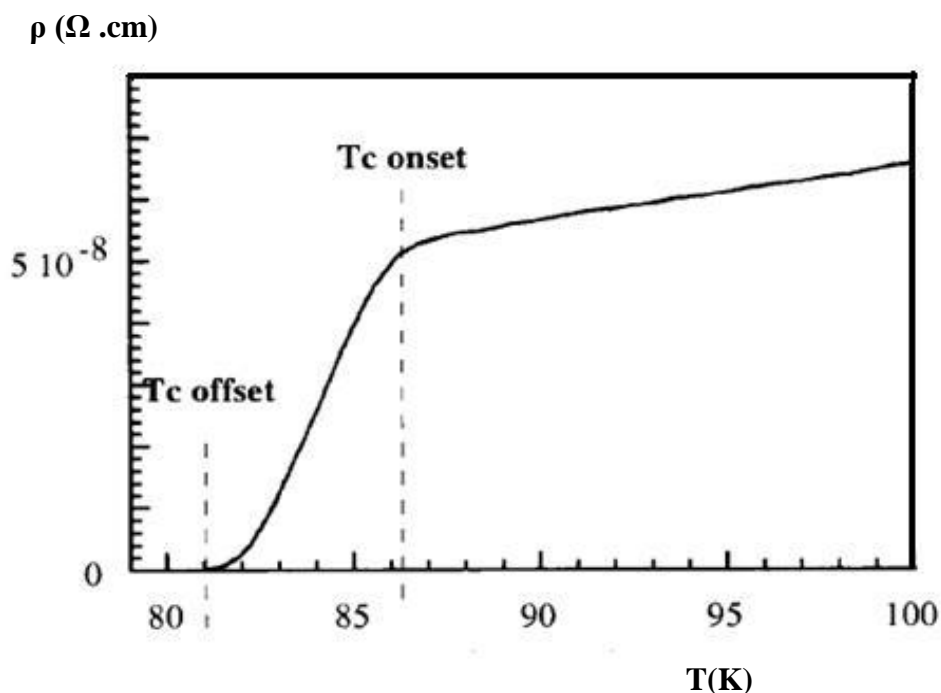
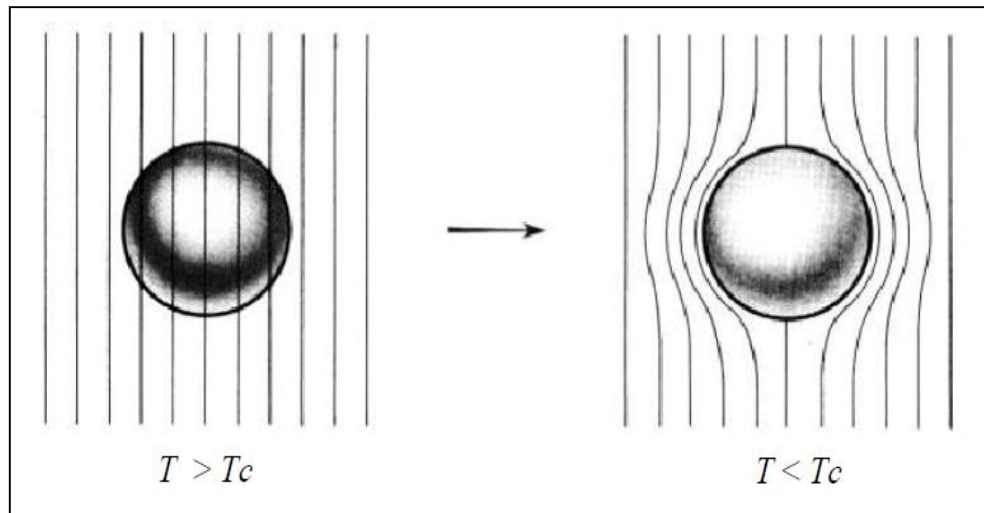


Fig. I.4. Variation de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur [17].

### I.2.2. Effet Meissner ou diamagnétisme parfait

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



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

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

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

Avec :

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

D'où :

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

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

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

$\mu_0$  : est la perméabilité magnétique du vide.

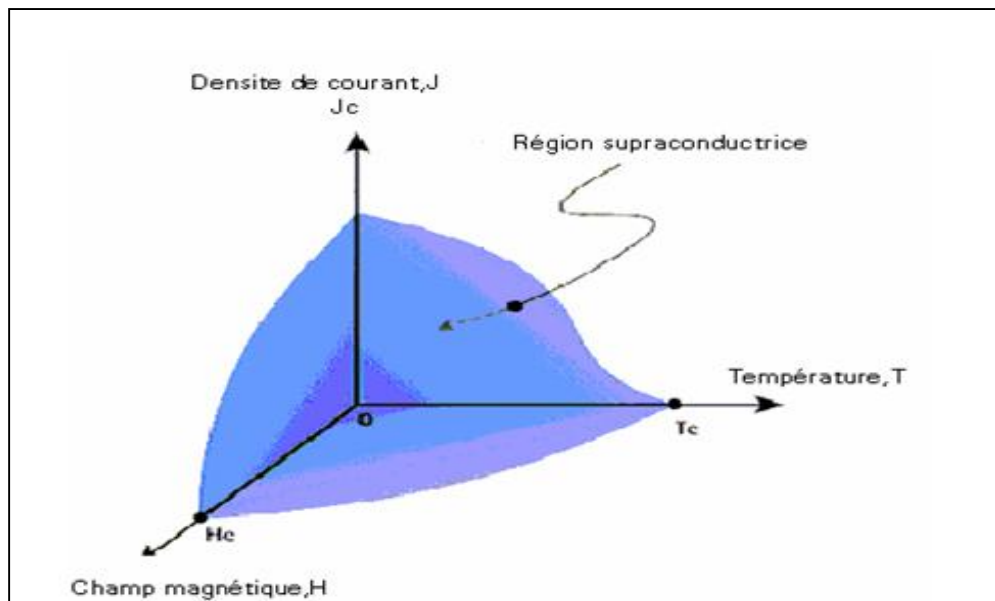
Si l'on place un aimant au-dessus d'un supraconducteur, on observe qu'il est en lévitation comme l'illustre la figure I.6. Les matériaux supraconducteurs se comportent donc comme des diamagnétiques parfaits.



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

### I.3. Paramètres critiques d'un supraconducteur

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



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

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

### I.4. Longueurs caractéristiques

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

#### I.4.1. Profondeur de pénétration

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

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

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

Où :

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

### I.4.2. Longueur de cohérence

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

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

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

### I.5. Propriétés magnétiques

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

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

### I.5.1. Supraconducteurs de type I

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

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

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

### I.5.2. Supraconducteurs de type II

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

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

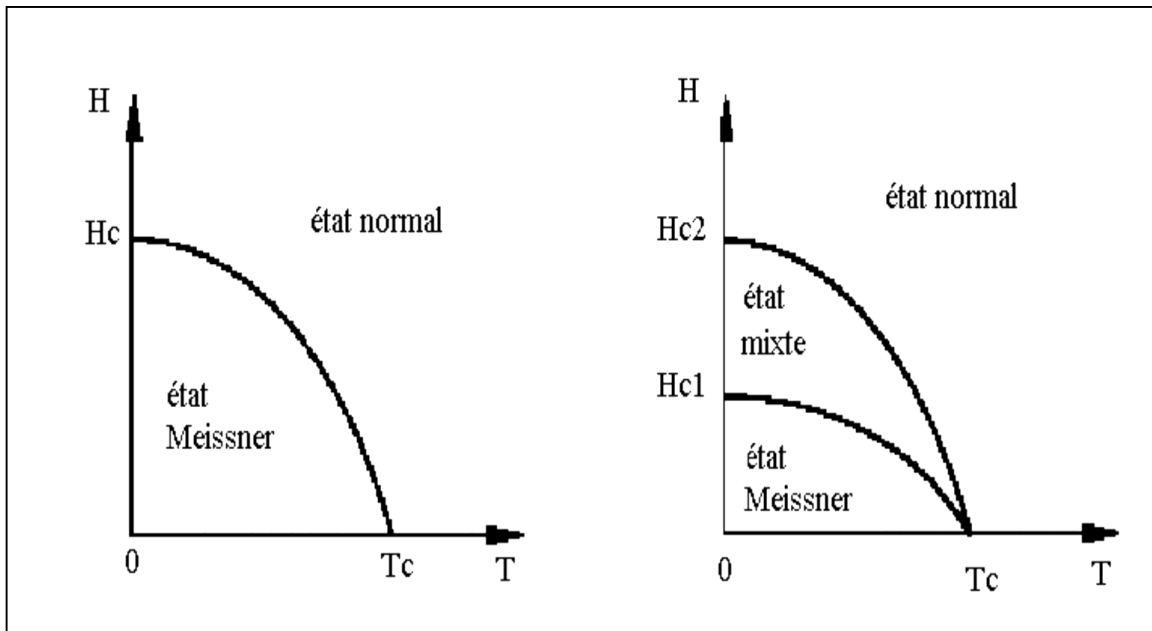
Les supraconducteurs à haute critique (SHTC) possèdent donc deux champs critiques :  $H_{C1}$  et  $H_{C2}$ . En dessous de  $H_{C1}$  le flux magnétique est expulsé (effet Meissner) et le supraconducteur est un diamagnétique parfait. Pour des valeurs de champ appliqué comprises entre  $H_{C1}$  et 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

## Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

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

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

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



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

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

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

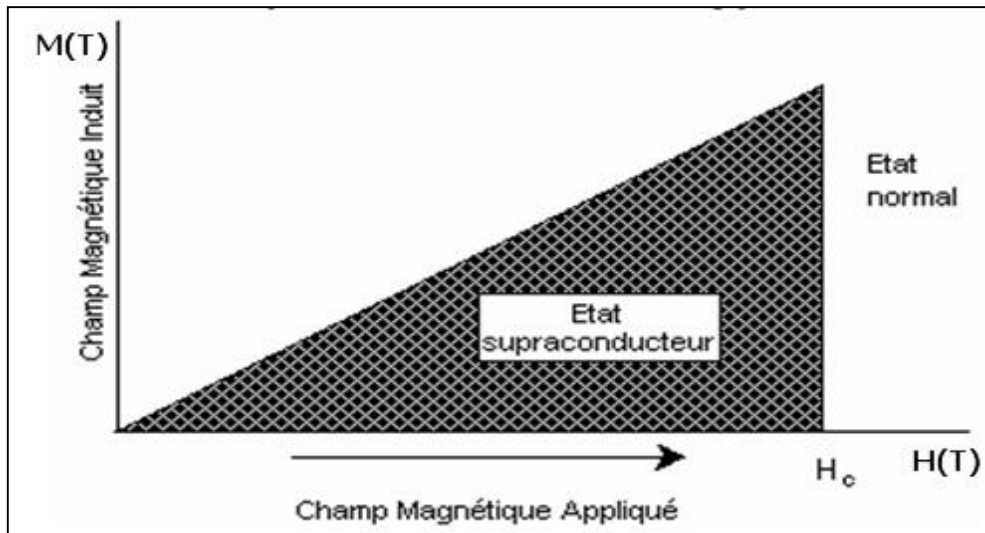


Fig. I.9. Aimantation des supraconducteurs de type I en fonction du champ magnétique appliqué [22].

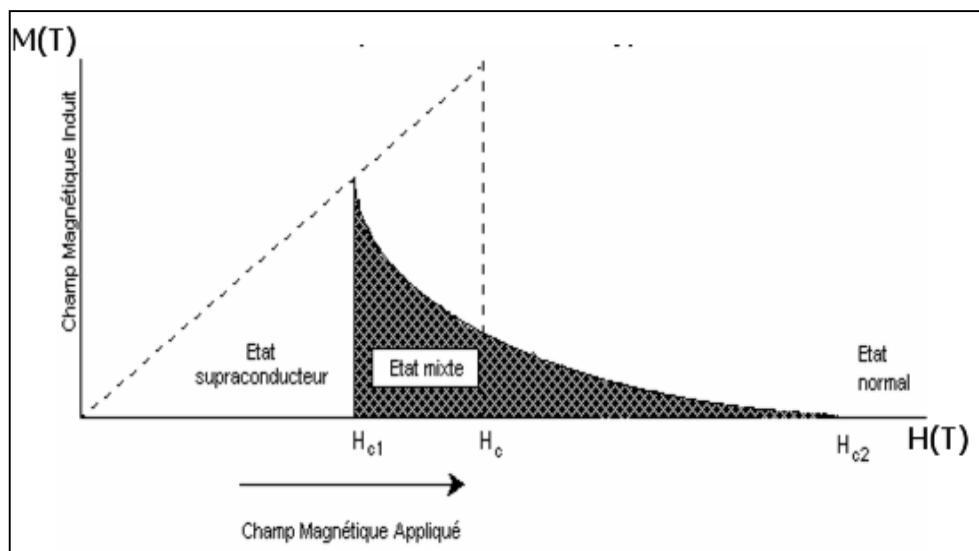


Fig. I.10. Aimantation des supraconducteurs de type II en fonction du champ magnétique appliqué [22].

### I.6. Théories de la supraconductivité

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



### I.6.1. Théorie des frères London

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

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

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

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

Avec :

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

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

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

### I.6.2. La théorie d'Abrikosov

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

## Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

---

au champ magnétique appliqué. Chacun de ces tubes, appelés vortex, porte un quantum de flux magnétique  $\Phi_0$  [21]. Cette unité de flux est appelée *fluxoïde* ou *fluxon*.

$$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{|e|} = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ Tesla.m}^2 \quad (\text{I. 10})$$

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

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

Où  $\Phi_0$  est le Quantum de flux (en Weber,  $1 \text{ Tesla.m}^2 = 10^{-10} \text{ Weber}$ ).

B: est l'induction magnétique (en Weber /m<sup>2</sup>).

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

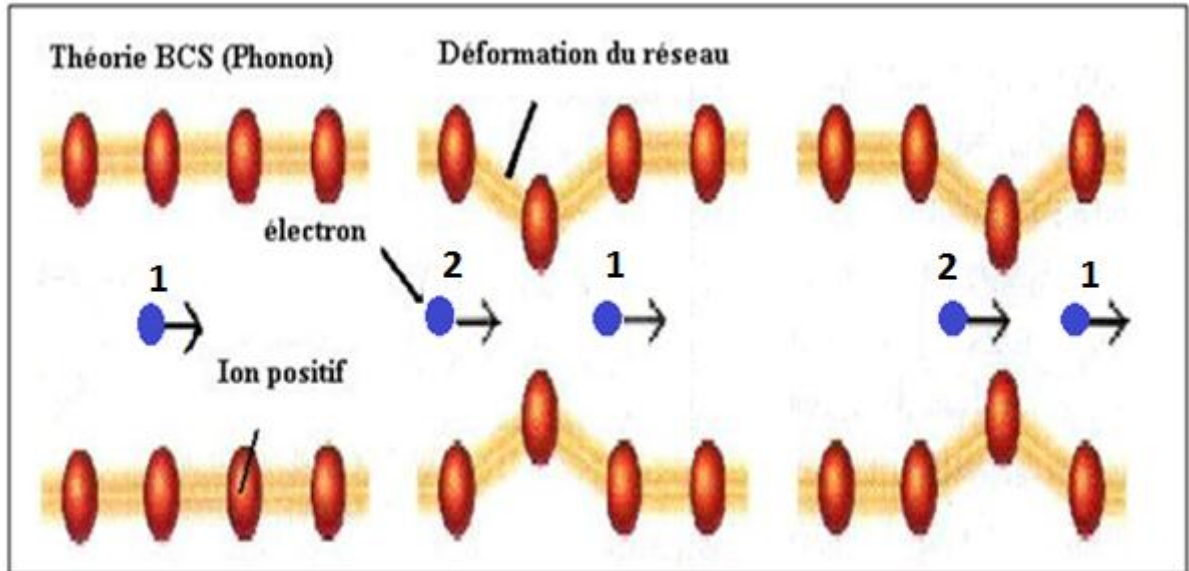
La théorie BCS décrit la supraconductivité comme un phénomène quantique basée sur le couplage d'électrons. En effet, dans certains métaux, les électrons se déplacent deux à deux, c'est ce que l'on appelle les "paires de Cooper" [23].

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

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

## Chapitre I : Les propriétés électroniques générales des cuprates

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



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

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

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

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

# **Chapitre II**

## **Les supraconducteurs à haute température critique SHTC**

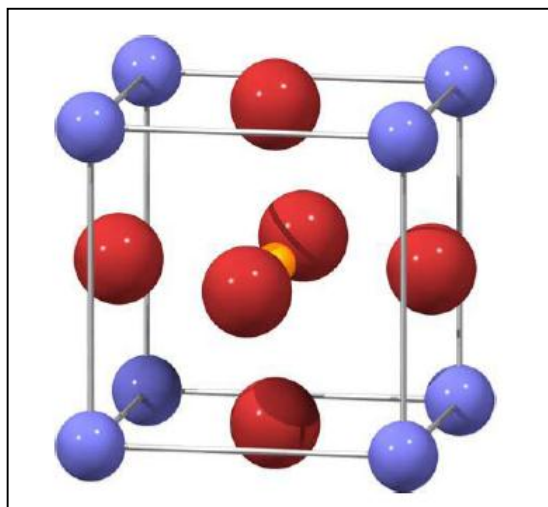
### II.1. Introduction.

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

Les cuprates contiennent dans leurs structures un ou plusieurs plans à base de cellules CuO<sub>2</sub> qui fournissent les porteurs de charge supraconducteurs. Entre ces plans (nommés plans ab) s'intercalent d'autres plans à base de cations. La structure comporte principalement deux types de cations dont le couple détermine les propriétés du composé. Les plus étudiés et les premiers découverts sont à base des couples (Y, Ba), (La, Sr) et (Bi, Sr) [25].

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

La diffraction des neutrons et des rayons X a montré que la structure des SHTC est dérivée de la structure pérovskite cubique ABO<sub>3</sub> (figure II.1). La séquence d'empilement est AO-BO<sub>2</sub>-AO. La maille primitive de la pérovskite est constituée d'un octaèdre d'oxygène (BO<sub>6</sub>) inclus dans un cube dont les sommets sont occupés par l'atome A (souvent un élément alcalino-terreux) et le centre par l'atome B (un métal de transition de valence plus élevée) [26].



**Fig. II.1.** Maille élémentaire de la structure pérovskite du cristal CaTiO<sub>3</sub>-structure cubique

(• Ti, • O et • Ca) [26].

## Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

L'essentiel de la physique se passe dans les plans  $\text{CuO}_2$ , mais des paramètres comme la nature des cations des plans réservoirs [27] ainsi que le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille ont une influence sur la température critique. Les composés sont ainsi classés en famille suivant le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  :

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

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

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

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

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

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

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

- **$n = 1$**  : la phase correspondante est  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  nommée Bi-2201. Elle possède une température critique variant de 12K à 20K avec :  $a=5.36 \text{ \AA}$ ,  $b=5.37 \text{ \AA}$  et  $c=24.62 \text{ \AA}$ , elle est formée par un ordre d'empilement de  $\text{BiSrO}_2\text{-CuO}_2\text{-BiSrO}_2$  avec une simple couche pérovskite formée d'octaèdres  $\text{CuO}_6$ . Les paramètres de maille peuvent varier légèrement selon les substitutions cationiques et la teneur en oxygène [30].

- **$n = 2$**  : la phase correspondante est  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , nommée Bi-2212 avec  $T_c = 80 - 90\text{K}$ , elle est formée par un ordre d'empilement de  $\text{BiSrO}_2\text{-Ca(CuO}_2)_2\text{-BiSrO}_2$  avec des paramètres de maille élémentaire :  $a=5.395 \text{ \AA}$ ,  $b=5.39 \text{ \AA}$ ,  $c=30.65 \text{ \AA}$ . Cette structure comporte des feuillets de pyramides  $\text{CuO}_5$  séparés par un plan de calcium. Les paramètres de maille peuvent varier légèrement selon les substitutions cationiques et la teneur en oxygène [31].

- **$n = 3$**  : la phase correspondante est  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , nommée Bi-2223 avec  $T_c = 110\text{K}$ , Elle est formée par un ordre d'empilement de  $\text{BiSrO}_2\text{-Ca}_2(\text{CuO}_2)_3\text{-BiSrO}_2$ . Les paramètres de la maille élémentaire de la phase Bi2223 sont :  $a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 37 \text{ \AA}$ . La structure contient un plan carré  $\text{CuO}_4$  encadré par deux plans de calcium et deux couches de pyramides  $\text{CuO}_5$ .

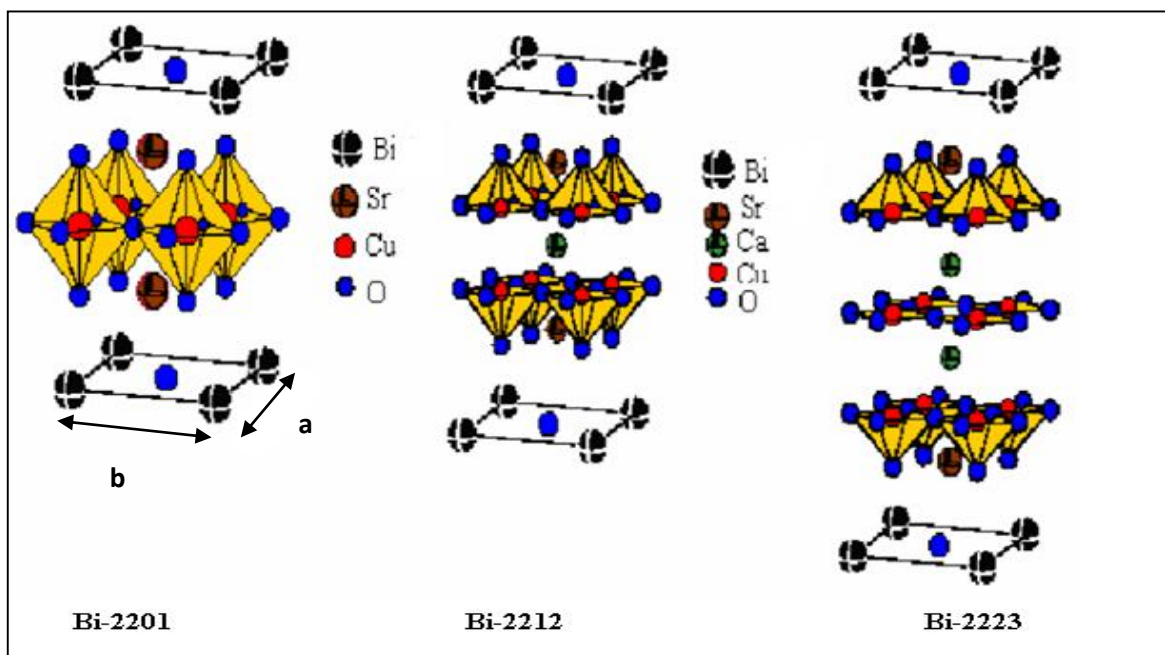
Dans les deux dernières phases (Bi2212) et (Bi2223), Les plans de calcium s'intercalent entre deux plans  $\text{CuO}_2$ . La structure lamellaire implique une forte anisotropie des propriétés électroniques [32]. Le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  a une corrélation directe avec les propriétés supraconductrices. De manière générale, la température critique  $T_c$  augmente lorsque le nombre  $n$  de couches  $\text{CuO}_2$  augmente [33]. On résume dans le tableau II.2 [34] les paramètres de mailles et la  $T_c$  des trois phases de la famille BSCCO.

## Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

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

| Phase         | a (Å) | b (Å) | c (Å) | T <sub>C</sub> max(K) |
|---------------|-------|-------|-------|-----------------------|
| <b>Bi2201</b> | 5.362 | 5.374 | 24.6  | 12-20                 |
| <b>Bi2212</b> | 5.414 | 5.418 | 30.7  | 80-90                 |
| <b>Bi2223</b> | 5.414 | 5.418 | 37.1  | 110                   |

**Tableau II.2.** Paramètres de mailles et T<sub>C</sub> des trois phases de la famille BSCCO [34].



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





### II. 4. Champ magnétique critique dans les SHTC

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

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

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

#### II.5.1. Effet du dopage en trous

Pour que le composé puisse devenir conducteur, il faut le « doper ». Le dopage est donc l'opération qui modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Il existe deux façons pour doper le composé ;

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

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

2- Améliorer la formation de la phase désirée ;

3- Créer des centres de piégeage des vortex.

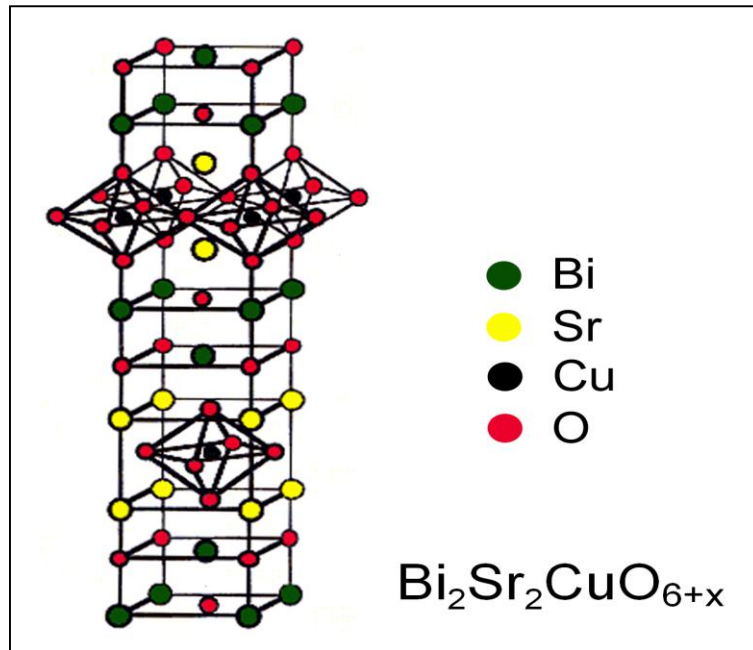
La substitution et le dopage dans les cuprates à base de bismuth par des éléments de terres rares influent sur les propriétés microstructurales et physiques de ces composés ainsi que sur leur température critique. La substitution peut se réaliser sur les sites des atomes de Bi et Sr de la phase Bi2201.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

### II.5.2. Le composé Bi-2201 sur dopé

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

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

Malheureusement, sa température critique de transition de la supraconductivité  $T_C$  est basse (12-20 K) à cause de la présence d'un excès d'oxygène dans les plans BiO ce qui limite son application et développement [36,37]. La teneur en oxygène ( $6+\delta$ ) est intrinsèquement liée au nombre de porteurs par plans  $\text{CuO}_2$ . Des travaux énormes ont été consacrés pour augmenter la  $T_C$  de la phase Bi-2201.



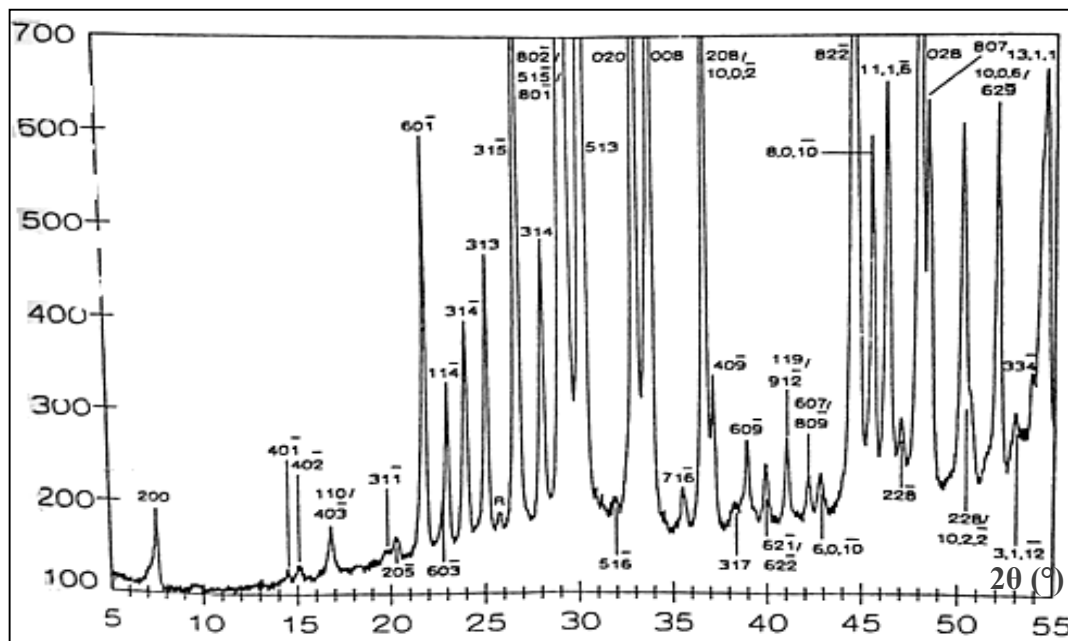
**Fig.II.3.** Structure cristallographique du cuprate Bi-2201.

La phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , nommée phase A, a été observée pour la première fois par Raveau et al [36]. Elle est d'une symétrie monoclinique avec  $a = 24.451 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.425 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,954 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.41^\circ$  et un groupe d'espace  $C2/m$  ou  $Cm$ . Les conditions optimales pour préparer cette phase monoclinique est de démarrer par un chauffage jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  des oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  avec des fractions molaires 1 :1 pendant 24h. L'oxyde  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  se prépare par la réaction de  $2\text{SrCO}_3$  et  $\text{CuO}$  sous une température comprise entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  pendant 24h [37]. La phase A se compose d'un empilement des plans Cu-O et elle est très stable lorsque le composé est élaboré à l'air, mais elle peut être disparue lorsque le composé subit un traitement sous oxygène à des pressions très élevées ou moyennes.

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

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

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



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

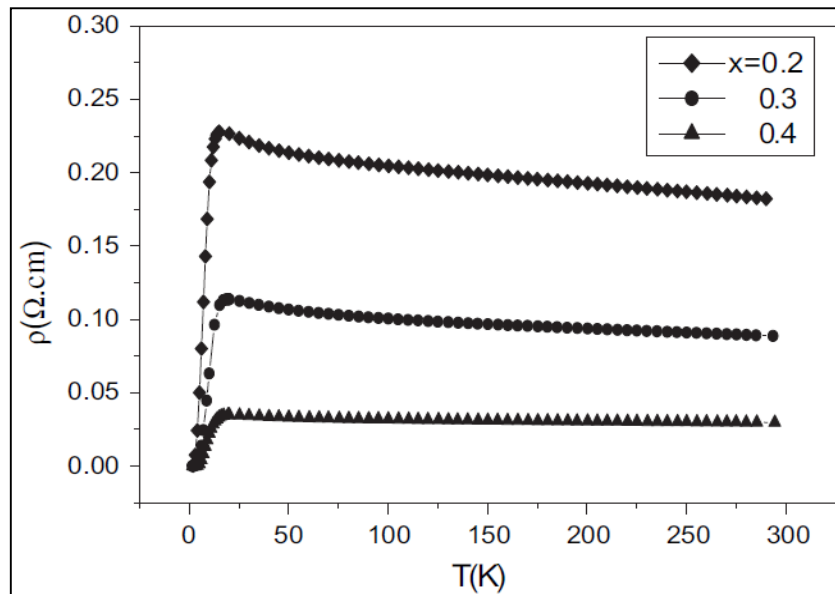
### II.5.3. Effet des substitutions cationiques dans le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

#### II.5.3.1. Substitution dans le site Sr

##### II.5.3.1.1. Substitution de Sr par Eu

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

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



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

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

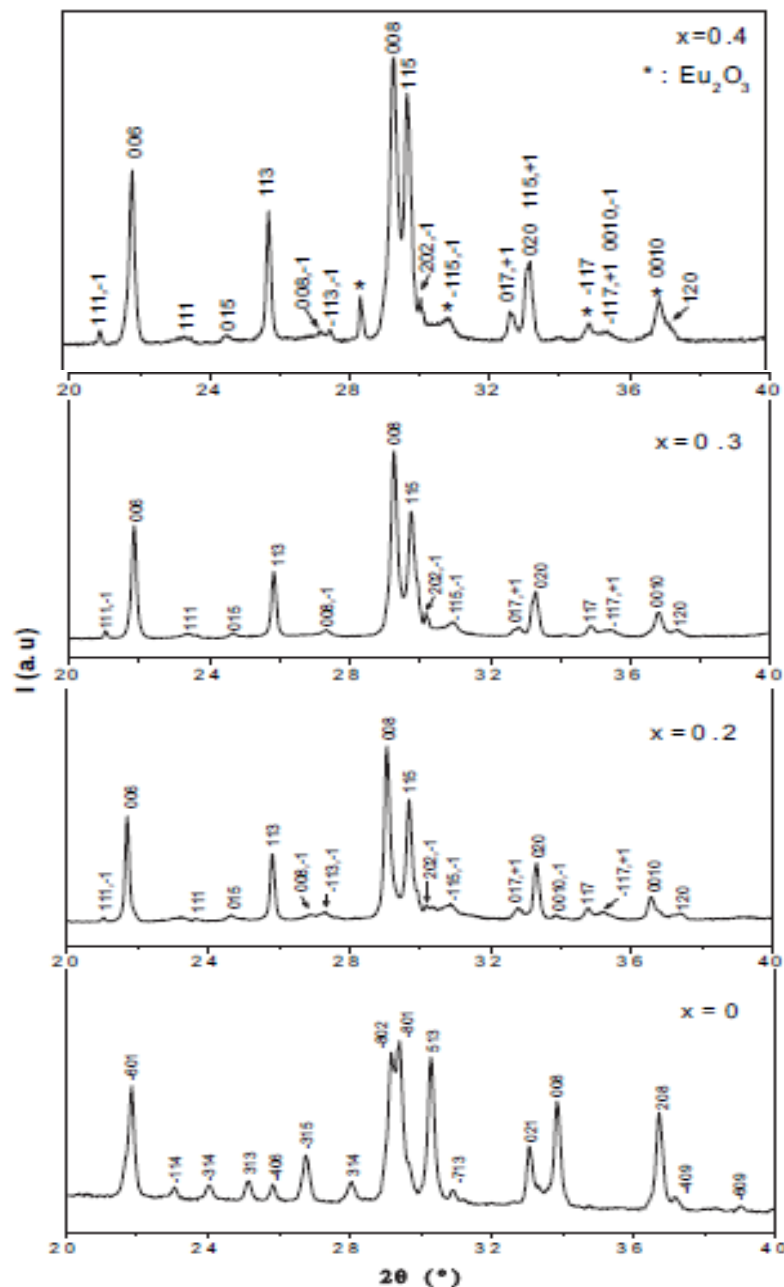


Fig. II.6. Diagrammes de DRX des échantillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CuO}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) [38].

### II.5.3.1.2. Substitutions de Sr par Bi

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

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

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

### II.5.3.1.3. Substitutions de Sr par La

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

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

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

Les substitutions hétérovalentes de  $\text{Sr}^{2+}$  par  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{La}^{3+}$  réduisent le nombre d'oxydation de cuivre, et les plans  $\text{CuO}_2$  prendront un arrangement structural moins déformé qui convient à l'existence de la supraconductivité.

### II.5.3.1.4. Substitution de Sr par Ca

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

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

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

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

- La modulation de structure selon l'axe b : le plan  $\text{CuO}_2$  n'est plus plat [46].
- Le dopage isovalent de l'élément  $\text{Ca}^{2+}$  : ce dopage doit supprimer le désordre du potentiel aux sites cristallographiques de Sr.

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

Les SHTC à base de bismuth présentent une structure modulée. L'origine de cette modulation est attribuée à une déformation (*mismatch*) de la maille élémentaire entre les plans BiO et  $\text{CuO}_2$ . Sa périodicité est intimement liée au dopage par l'oxygène. Une étude détaillée de ce phénomène dans les trois phases à base de Bi, a été présentée par Gao [47].

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

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

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

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

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



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

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

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

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

#### VRH de Mott

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

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

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

## Chapitre II : Les supraconducteurs à haute température critique SHTC

$E_a$  est dite énergie d'activation, elle représente l'énergie moyenne dont un trou a besoin pour se déplacer jusqu'au site voisin, et  $\rho_0$  une constante dépendant de la nature du matériau (nommée résistivité résiduelle).

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

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

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

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

Avec :

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

$N(E_F)$  : est la densité des états au niveau de Fermi,  $N(E_F) \in [0.18, 0.43]$  état/eV/Å<sup>2</sup> par plan de CuO<sub>2</sub> pour ce modèle [46].

$a_H$  : la longueur de localisation des porteurs de charge.

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

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

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

Avec:

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

et

$N(E_F) \in [2.25, 5.62] \times 10^{-2} \text{état/eV/A}^2$  par plan de  $\text{CuO}_2$  pour ce modèle [46].

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

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

.

# **Chapitre III**

## **Synthèse des échantillons et méthodes de caractérisation**

**III.1. Introduction**

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

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

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

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

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

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

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

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

### **III.3.Élaboration des échantillons**

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

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

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

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

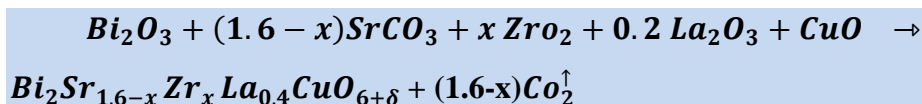
#### III.3.1.1. Préparation des mélanges

La première étape du cycle d'élaboration des échantillons supraconducteurs, consiste à peser les produits de départ suivants :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  comme source du Zirconium avec une pureté de 0.99 avant être mélangés dans les mêmes conditions pour obtenir les stœchiométries des différentes compositions. La pesée des produits de départ a été effectuée dans le laboratoire LEM de l'université de Jijel à l'aide d'une balance électronique à verre de montre avec une précision de  $10^{-4}$  g (figure III.1).



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

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



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

#### III.3.1.2. Mélange et broyage

Dans cette opération, les divers constituants :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$  sont mélangés. Le mélange obtenu est ensuite broyé manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène (figure III.2). Le broyage manuel semble plus pratique mais

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

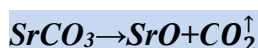


**Fig. III.2.** Mortier et pilon en agate utilisés dans le broyage manuel.

### III.3.1.3. Calcination

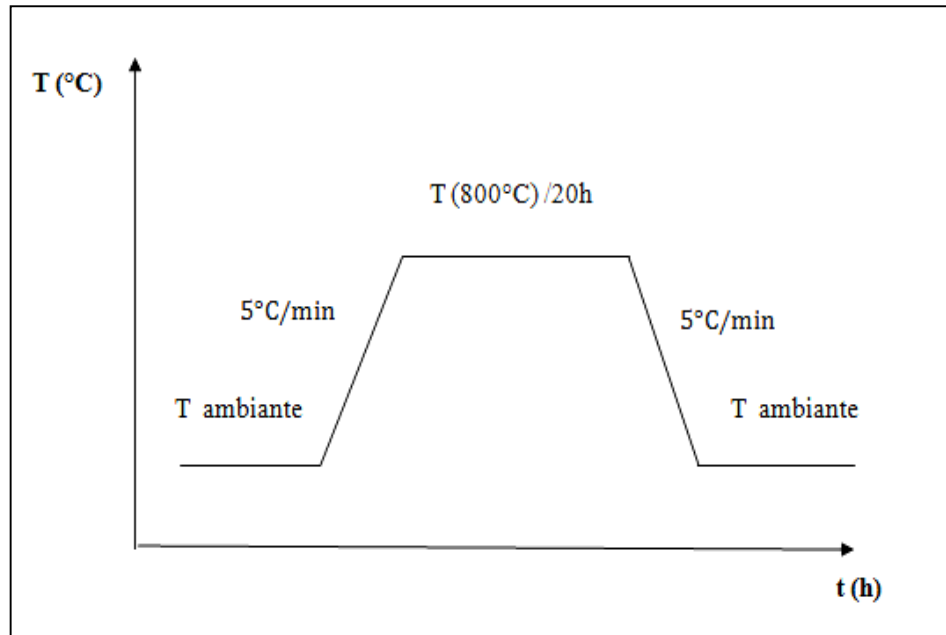
La calcination est la troisième étape d'élaboration, elle consiste à chauffer l'échantillon (la poudre obtenue après broyage) sous air ou dans une certaine atmosphère à haute température sans arriver à l'état de fusion [55]. Le but principal de l'opération est celui de décomposer les carbonates en éliminant le  $\text{CO}_2$  et pour cela, la poudre est non compactée pour faciliter le dégagement du  $\text{CO}_2$ . Sur la figure III.3, nous présentons le cycle thermique utilisé pour la calcination de nos échantillons à  $800^\circ\text{C}$  pendant 20 heures dans des creusets en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

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



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

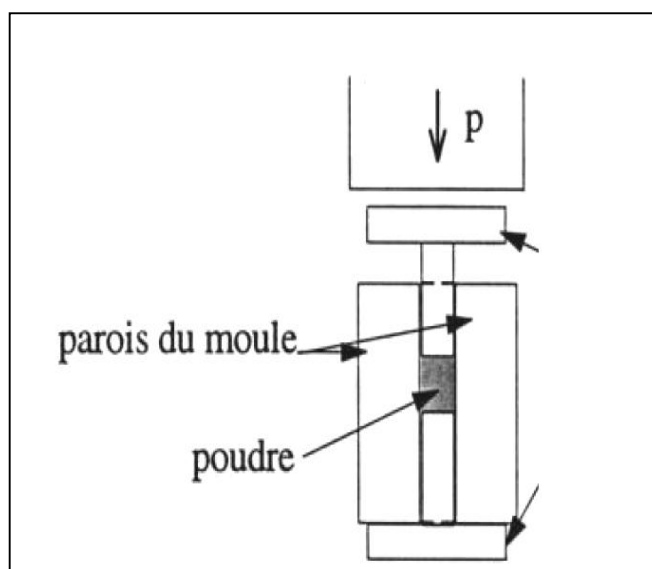




**Fig.III.3.** Programme thermique du cycle de calcination des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ).

#### III.3.1.4. La mise en forme

Avant d'aller au frittage, les poudres broyées sont comprimées avec une presse hydrostatique dans un moule cylindrique fabriqué d'une matière inoxydable pour obtenir des pastilles cylindriques de 13-14 mm de diamètre et de 1 à 3 mm d'épaisseur (figure III.4). La pression utilisée est de 3 tonnes/cm<sup>2</sup>. Il faut noter dans cette étape que le nettoyage du moule avec après le pastillage de chaque échantillon est nécessaire pour éviter la contamination. Le but de cette opération est de rapprocher les grains des différentes phases pour diminuer la distance de diffusion des différentes espèces chimiques. Cela permet ainsi une augmentation de la fraction de la phase désirée. Quand il s'agit d'un frittage, l'opération favorise aussi une augmentation de la taille des grains en diminuant la porosité.



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

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



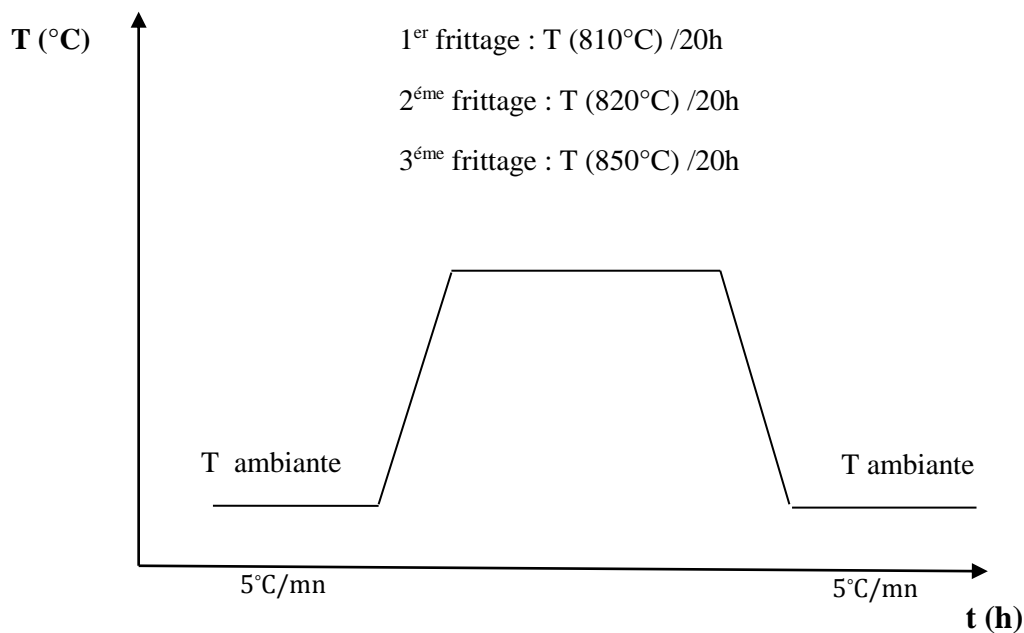
**Fig.III.5 .**Presse hydrostatique utilisée pour pastiller les composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ) (Laboratoire LEM – Université de Jijel).

## III.3.1.5. Frittage :

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

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

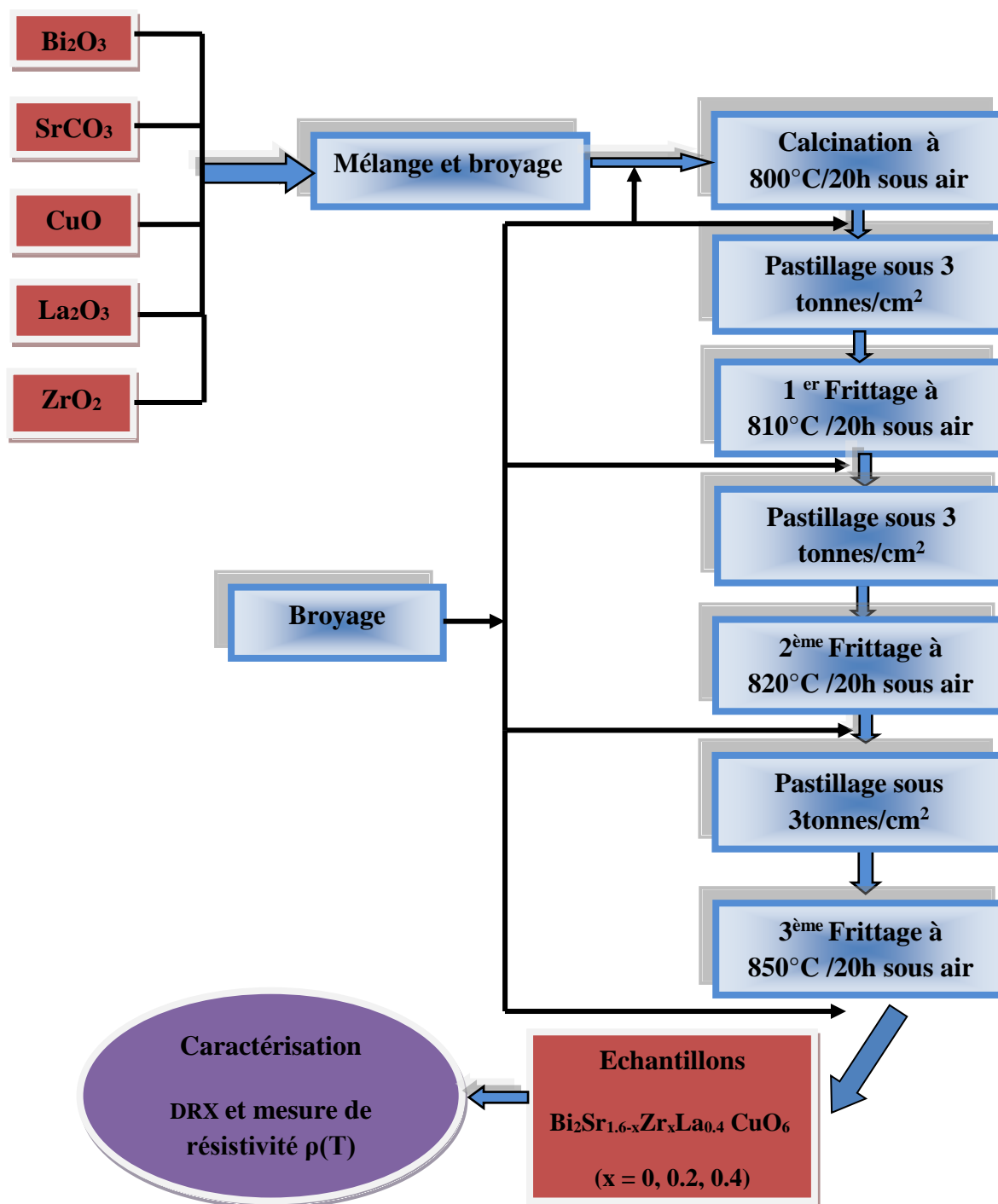
Le frittage de nos échantillons a été effectué en phase solide dans les mêmes conditions dans un creuset en alumine sous air. 3 températures de frittage ont été choisies avec des temps de maintien égaux: 810 °C/ 20 h , 820 °C/ 20 h , 850 °C / 20 h . Le cycle thermique utilisé pour le frittage de nos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



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

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

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



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

**III. 4. Techniques de caractérisation**

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

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

**III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

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

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

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

**III.4.1.1. Loi de Bragg**

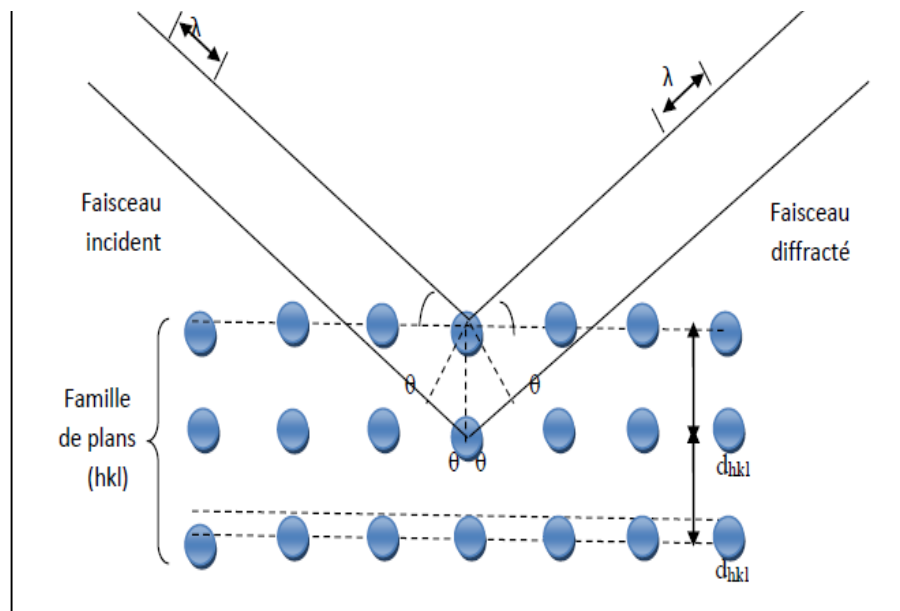
La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par W. H. Bragg et W. L. Bragg vers 1915 [59].

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

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

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

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



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

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

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

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

#### III.4.1.2. Diffractomètre DRX

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

- Anticathode en cuivre utilisant les radiations **K $\alpha_1$**  ( $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ ) et **K $\alpha_2$**  ( $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ) séparée au moyen d'un monochromateur arrière en graphite courbé.
- Fente de divergence et anti diffusion programmable.
- Diffractogrammes des échantillons enregistrés sur un domaine angulaire de : **3 - 80° (2 $\theta$ )** par un pas de **0.02°** avec un temps de comptage de **5 s** par pas.
- Goniomètre vertical **0-20** en géométrie **Bragg Brentano**. Détecteur à scintillation.



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

#### III.4.2. Mesure de la résistivité électrique

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

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



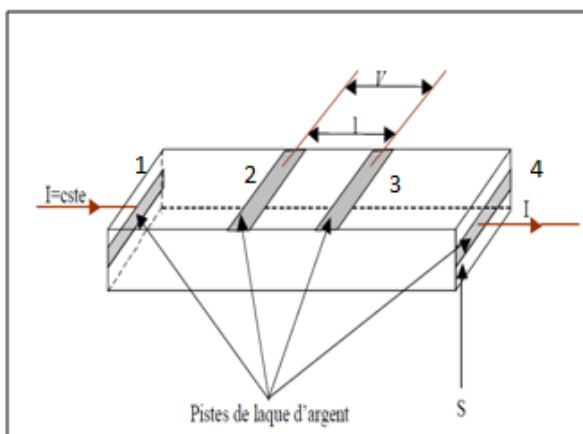
- Découpe des échantillons sous forme de parallélépipèdes ;
- Préparation de quatre pistes par un léger décapage mécanique de la surface, deux aux extrémités (1,4) pour l'injection de courant et deux sur la surface (2,3) pour la mesure de la tension, (Figure. III.10) ;
- Dépôt de laque d'argent sur les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

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

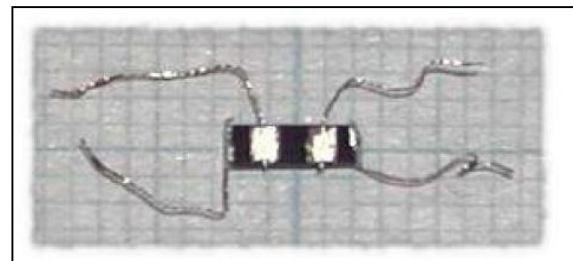
$$\rho = R_{\text{éch}} \times \frac{S}{l} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (\text{III.1})$$

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

Où **I** (mA) est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section **S** (cm<sup>2</sup>), **V** (mV) est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de **l** (cm) (Figure. III.10).



Réalisation pratique



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

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



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

**Chapitre IV**

**Résultats expérimentaux et**

**Discussions**

### IV.1. Introduction

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

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

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

### IV.2. Etude structurale

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

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

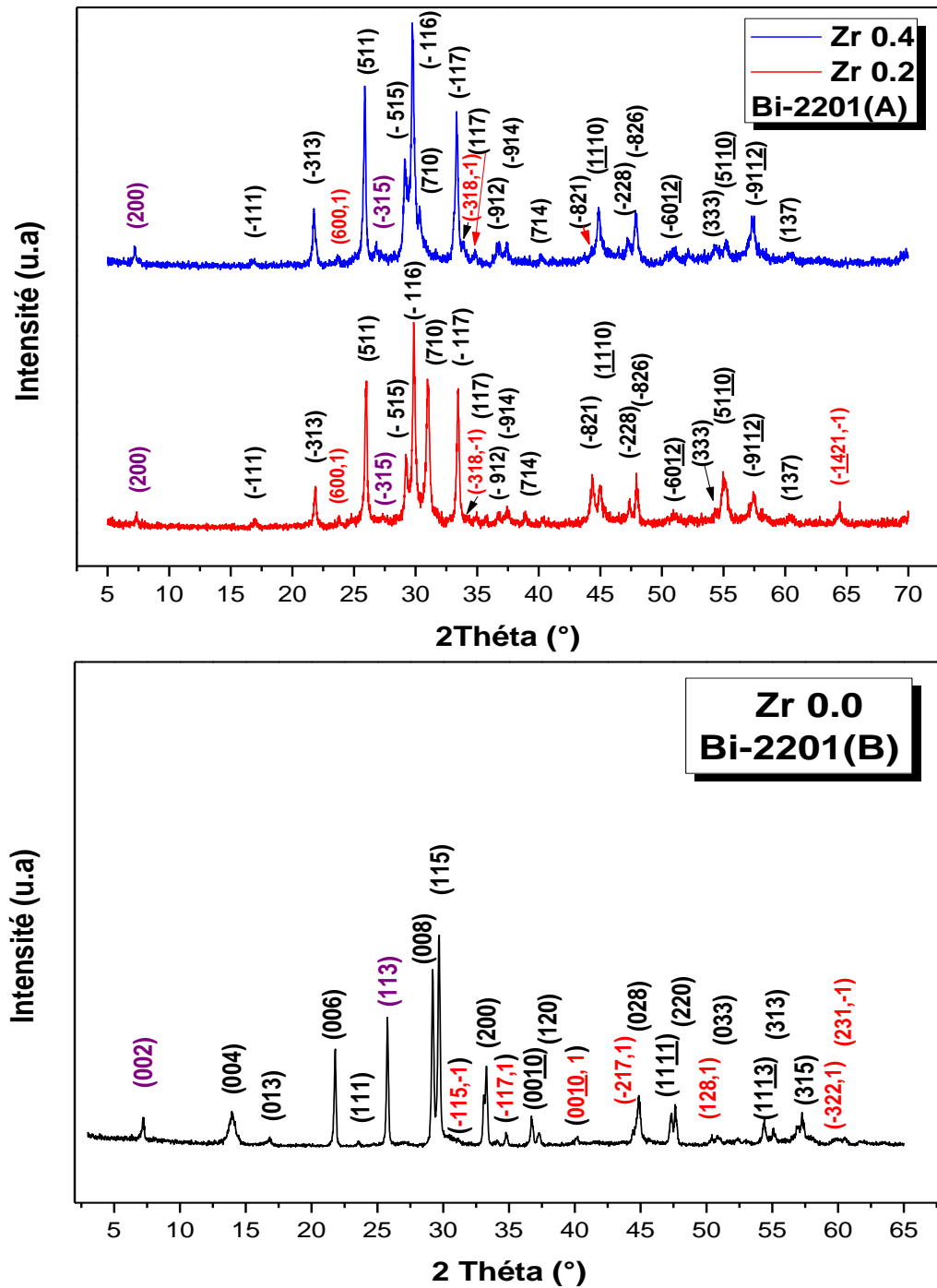
Cette figure montre que, les raies de diffraction de diffractogrammes de DRX de l'échantillon non dopé ou parent nommé Zr00 sont référées à la phase supraconductrice Bi-2201 connue par la **phase B** ou **phase Raveau**[36], cela est confirmé par la présence des pics principaux caractéristiques de cette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

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

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

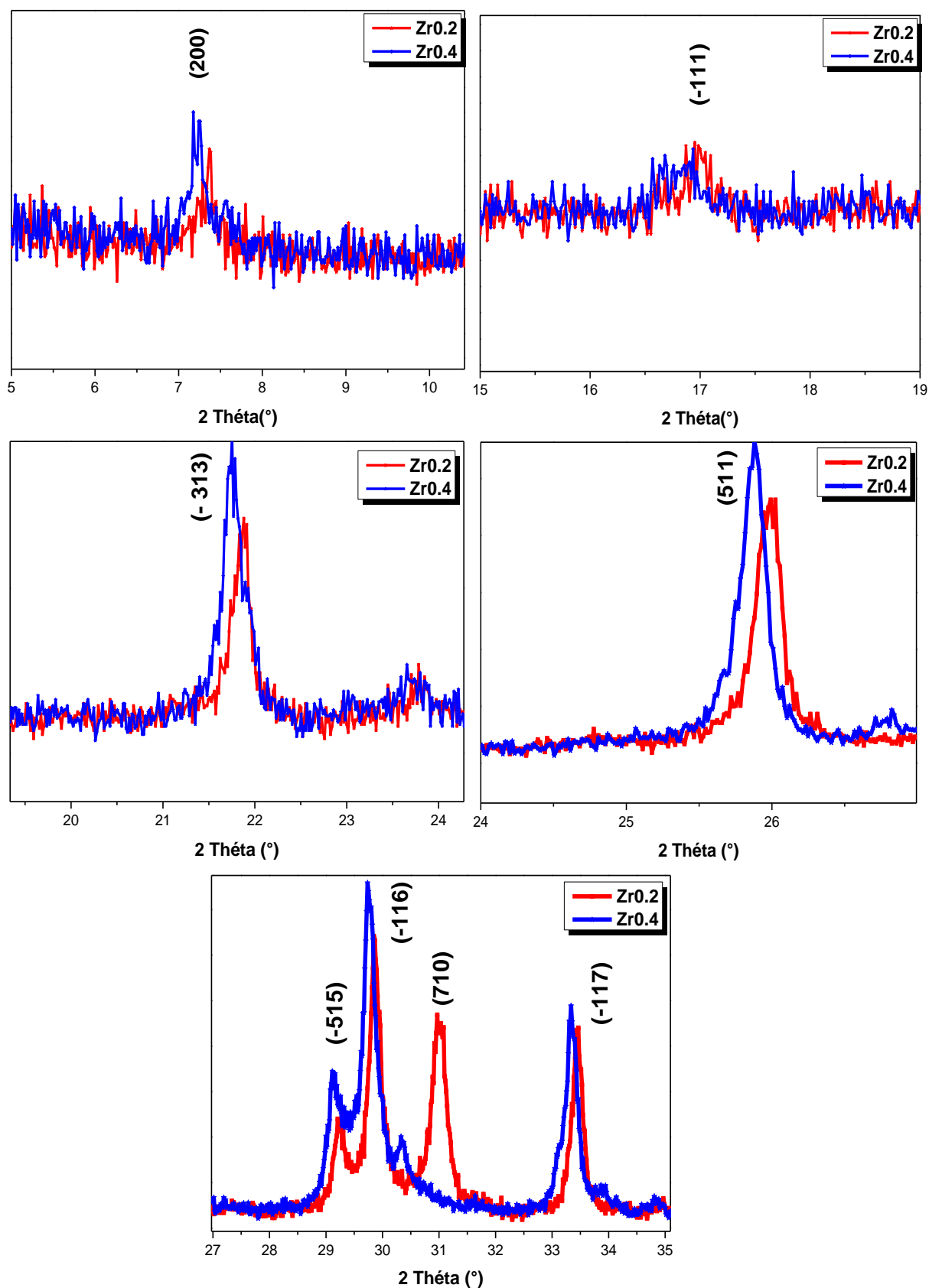
Comme nous avons dit précédemment dans le deuxième chapitre du manuscrit, il est très facile de distinguer les deux phases A et B de Bi-2201 à partir des diffractogrammes de DRX de celles –ci. La phase B a deux pics indexables à  $2\theta \approx 7.1-7.2^\circ$  et à  $2\theta \approx 25.75^\circ - 25.79^\circ$ , représentés par les raies (002) et (113), respectivement. Cependant la phase A n'a pas de réflexions à ces positions mais elle a un pic à  $2\theta \approx 7.5^\circ$  représenté par la raie (200) et un deuxième pic à  $2\theta \approx 26.75^\circ - 26.76^\circ$  représenté par la raie (-315). Dans notre cas, le pic (200) est détecté à la position angulaire  $2\theta = 7.4^\circ$  et le pic (-315) est observé à la position angulaire  $2\theta = 26.77^\circ$  sur le diagramme de DRX des deux échantillons dopés au zirconium Zr0.2 et Zr0.4.

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



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

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



**Figure IV.2 :** Superposition des raies : (200), (-111), (-313), (511), (-515), (-116), (710) et (-117) des échantillons dopés Zr<sub>0.2</sub> et Zr<sub>0.4</sub> pour mettre en évidence leurs déplacements relatifs.

L'introduction du zirconium dans ces échantillons se traduit alors :

- d'une part, par une augmentation de l'intensité des pics principaux (200), (-111), (-313), (511), (-515), (-116) et (-117) de la phase Bi-2201(A) tandis que celle du pic (710) a noté une diminution remarquable ;
- d'autre part, par un déplacement de ces pics en position angulaire à gauche des diffractogrammes (vers les valeurs basses de  $2\theta$ ).

Le déplacement des pics à gauche des diffractogrammes de DRX de l'échantillon dopé Zr0.4, montre que la position angulaire de ces pics diminue et traduit donc, suivant la loi de Bragg, la possibilité d'une diminution de la distance interréticulaire «  $d_{hkl}$  » suivant le plan considéré. Cela signifie que le paramètre  $c$  de la maille élémentaire augmente en fonction du dopage (dilatation de la maille élémentaire suivant l'axe cristallographique  $c$ ).

Le tableau (IV.1), résume les déplacements des pics principaux des échantillons dopés Zr0.2 et Zr0.4 en position angulaire  $2\theta$ .

| <b>Position du pic<br/><math>2\theta(^{\circ})</math></b>              | <b>(200)</b> | <b>(-111)</b> | <b>(-313)</b> | <b>(511)</b> | <b>(-515)</b> | <b>(-116)</b> | <b>(710)</b> | <b>(-117)</b> |
|--|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| <b>Zr0.2</b>   | 7.3960       | 17.0119       | 21.8376       | 26.0128      | 29.2803       | 29.8876       | 30.9265      | 33.4193       |
| <b>Zr0.4</b>   | 7.3932       | 17.0071       | 21.8312       | 26.0050      | 29.2715       | 29.8816       | 30.9156      | 33.4151       |
| <b>Déplacement<br/>angulaire <math>\Delta 2\theta(^{\circ})</math></b> | 0.0028       | 0.0048        | 0.0064        | 0.0078       | 0.0088        | 0.0060        | 0.0109       | 0.0042        |

**Tableau IV.1 :** Déplacement en position angulaire  $\Delta 2\theta$  des pics :(200), (-111), (-313), (511), (-515), (-116), (710) et (-117) en fonction du dopage.

L'affinement des diagrammes de DRX des trois échantillons Zr00, Zr0.2 et Zr0.4 a été effectué à l'aide du logiciel Jana 2006 (édition 2016) [61] pour les indexer et pour définir les valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Cet affinement est basé sur la méthode dite de Rietveld.



Nous tirons l'attention que l'affinement n'est pas une simulation de détermination de la structure, mais c'est un rapprochement plus fin à une structure que l'on a déjà une idée sur ses paramètres de maille et son groupe d'espace et que l'on peut les utiliser comme des valeurs initiales au début de l'opération. Le but donc est de les affiner.

Avant de passer le diffractogramme à l'affinement, plusieurs étapes ont été effectuées :

- Conversion des mesures données par le diffractomètre enregistré dans des fichiers de format (\*.txt) à des fichiers de format (\*.dat) à l'aide du Microsoft **Excel** ;
- En utilisant le logiciel de conversion **ConveX**, ces derniers ont été convertis à des fichiers de format (\*.sd) Afin de pouvoir les ouvrir par un logiciel spécialisé **X'pertHighScore** utilisé pour lisser les diffractogrammes (suppression du bruit de fond). Les résultats obtenus sont enregistrés dans des fichiers au format (\*.xrdml) ;
- En fin, les données sous forme de fichiers (\*.xrdml) sont introduits dans le **logiciel Jana 2006**.

Pour obtenir une convergence rapide du calcul effectué par ce logiciel, un volume et des paramètres de la maille de départ sont introduits au début du calcul. La qualité des résultats obtenus est estimée en tenant compte les conditions suivantes :

- 1- Une très bonne superposition du diffractogramme calculé sur les pics expérimentaux (diffractogramme expérimental) ;
- 2- Les facteurs d'agrément :
  - ›  $R_p$  (profile factor) soit inférieur à 10 ;
  - ›  $R_{wp}$  (Weighted profil factor) soit inférieur à 20 ;
  - › **GOF** (Goodness Of Fit) ou facteur de mérite soit de l'ordre de l'unité ;
- 3- Une différence inférieure à 10% entre le diffractogramme expérimental et celui calculé.

#### **IV.2.2. Affinement des diffractogrammes de DRX des échantillons élaborés en trois dimensions (sans modulation structurale)**

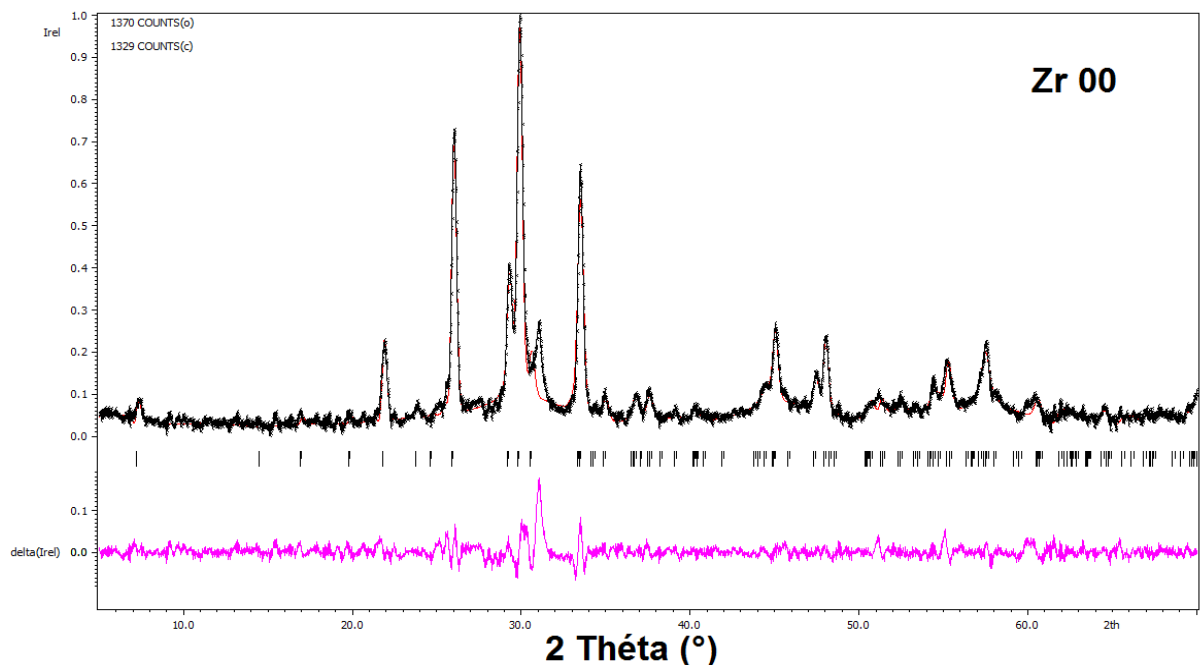
Afin de montrer l'existence de la modulation structurale (la présence de pics satellites de faible intensité), nous avons commencé l'affinement des diffractogrammes de DRX des échantillons élaborés en trois dimensions, c'est –à-dire, nous n'avons pas pris en considération la modulation de structure. En effet, pour l'échantillon non dopé Zr00, nous avons utilisé un système

orthorhombique ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) de groupe d'espace  $A2/a$  [36] pour affiner le diagramme de DRX de celui-ci. Pour les échantillons dopés au zirconium Zr0.2 et Zr0.4, l'affinement des diffractogrammes de ceux-ci a été effectué dans un système monoclinique ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta > 90^\circ$ ) de groupe d'espace  $C2/m$  [37].

Les résultats obtenus de cet affinement sont représentés sur les figures(IV.3.a), (IV.3.b) et (IV.3.c) accompagnées avec des tableaux récapitulatifs des valeurs des paramètres de maille, des facteurs d'agrément  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF qui estiment la qualité de l'affinement. Ces résultats montrent le suivant :

- un désaccord ou bien un décalage entre la courbe calculée (en rouge) et celle expérimentale (en noir) aux positions de quelques pics (mauvaise couverture) ;
- La différence entre le diffractogramme expérimental et celui calculé (courbe en move) est supérieure à 10% pour l'échantillon non dopé Zr00 ;
- $R_p > 10$  pour l'échantillon Zr00 et  $GOF \gg 1$  pour les trois échantillons.

Cette qualité de résultats nous ont conduit à la proposition d'existence d'une quatrième dimension qui entre en jeu.



**Figure IV.3.a :** Résultat de l'affinement du diagramme expérimental de DRX de l'échantillon non dopé Zr00 (en noir) en trois dimensions. Le diagramme calculé est en rouge. La courbe différence entre les deux diagrammes est en move.

| Echantillon | a(A°)   | b(A°)   | c(A°)    | V(A <sup>3</sup> ) | GOF  | Rp%   | WRp%  | Groupe d'espace |
|-------------|---------|---------|----------|--------------------|------|-------|-------|-----------------|
| Zr00        | 5.37155 | 5.35518 | 24.47569 | 704.0590           | 2.00 | 13.10 | 19.06 | A2/a            |

Tableau IV.2 : Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX de l'échantillon Zr00 en trois dimensions.

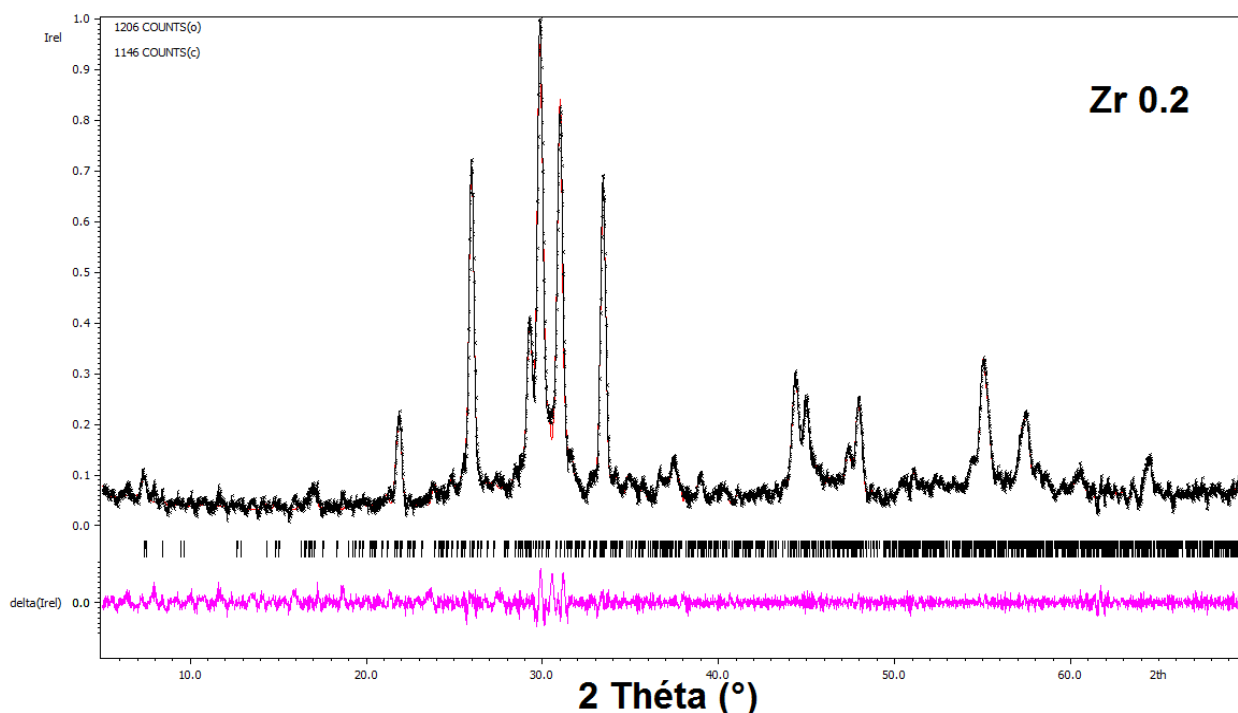
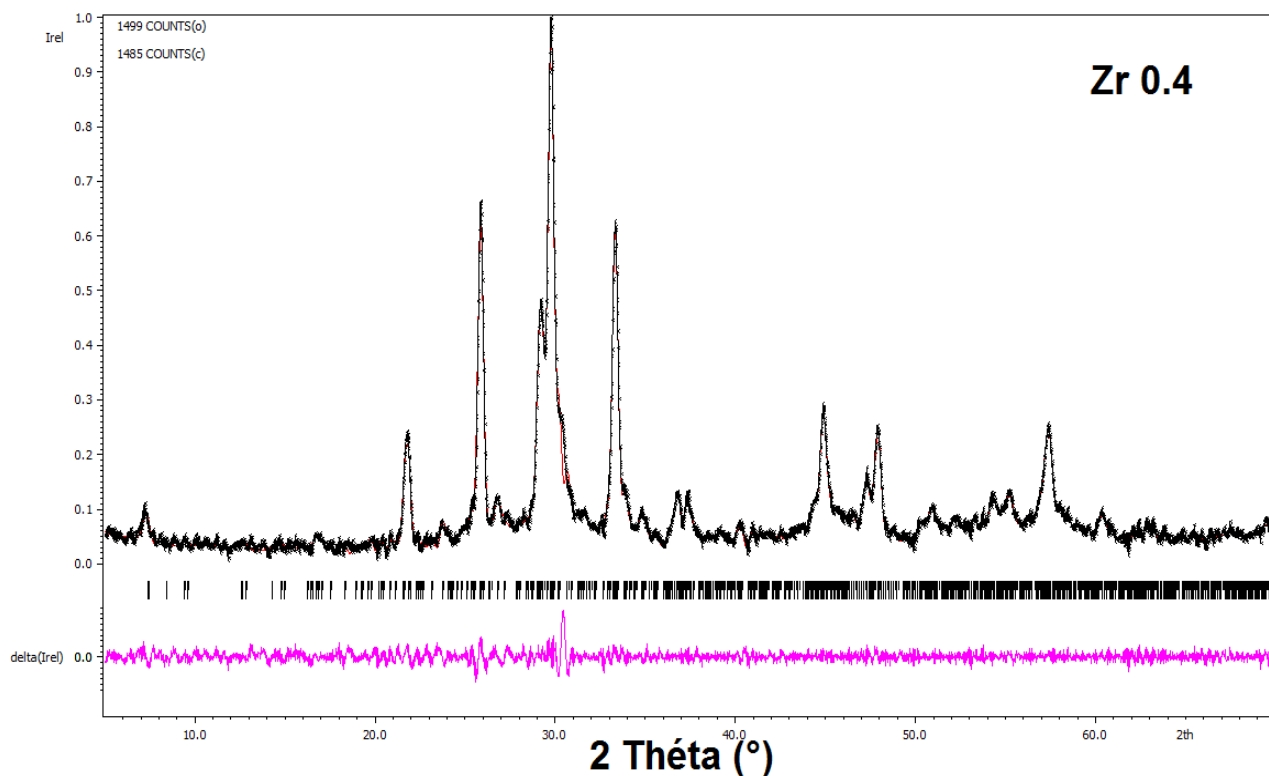


Figure IV.3.b : Résultat de l'affinement du diagramme expérimental de DRX de l'échantillon Zr0.2 (en noir) en trois dimensions. Le diagramme calculé est en rouge. La courbe différence entre les deux diagrammes est en move.

| Echantillon | a(A°)    | b(A°)    | c(A°)    | V(A <sup>3</sup> ) | β(°)     | GOF  | Rp % | WRp % | Groupe d'espace |
|-------------|----------|----------|----------|--------------------|----------|------|------|-------|-----------------|
| Zr0.2       | 24.69516 | 5.424621 | 21.73837 | 2809.048           | 105.2890 | 1.27 | 7.66 | 11.63 | C2/m            |

Tableau IV.3 : Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX de l'échantillon Zr0.2 en trois dimensions.



**Figure IV.3.c :** Résultat de l’affinement du diagramme expérimental de DRX de l’échantillon Zr<sub>0.4</sub> (en noir) en trois dimensions. Le diagramme calculé est en rouge. La courbe différence entre les deux diagrammes est en move.

| Echantillon             | a(Å)     | b(Å)     | c(Å)     | V(Å <sup>3</sup> ) | β(°)     | GOF  | Rp<br>% | WRp<br>% | Groupe<br>d’espace |
|-------------------------|----------|----------|----------|--------------------|----------|------|---------|----------|--------------------|
| <b>Zr<sub>0.4</sub></b> | 24.81159 | 5.423926 | 21.77230 | 2824.696           | 105.4100 | 1.35 | 7.67    | 11.93    | C2/m               |

**Tableau IV.4 :** Récapitulatif des résultats de l’affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX de l’échantillon Zr<sub>0.4</sub> en trois dimensions.

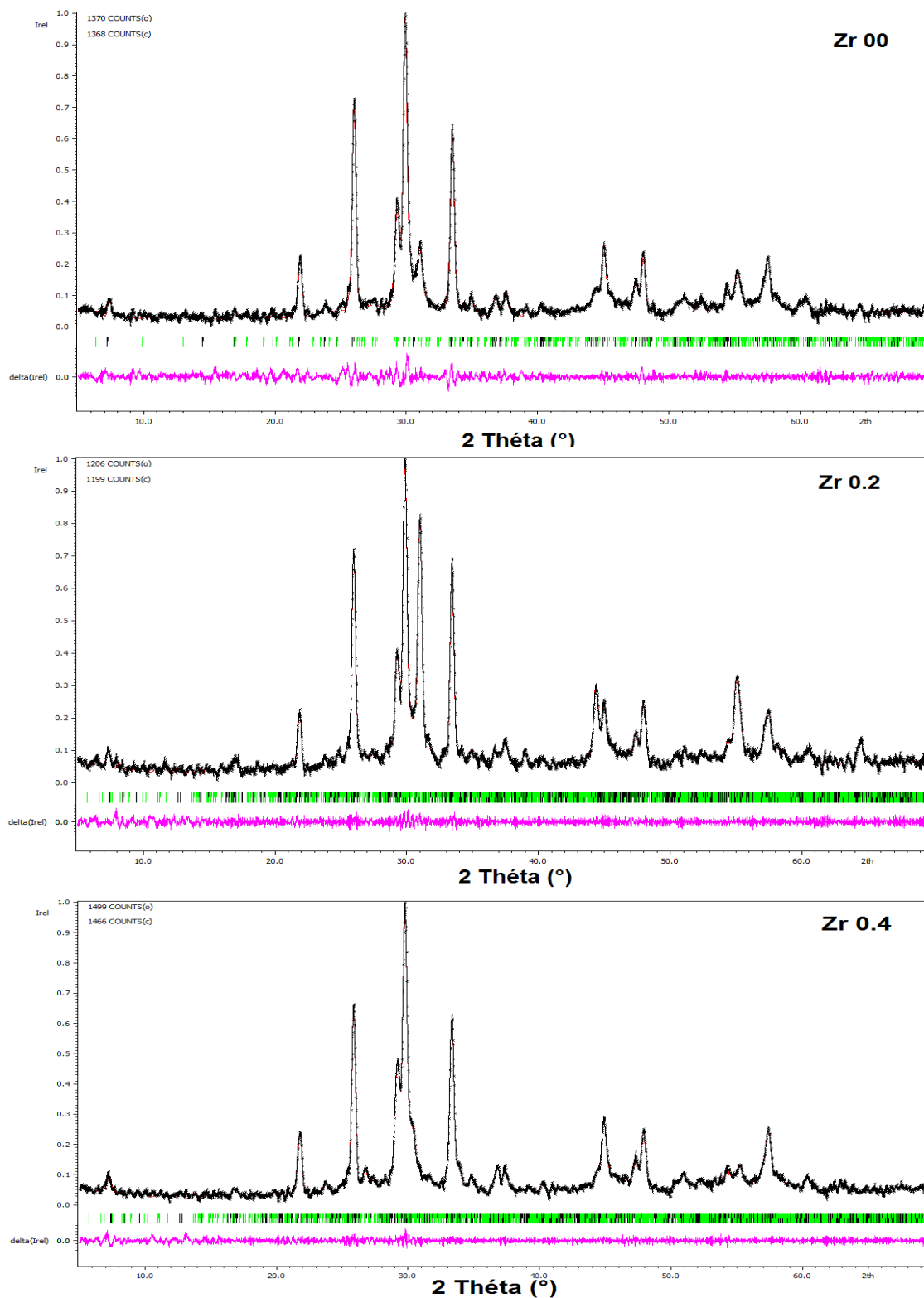
### IV.2.3. Affinement des diffractogrammes de DRX des échantillons élaborés en quatre dimensions (avec modulation structurale)

La reprise de l'affinement des paramètres de maille des échantillons élaborés en tenant compte de la modulation structurale a été effectuée en deux étapes. Dans la première, les raies caractéristiques de la phase Bi-2201(B) et celle de Bi-2201(A) sont indexées dans un espace à trois dimensions dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace  $A2/a$  et dans un système monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/m$ , respectivement. Les valeurs obtenues sont ensuite utilisées dans la deuxième étape comme des paramètres de départ dans l'affinement à quatre dimensions dans le super-groupe d'espace  $A2/a(\alpha0\gamma)$  pour la phase Bi-2201(B), et  $C2/m(\alpha0\gamma)$  pour la phase Bi-2201(A) qui tient compte de la modulation de structure dans les deux directions a et c avec une modulation du premier ordre ( $m = \pm 1$ ).

Le vecteur de modulation de départ pour l'échantillon non dopé Zr00 a été choisi  $\vec{q} = 0.20 \vec{a}^* + 0.6 \vec{c}^*$ , similaire à celui obtenu par Onoda et Sato [62]. H. Leligny et al ont trouvé le vecteur de modulation ( $\vec{q} \approx 0.203 \vec{a}^* + 0.467 \vec{c}^*$ ) pour le composé  $\text{Bi}_{2.08}\text{Sr}_{1.84}\text{CuO}_6$  de la même phase avec un angle  $\beta = 89.93^\circ$  du même groupe d'espace  $A2/a$  [63]. Pour les deux échantillons dopés Zr0.2 et Zr0.4, nous avons choisi le vecteur de modulation de départ

$\vec{q} = 0.151 \vec{a}^* + 0.598 \vec{c}^*$  de composantes inférieures à celles du vecteur de modulation de l'échantillon non dopé.

Les résultats de l'affinement des diffractogrammes de DRX des trois échantillons sont illustrés d'une manière superposée sur la figure (IV.4). Un tableau récapitulatif des résultats (tableau (IV.5)) présente, d'une part la variation des paramètres de maille a, b, c et le volume V de la maille élémentaire en fonction de la teneur du zirconium, et d'autre part les facteurs d'agrément  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF qui donnent une idée sur la qualité de l'affinement. Les rapports de l'affinement obtenus après les cinq dernières itérations sont donnés dans l'annexe I de ce manuscrit. La figure IV.4 montre une parfaite superposition des diagrammes de DRX observés et ceux calculés pour différents échantillons indiquant un bon affinement des paramètres de maille.



**Figure IV.4 :** Superposition des diagrammes de DRX observés (en noire), calculés (en rouge) des composés Zr<sub>0.0</sub>, Zr<sub>0.2</sub>, et Zr<sub>0.4</sub>. En bas, des barres verticales représentant les positions de Bragg et la différence entre le diagramme calculé et celui observé (en move).

|   | Echantillons                              |   |   |
|---|---|---|---|
|   | Zr0                                       | Zr0.2                                     | Zr0.4                                     |
| <b>a</b> (Å)                            | 5.3594(5)                                 | 24.7968                                   | 24.8072                                   |
| <b>b</b> (Å)                            | 5.3554(6)                                 | 5.4292                                    | 5.4307                                    |
| <b>c</b> (Å)                            | 24.4346(2)                                | 21.7967                                   | 21.7990                                   |
| <b>β</b> (°)                            | 90.0000                                   | 105.5862(4)                               | 105.5967(3)                               |
| <b>V</b> (Å <sup>3</sup> )              | 701.3281(1)                               | 2826.524(2)                               | 2828.656(2)                               |
| <b><math>\vec{q}</math></b> (A°)        | 0.2168(4) <b>a</b> *+0.5491(2) <b>c</b> * | 0.1427(7) <b>a</b> *+0.6027(7) <b>c</b> * | 0.1405(7) <b>a</b> *+0.6047(7) <b>c</b> * |
| <b>Groupe d'espace</b>                  | A2/a                                      | C2/m                                      | C2/m                                      |
| <b>Super-groupe d'espace</b>            | A2/a (α0γ)00                              | C2/m (α0γ)00                              | C2/m (α0γ)00                              |
| <b>Système cristallin</b>               | orthorhombique                            | monoclinique                              | Monoclinique                              |
| <b>GOF</b>                              | <b>1.56</b>                               | <b>1.11</b>                               | <b>1.11</b>                               |
| <b>(R<sub>p</sub>, R<sub>wp</sub>)%</b> | <b>(9.49, 14.86)</b>                      | <b>(6.62, 10.12)</b>                      | <b>(6.25, 9.84)</b>                       |

**Tableau IV.5 :** Valeurs des paramètres de maille (a, b, c), vecteur de modulation q, volume cellulaire V, GOF et les facteurs d'agrément (R<sub>p</sub>, R<sub>wp</sub>) obtenus de l'affinement des échantillons Zr00, Zr0.2 et Zr0.4.

Le tableau (IV.5), résume les variations des paramètres de maille **a**, **b**, et **c** ainsi que le volume cellulaire **V** en fonction du dopage des échantillons Zr00, Zr0.2 et Zr0.4. Ce même tableau présente les valeurs des facteurs d'agrément GOF, R<sub>p</sub> et R<sub>wp</sub> obtenues des diagrammes de diffraction des échantillons qui justifient un bon affinement. On remarque pour les échantillons dopés que les valeurs des paramètres de maille **a**, **b** et **c** augmentent ce qui explique l'augmentation du volume **V** de la maille élémentaire.

L'augmentation de la longueur des deux paramètres **a** et **b** en fonction du dopage, peut être attribuée au changement de la longueur de liaison Cu – O. Le dopage par un ion de valence supérieure comme **Zr<sup>4+</sup>** dans le site de **Sr<sup>2+</sup>** introduit des électrons supplémentaires dans le système à travers de l'insertion des atomes supplémentaires de l'oxygène dans les plans Bi – O [64]. Ces électrons supplémentaires réduisent la valence de **Cu** de **Cu<sup>2+</sup>** (**R<sub>ionique</sub> = 0.73 A°**, **coordination VI**) à **Cu<sup>+</sup>** (**R<sub>ionique</sub> = 0.77 A°**, **coordination VI**) [65] et entraînent ainsi une augmentation de la longueur de liaison Cu – O [66].

Il est connu dans la littérature que le dopage par un élément dopant de rayon ionique supérieur dans les différents sites du système BSCCO (sites : Bi, Sr, Ca, Cu et O) conduit à l'augmentation de la longueur du paramètre  $c$  de la maille élémentaire et vis versa. Dans notre cas, le dopage par l'élément  $Zr^{4+}$  de rayon ionique inférieur ( $R_{ionique} = 0.79 \text{ \AA}$ , coordination VI) dans le site de  $Sr^{2+}$  de rayon ionique supérieur ( $R_{ionique} = 1.18 \text{ \AA}$ , coordination VI) a conduit à l'augmentation du paramètre  $c$  ce qui est contradictoire avec la littérature. Il peut être que l'augmentation de la valeur du paramètre de maille  $c$  due à la diffusion des ions  $Zr^{4+}$  vers les sites interstitiels du système (les arêtes) au lieu d'occuper les sites substitutionnels de Sr (les sommets).

Il est bien connu que la modulation de structure des oxydes supraconducteurs à base de bismuth (Bi-SHTC) provient de l'arrangement périodique des bandes Bi-concentrées dans les plans  $Bi_2O_2$ . Un tel arrangement est provoqué par le décalage entre les plans  $Bi_2O_2$  et les blocs pérovskites. Pour établir quelle est la véritable force motrice de l'arrangement du réseau, plusieurs modèles possibles ont été proposés [67-69]. Parmi ces modèles, *le modèle d'oxygène supplémentaire* est le plus familier. L'insertion (l'incorporation) périodique de l'oxygène supplémentaire est donc la véritable force motrice de la modulation de structure.

Pour la phase Bi-2201 dopée par  $Bi^{3+}$ ,  $La^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  [70-72], le dopage dans les sites de  $Sr^{2+}$  entraîne une diminution de la période de modulation le long de l'axe  $a$ . Selon le modèle d'oxygène supplémentaire, il est suggéré que le remplacement hétérovalent de  $Sr^{2+}$  par  $Bi^{3+}$ ,  $La^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  crée des trous dans le plan  $CuO_2$  et introduit de l'oxygène supplémentaire dans les plans Bi - O, ce qui raccourcit la longueur de modulation le long de l'axe  $a$ . Dans notre cas et comme le montre le tableau (IV.5), la composante  $a^*$  du vecteur de modulation diminue avec l'augmentation du dopage au zirconium. Nos résultats confirment donc le modèle d'oxygène supplémentaire. La substitution de l'élément bivalent  $Sr^{2+}$  par l'élément quadrivalent  $Zr^{4+}$  introduit un excès d'oxygène entre les doubles couches Bi - O [73].

La composante de l'axe  $c$  ou composante  $c^*$  augmente de  $0,549 \text{ \AA}$  à  $0,604 \text{ \AA}$  lorsque le dopage en Zr augmente. Comme il est rapporté par Fleming et al [74], l'augmentation de cette composante avec le dopage cationique suggère la présence des défauts dans les couches adjacentes. Au fur et à mesure que le dopage augmente, le nombre de ces défauts augmente et cette composante augmente.



### IV.3. Mesure de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$

La figure (IV.5) montre la courbe de variation de la résistivité électrique en fonction de la température  $\rho(T)$  sous champ magnétique extérieur nul de l'échantillon non dopé ZrO<sub>0</sub>. Cette courbe comporte cinq zones caractéristiques :

- **Zone 1** correspondant à  $T > T_{C, on}$  : dans cette zone, l'échantillon présente un comportement métallique dans l'état normal où l'évolution de la résistivité en fonction de la température peut être exprimée par une équation linéaire de la forme :

$$\rho(T) = a.T + \rho_0 \quad (IV.2)$$

Avec :

$a$  : est la pente de la courbe exprimée en  $\Omega.cm.K^{-1}$  définie par le rapport :

$$a = d\rho/dT = \rho_1(T_1) - \rho_2(T_2) / (T_1 - T_2) > 0 \quad (IV.3)$$

$\rho_0$  : est la résistivité résiduelle de l'état normal obtenue par l'extrapolation de la droite à  $T = 0K$  exprimée en  $\Omega.cm$  (La résistivité résiduelle  $\rho_0$ , est principalement liée aux imperfections dans le plan CuO<sub>2</sub>).

Lorsque ( $d\rho/dT < 0$ ), la variation de la résistivité en fonction de la température présente un comportement semi-conducteur. La résistivité résiduelle  $\rho_0$  est une caractéristique du matériau, elle est reliée aux défauts statiques du réseau cristallin tels que les lacunes et les dislocations [75], aux porteurs de charges, et à la diffusion par des impuretés chimiques. Elle est donnée par la relation :

$$\rho_0 = m^*/n e^2 \tau_0 \quad (IV.4)$$

Avec :  $m^*$  est la masse effective de l'électron,  $n$  la densité électronique et  $\tau_0$  est le taux de diffusion des électrons.

- **Zone 2** correspondant à  $T = T_{C, on}$  : Disparition de la supraconductivité (température du début de la transition ou température correspondant à 90% de la valeur à l'état normal avant la transition suivant les définitions);

- **Zone 3** correspondant à  $T_{C, \text{off}} < T < T_{C, \text{on}}$  : l'échantillon est dans un état intermédiaire entre l'état supraconducteur et l'état normal ; On observe donc une largeur de transition  $\Delta T = (T_{C, \text{on}} - T_{C, \text{off}})$  qui peut caractériser la qualité de la connexion des grains pour les matériaux polycristallins; Plus cette largeur est petite, plus les grains de l'échantillon sont bien connectés, plus le courant passe mieux entre les grains de l'échantillon, l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température  $\rho(T)$  dans cette zone suit une loi d'Arrhenius donnée par l'équation suivante [76]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{-U_0(T)}{K_B T}\right) \quad (\text{IV. 5})$$

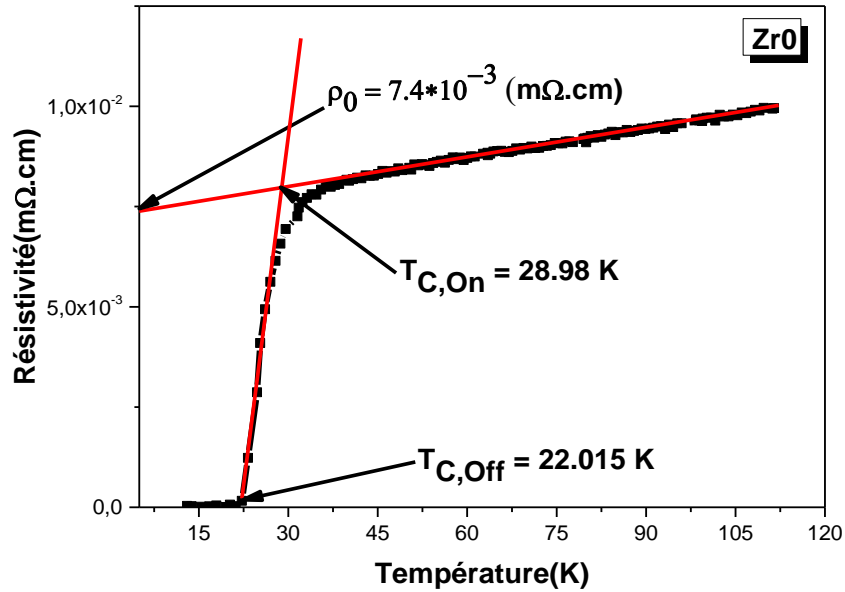
Avec :

$U_0(T)$ : est l'énergie d'activation des vortex dite aussi la force d'ancrage de mouvement des vortex ;

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

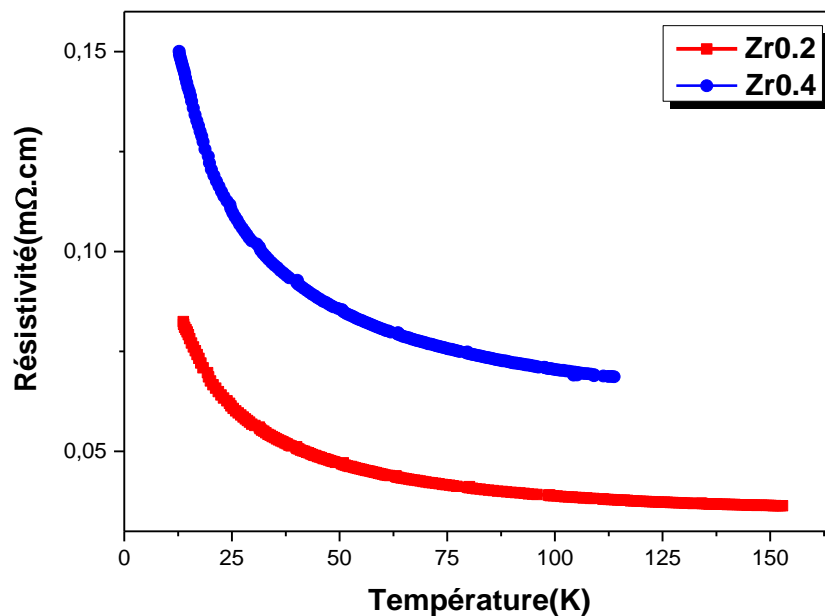
- **Zone 4** correspondant à  $T = T_{C, \text{off}}$  : début de la transition résistive ( $\rho(T) = 0$  ou 10% de la valeur à l'état normal avant la transition suivant les définitions) ;
- **Zone 5** correspondant à  $T < T_{C, \text{off}}$  : l'échantillon est entièrement dans l'état supraconducteur et donc  $\rho(T) = 0$ .

Sur la figure (IV.5), on remarque que l'échantillon non dopé expose uniquement une seule transition à  $T_{C, \text{on}} = 28.98 \text{ K}$  (température du début de transition). Les valeurs de  $T_{C, \text{on}}$  reportées dans la littérature sont très variées selon la qualité des échantillons, le site sur lequel le dopage est effectué, la quantité des éléments dopants et les voies de synthèse employées. Kasanova et al [41] ont trouvé une valeur élevée de la température du début de transition  $T_{C, \text{on}} = 38 \text{ K}$  du composé monocristallin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6.33}$  pour un dopage optimum en lanthane  $\text{La}^{3+}$  de 0.4. Yang et al ont trouvé la valeur 36 K [77] à partir des mesures magnétiques. La température de la fin de transition  $T_{C, \text{off}}$ , la résistivité résiduelle  $\rho_0$  et la largeur de transition supraconductrice  $\Delta T_C$  de la courbe de résistivité de l'échantillon non dopé sont : **15.327 K**,  **$7.4 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$**  et **13.673 K**, respectivement.



**Figure. IV.6.** Courbe de résistivité électrique en fonction de la température de l'échantillon non dopé Zr00 à  $\mu_0H = 0$  Tesla.

Les courbes de variation de la résistivité électrique en fonction de la température obtenues pour les deux échantillons dopés au zirconium Zr0.2 et Zr0.4 sont représentées dans la figure (IV.7) d'une manière superposée afin de les comparer.



**Figure IV.7 :** Courbes de résistivité électrique en fonction de la température des échantillons dopés Zr0.2 et Zr0.4 à  $B = \mu_0H = 0$  Tesla.

Comme il est mentionné sur la figure (IV.7), les courbes de résistivité électrique en fonction de la température des deux échantillons dopés Zr0.2 et Zr0.4 manifestent un comportement semi-conducteur dans l'intervalle de température [12.35, 154] K, la supraconductivité a disparu et la résistivité augmente d'une manière brutale aux basses températures. Le dopage au zirconium détruit donc le caractère supraconducteur dans nos échantillons dopés et la résistivité augmente en augmentant le dopage.

La disparition de la supraconductivité dans les échantillons dopés au zirconium du système BSLCCO peut être revient à la localisation des porteurs de charge dans les plans  $\text{CuO}_2$  et à l'intercalation des excès d'oxygène [74].

Afin de savoir quel est le mécanisme de conduction électronique qui peut décrire les résultats de la résistivité des échantillons dopés, nous avons tenté avec quelques modèles, tant bien que mal, d'expliquer le mode de conduction de ceux-ci. Une étude de simulation est donc nécessaire. Cette simulation a pour objectif, la détermination des différentes interactions et mécanismes qui interviennent à la conduction électronique.

#### IV.4. Simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr

La simulation des courbes de résistivité en fonction de la température en utilisant les différents modèles décrits dans la section II. 7 du chapitre II, peut participer à la compréhension des phénomènes qui gèrent le transport des charges dans les échantillons dopés au zirconium Zr0.2 et Zr0.4.

Nous commençons tout d'abord par la détermination du meilleur modèle, puis nous passerons à une combinaison de ces modèles . La qualité de la simulation de ces courbes est estimée par le coefficient de détermination ou facteur de mérite parfois  $R^2$  défini par [78]:

$$R^2 = 1 - \frac{R_{SS}}{T_{SS}} \quad (\text{IV.6})$$

Où :

$$R_{SS} = \sum_{i=1}^n (\rho_{\text{observée}} - \rho_{\text{théorique}})^2$$

$$T_{SS} = \sum_{i=1}^n (\rho_{\text{observée}} - \rho_{\text{moyenne}})^2$$

Plus la valeur de  $R^2$  tend vers l'unité, plus la simulation est bonne.

#### IV.4.1. Simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr par le modèle 2D-VRH de Mott

##### IV.4.1.1. Simulation de la courbe de résistivité $\rho(T)$ de l'échantillon dopé Zr0.2

Puisque cette étude est une étude comparative, nous commençons la simulation par la courbe expérimentale de résistivité de l'échantillon dopé par un taux de zirconium ( $x = 0.2$ ) ou Zr0.2 et par la suite, on passera à l'analyse de la courbe de résistivité du deuxième échantillon dopé par un taux de 0.4 ou Zr0.4. Les résultats de simulation sont résumés dans un tableau récapitulatif (tableau IV.7).

D'après la prévision théorique de Mott (l'existence de deux régimes de conduction suivant la valeur de la température) [50], on a testé tout d'abord le modèle 2D-VRH de Mott le long de l'intervalle de température [13.7, 154] K de la courbe de résistivité de l'échantillon Zr0.2, puis on a divisé la simulation de la courbe de résistivité électrique de celui-ci sur deux intervalles de température :

1. à basse température [13.7, 70] K, en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott défini par la loi suivante :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 7})$$

Avec :

$\rho_0$  : est une constante dépendant de la nature du matériau (nommée souvent résistivité résiduelle) ;  $T_0$  : est un paramètre dépendant de la densité des états localisés au niveau de Fermi appelé souvent, la température caractéristique ;

$T$  : est la température absolue sous laquelle se trouvant l'échantillon refroidi.

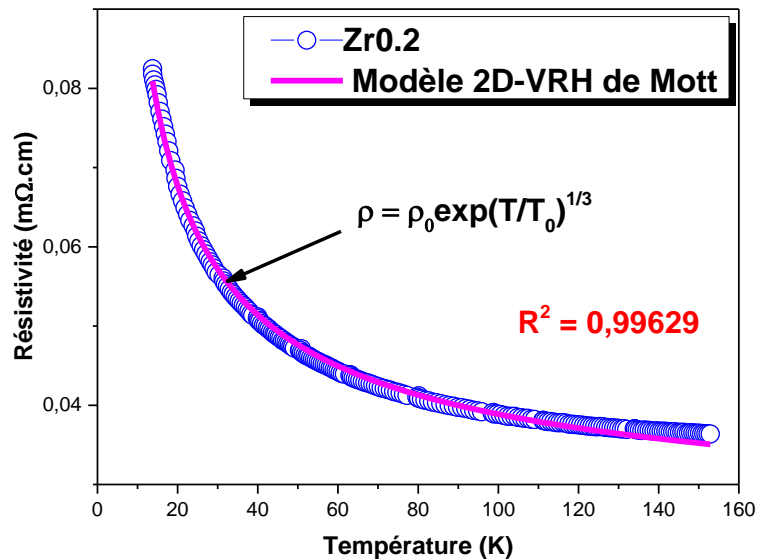
2. à haute température [70, 154] K, en utilisant le modèle d'activation thermique défini par la relation :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{IV. 8})$$

Avec :

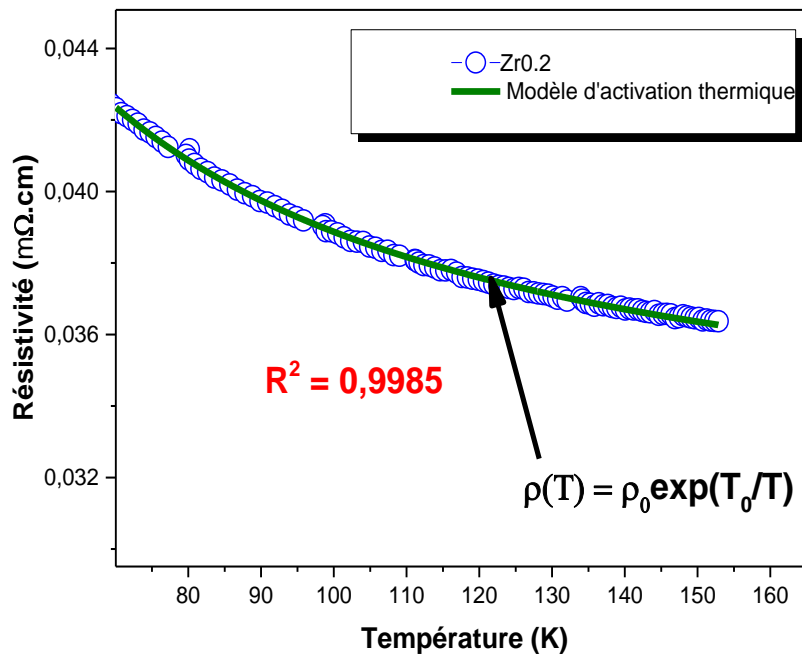
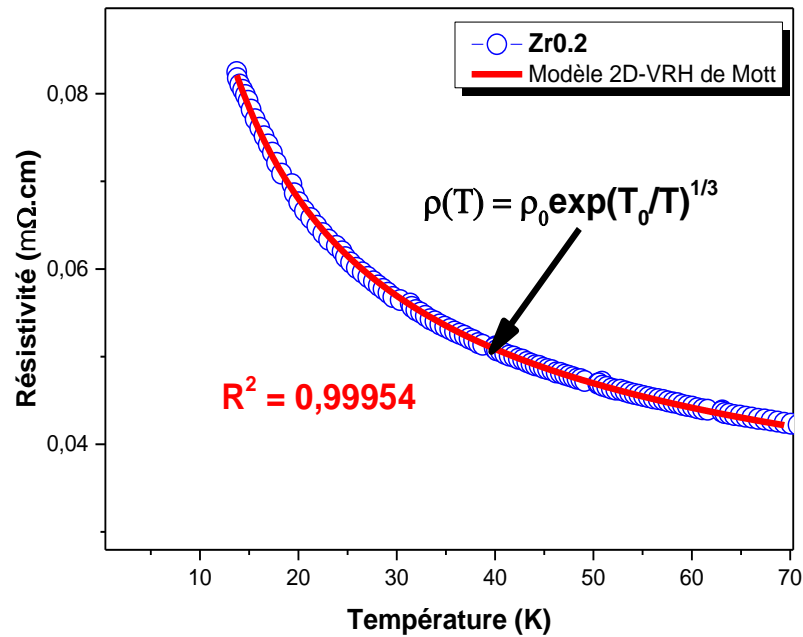
$E_a$  : est dite énergie d'activation, elle représente l'énergie moyenne dont un trou a besoin pour se déplacer jusqu'au site voisin, et  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

Les résultats de cette simulation sont représentés dans les figures (IV.8) et (IV.9), respectivement.



**Figure IV.8 :** Simulation de la courbe de résistivité  $\rho(T)$  de l'échantillon dopé Zr0.2 (courbe en Bleu) par le modèle 2D-VRH de Mott (courbe en rose) dans l'intervalle de température [13.7, 154] K.

La figure (IV.8) illustre le bilan de simulation de la courbe de résistivité en fonction de la température de l'échantillon Zr0.2, en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott décrit par l'équation (IV.6) de ce chapitre. On remarque qu'il y a un bon accord entre la courbe expérimentale de la résistivité (en Bleu) et celle de la simulation ou bien la courbe calculée (en rose) à l'exception aux hautes températures où un petit décalage de cette courbe est apparu à  $T > 70$  K. Cela suggère qu'il existe un deuxième mode de conduction qui entre en jeu aux hautes températures dans cet échantillon, et ce qui est en bon accord avec la prévision théorique de Mott.



**Figure IV.9 :** Simulation de la courbe de résistivité  $\rho(T)$  de l'échantillon dopé Zr0.2 (courbe en bleu) suivant la valeur de la température :

- a- aux basses températures : dans l'intervalle [13.7, 70] K par le modèle 2D-VRH de Mott (courbe en rouge).
- b- aux hautes températures : dans l'intervalle [70, 154] K par le modèle d'activation thermique (courbe en vert olive).

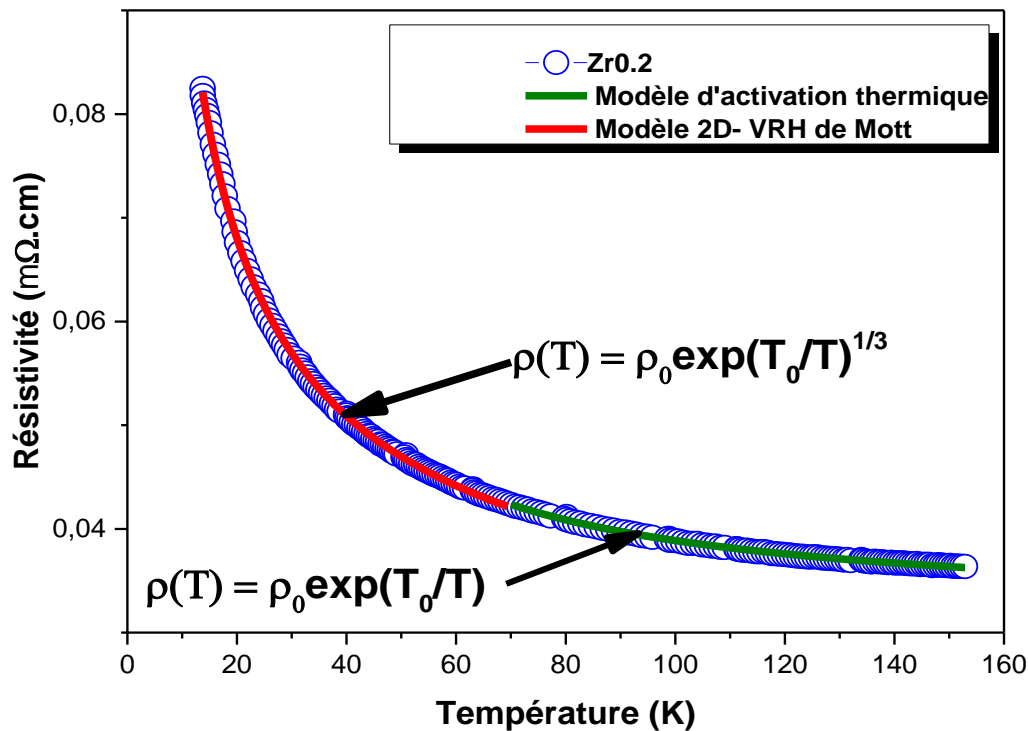
Sur les figures (IV.9-a) et (IV.9-b), sont représentés les résultats de simulation de la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.2 en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott aux basses températures [13.7, 70] K et celui d'activation thermique aux hautes températures [70, 154] K, respectivement. La température caractéristique  $T_0$  et le coefficient de détermination  $R^2$  résultants de la simulation à l'aide de chaque modèle sont donnés dans le tableau (IV.7).

Le transport électronique dans cet échantillon s'effectue donc en deux étapes :

- à haute température,  $T > 70 \text{ K}$  : les sauts électroniques ont lieu entre proches voisins d'un site localisé au site proche par activation thermique en consommant une énergie d'activation moyenne  $E_a = 17.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ ;
- à basse température,  $T < 70 \text{ K}$  : les sauts électroniques s'effectuent d'un état énergétique localisé vers des états localisés plus éloignés. C'est le saut à portée variable de Mott (**Mott's Variable Range Hopping**).

Il est clair que d'après le tableau (IV.7), la température caractéristique  $T_0$  augmente en diminuant la température, cette dernière est inversement proportionnelle au carré de la longueur de localisation des porteurs de charge au niveau de Fermi  $a_H$  (éq.(II.4) du deuxième Chapitre). Puisque l'augmentation de  $T_0$  conduit à une diminution de la longueur de localisation  $a_H$ , ce résultat suggère que la diminution de la température  $T$  de l'échantillon localise les porteurs de charge au niveau de Fermi ce qui explique l'augmentation brutale de la résistivité électrique de cet échantillon aux basses températures. La figure (IV.10) représente la combinaison des deux modèles qui décrivent le mécanisme de conduction électrique en fonction de la température dans l'échantillon dopé Zr0.2.





**Figure IV.10.** Combinaison des deux simulations de la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.2 en utilisant les deux modèles : 2D-VRH de Mott à basse température et l'activation thermique à haute température.

#### IV.4.1.2. Simulation de la courbe de résistivité $\rho(T)$ de l'échantillon dopé Zr0.4

La figure (IV.11) présente le résultat de simulation de la courbe de résistivité en fonction de la température de l'échantillon Zr0.4, en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott dans l'intervalle de température [12.7, 114] K. On remarque qu'il ya un très bon accord entre la courbe expérimentale de la résistivité représentée en noir et celle de la simulation représentée en rouge indiquant que la conduction électronique dans cet échantillon s'effectue par des sauts électroniques à portée variable. La température caractéristique  $T_0$  et le coefficient de détermination  $R^2$  résultants de cette simulation sont donnés dans le tableau (IV.7).

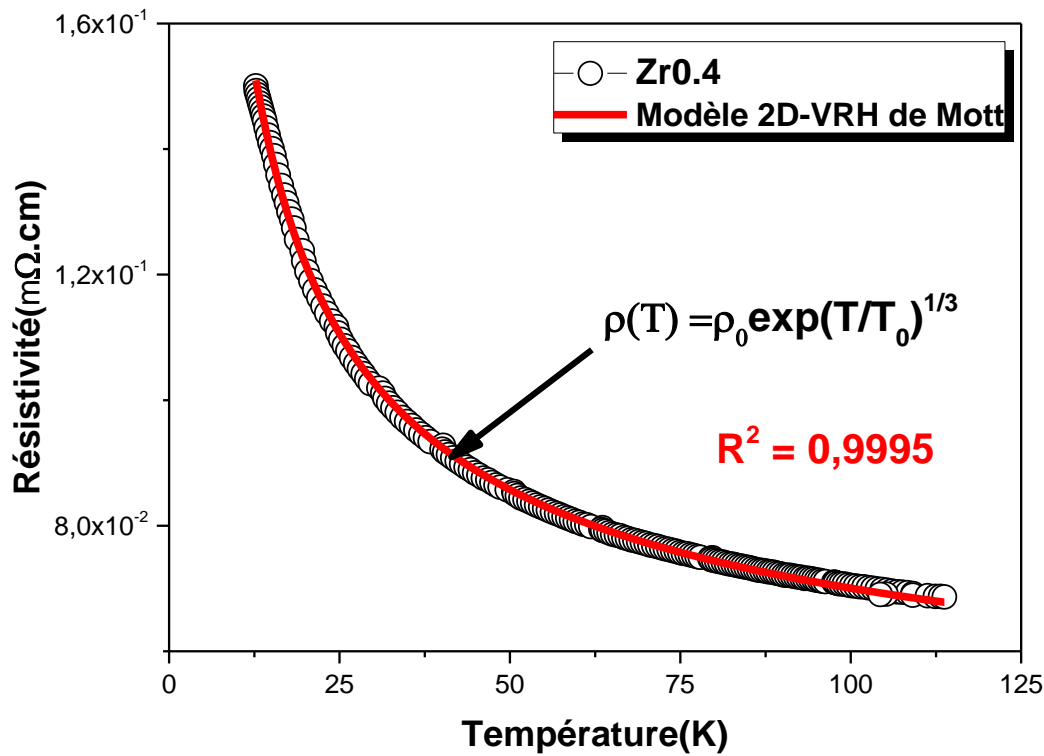


Figure IV.11 : Simulation de la courbe de résistivité électrique  $\rho(T)$  de l'échantillon dopé Zr0.4 (courbe en noir) en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott (courbe en rouge).

| Echantillon                                     | Modèle  | $\rho_0 \times 10^{-2} (\Omega.cm)$ | $T_0$ (K)                             | $R^2$  |
|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| Zr0.2<br>T ∈ [70, 154] K<br>à haute température | Modèle de conduction par activation thermique                       | 3.18                                | 20.020                                | 0.9985 |
|   | $\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)$<br>$T_0 = Ea/K_B$ |                                     | $E_a = 7.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ |        |
| T ∈ [13.7, 70] K<br>à basse température         | Modèle 2D -VRH de Mott  | 1.66                                | 55.98                                 | 0.9995 |
| Zr0.4<br>T ∈ [12.7, 114] K                      | Modèle 2D-VRH de Mott   | 3.22                                | 74.092                                | 0.9995 |
|   | $\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}$             |                                     |                                       |        |

Tableau IV.7: Résultats de simulation ( $R^2$ ,  $\rho_0$ ,  $T_0$ ,  $a_H$  et  $E_a$ ) de la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.2 en utilisant les deux modèles 2D-VRH de Mott et le modèle de l'activation thermique.

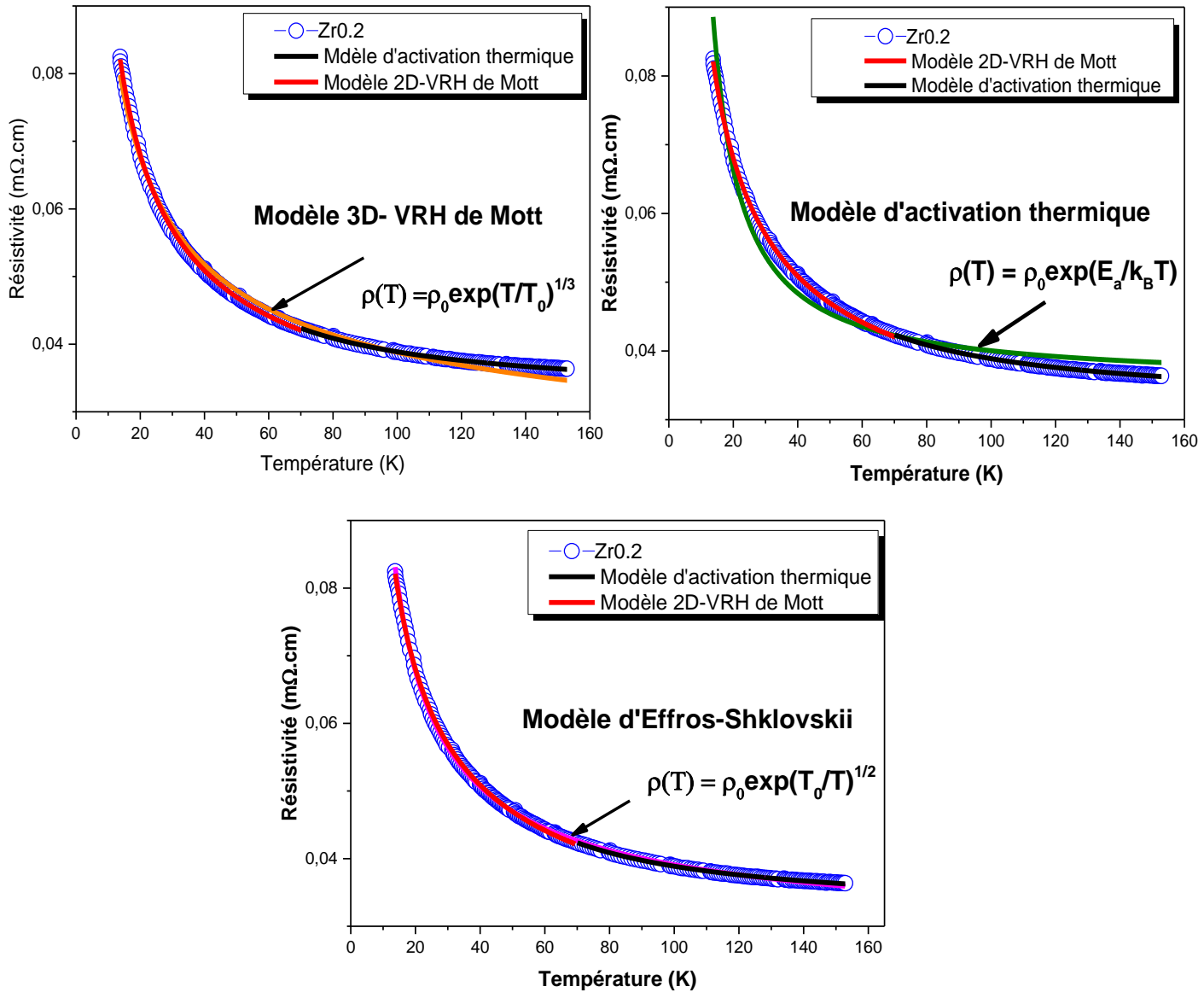
**IV.4. 2. Simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr par d'autres modèles de la littérature**

Pour confirmer l'appropriation des deux modèles adoptés pour le mécanisme de conduction électrique dans les deux échantillons dopés Zr0.2 et Zr0.4, nous avons effectué une simulation de leurs courbes de résistivité en utilisant d'autres modèles connus de la littérature qui sont : le modèle 3D-VRH de Mott, le modèle d'activation thermique et le modèle d'Effros-Shklovskii décrits précédemment dans la section (II.9) du deuxième chapitre. Après cette simulation, une combinaison des courbes calculées ou / simulées (résultats du modèle choisi) avec la courbe expérimentale (la courbe de résistivité) est donc nécessaire pour montrer la convergence ou la divergence entre eux.

**IV.4. 2.1. Echantillon dopé Zr0.2**

La figure (IV.12) présente les résultats de simulation de la courbe de résistivité électrique en fonction de la température  $\rho$  (T) de l'échantillon dopé Zr0.2 en utilisant d'autres modèles de la littérature.

D'après cette figure, on remarque clairement que la courbe de résistivité électrique (courbe en bleu) se diverge beaucoup avec le modèle de l'activation thermique et le modèle 3D-VRH de Mott et peu avec le modèle d'Effros-Shklovskii, tandis que cette dernière se converge avec le modèle de l'activation thermique à haute température (courbe en noir) et celui de 2D-VRH de Mott à basse température (courbe en rouge). Les valeurs du facteur de mérite  $R^2$  du tableau (IV.8) confirment notre remarque.



**Figure IV.12.** Combinaison de simulations de la courbe de résistivité électrique  $\rho(T)$  de l'échantillon dopé Zr0.2 (courbe en bleu) en utilisant d'autres modèles :

- Le modèle 3D-VRH de Mott (courbe en orange).
- Le modèle d'activation thermique (courbe en vert olive).
- Le modèle d'Effros-Shklovskii VRH (courbe en move).

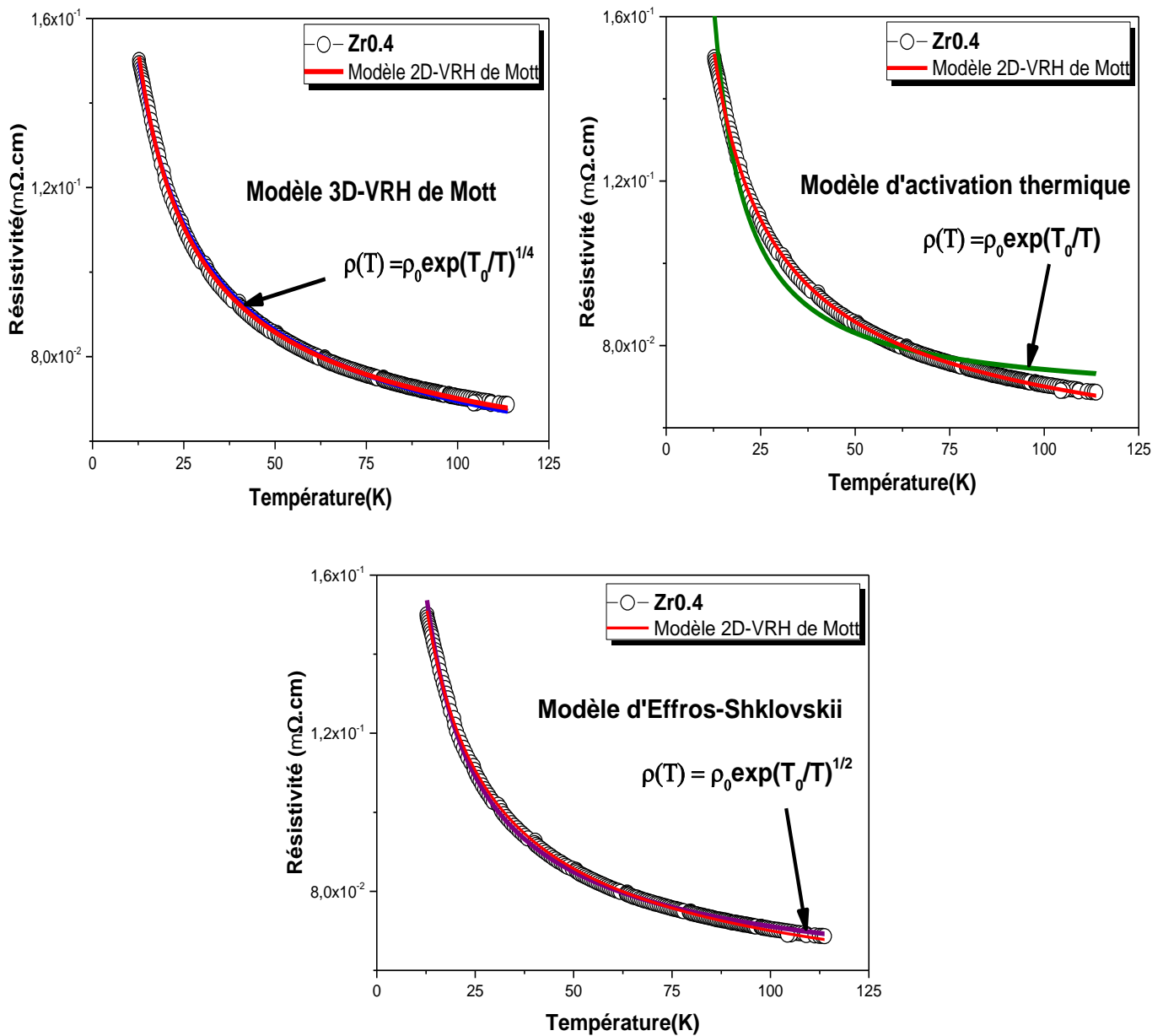
| Echantillon Zr0.2<br>Modèle  | $\rho_0 \times 10^{-2}$<br>(m $\Omega$ .cm) | T <sub>0</sub> (K) | R <sup>2</sup> |
|--|---|--------------------|----------------|
| Modèle de conduction par activation thermique<br>$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)$<br>T <sub>0</sub> = Ea/K <sub>B</sub> | 3.527                                       | 12.6476            | 0.97034        |
| Modèle d'Effros-Shklovskii-VRH<br>$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}$  | 2.508                                       | 19.7134            | 0.99943        |
| Modèle 3D-VRH de Mott<br>$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$   | 1.263                                       | 158.6406           | 0.99200        |

**Tableau IV.8.** Résultats de simulation (R<sup>2</sup>,  $\rho_0$ , T<sub>0</sub>) de la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.2 en utilisant d'autres modèles : modèle 3D-VRH de Mott, modèle de l'activation thermique et modèle d'Effros-Shklovskii VRH .

#### IV.4. 2.2. Echantillon dopé Zr0.4

De la même manière, nous avons simulé la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.4 en utilisant les modèles précédents : modèle 3D-VRH de Mott, modèle de l'activation thermique et modèle d'Effros-Shklovskii VRH. Les résultats de cette simulation sont représentés sur la figure (IV.13). Un tableau récapitulatif étant donné après cette figure (tableau IV.9).

La figure (IV.13) révèle que ces trois modèles se divergent avec la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.4 (courbe en noir), tandis que cette dernière se converge avec le modèle 2D-VRH de Mott (courbe en rouge). Ces résultats sont confirmés toujours par la valeur du facteur de mérite R<sup>2</sup>, comme le montre le tableau (IV.9).



**Figure IV.13.** Combinaison de simulations de la courbe de résistivité électrique  $\rho(T)$  de l'échantillon dopé Zr0.4 (courbe en noir) en utilisant d'autres modèles :

- Le modèle 3D-VRH de Mott (courbe en bleu).
- Le modèle d'activation thermique (courbe en vert olive).
- Le modèle d'Effros-Shklovskii VRH (courbe en violet).

| Echantillon Zr0.4<br>Modèle  | $\rho_0 \times 10^{-2}$<br>(m $\Omega$ .cm) | T <sub>0</sub> (K) | R <sup>2</sup> |
|--|---|--------------------|----------------|
| Modèle de conduction par activation thermique<br>$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)$<br>T <sub>0</sub> = Ea/K <sub>B</sub> | 6.626                                       | 11.3036            | 0.97249        |
| Modèle d'Effros-Shklovskii-VRH<br>$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}$  | 4.637                                       | 18.3059            | 0.99845        |
| Modèle 3D-VRH de Mott<br>$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$   | 2.229                                       | 167.4167           | 0.99839        |

**Tableau IV.9.** Résultats de simulation (R<sup>2</sup>,  $\rho_0$ , T<sub>0</sub>) de la courbe de résistivité de l'échantillon dopé Zr0.4 en utilisant d'autres modèles : modèle 3D-VRH de Mott, modèle de l'activation thermique et modèle d'Effros-Shklovskii VRH .

# **Conclusion générale**



---

## Conclusion générale

---

Dans ce travail de Master, nous avons élaboré une série de cuprates supraconducteurs à haute température critique de stœchiométrie  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ) de la phase Bi-2201 sous forme de céramiques par la méthode de réaction à l'état solide dans l'air.

Notre objectif a été l'étude de l'effet du dopage par le zirconium effectué dans les sites de strontium des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$  sur leurs propriétés structurales et supraconductrices, et de les caractériser par les deux techniques de caractérisation DRX et mesure de la résistivité électrique en fonction de la température à champ nul par la méthode des quatre pointes.

L'analyse structurale des trois échantillons parla diffraction des rayons X, DRX a montré que :

- ❑ Le diffractogramme de DRX obtenu de l'échantillon non dopé Zr00 dans l'intervalle angulaire  $2\theta = [3^\circ, 65^\circ]$  est référé à la phase Bi-2201 de Raveau nommée **phase B**, résultat justifié par la présence des deux pics (002) et (113) caractérisant cette phase aux positions angulaires  $2\theta = 7.2^\circ$  et  $2\theta = 25.80^\circ$ , respectivement.
- ❑ Pour les deux échantillons dopés au zirconium Zr0.2 et Zr0.4, la structure est complètement différente. Les diffractogrammes de DRX de ceux-ci, sont référés à la phase Bi-2201 semiconductrice nommée **phase A**. Ce résultat est confirmé par l'apparition des deux pics caractéristiques de cette phase (200) et (-315) observés respectivement aux positions angulaires :  $2\theta = 7.4^\circ$  et  $2\theta = 26.77^\circ$  sur les diagrammes de DRX des deux échantillons dopés.
- ❑ L'analyse a montré aussi, l'apparition de plusieurs pics satellites de faible intensité près des pics principaux sur les diffractogrammes de DRX des différents échantillons qui peuvent être attribués à la modulation de structure.
- ❑ L'introduction du zirconium dans les composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-x}\text{Zr}_x\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$  a conduit :
  - D'une part, à une augmentation de l'intensité des pics principaux (200), (-111), (-313), (511), (-515), (-116) et (-117) de la phase Bi-2201(A) tandis que celle du pic (710) a noté une diminution remarquable ;
  - Et d'autre part, à un déplacement de ces pics en position angulaire à gauche des diffractogrammes (vers les valeurs basses de  $2\theta$ ).

## Conclusion générale

---

L'affinement des diagrammes de DRX des échantillons dopés effectué à l'aide du logiciel Jana 2006 a révélé que les valeurs des paramètres de maille a, b et c augmentent en fonction du dopage, ce qui explique l'augmentation du volume de la maille élémentaire en fonction du dopage.

La mesure de l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température à champ magnétique nul des trois échantillons par la méthode des quatre pointes a montré que :

- ❑ La transition supraconductrice dans l'échantillon non dopé ZrO<sub>0</sub> s'effectue en une seule étape, à une température de début de transition  $T_{C, ON} = 28.98 \text{ K}$ . La largeur de transition supraconductrice est  $\Delta T_C = 13.673 \text{ K}$  et l'échantillon devient purement supraconducteur à une température de la fin de transition  $T_{C, OFF} = 15.327 \text{ K}$ .
- ❑ Disparition de la supraconductivité dans les échantillons dopés, et les courbes de résistivité électrique en fonction de la température des deux échantillons dopés Zr<sub>0.2</sub> et Zr<sub>0.4</sub> manifestent un comportement semi conducteur.
- ❑ Augmentation de la résistivité électrique d'une manière brutale aux basses températures. Celle-ci augmente en augmentant le dopage.

Il se peut que la disparition de la supraconductivité dans les échantillons dopés au zirconium revienne à la localisation des porteurs de charge dans les plans CuO<sub>2</sub> et à l'intercalation des excès d'oxygène.

La simulation des courbes de résistivité des échantillons dopés en Zr en utilisant différents modèles de la littérature a montré que :

- ❑ La conduction électronique dans l'échantillon dopé Zr<sub>0.2</sub> s'effectue en deux étapes :
  - par activation thermique d'un état localisé à un autre voisin aux températures  $T > 70 \text{ K}$ , en consommant une énergie d'activation moyenne  $E_a = 7.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$  ;
  - par des sauts électroniques à distance variable 2D-VRH de Mott aux températures  $T < 70 \text{ K}$ .
- ❑ Pour l'échantillon dopé Zr<sub>0.4</sub>, la conduction électronique s'effectue par des sauts électroniques à distance variable 2D-VRH de Mott le long de l'intervalle de température.

# Références

## Références

---

- [1] J.G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [3] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* 68 (1987) 421-423.
- [4] H. Maeda, Tanaka, M. Fuksutumi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L209.
- [5] S.Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M. Sato, J. Akimutsu, *Solid state Commun.*65 (1988) 1329 - 1331.
- [6] Z. Z. Sheng, A. M. Herman, *Nature* 332 (1988) 138.
- [7] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Nature* 362 (1993) 226.
- [8] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gud, H. R. Ott, *Nature* 363 (1993) 56.
- [9] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
- [10] H. K. Onnes. *The Superconductivity of Mercury, Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden, Vol. 120b* (1911).
- [11] W. Meissner et R. Ochsenfeld, « Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit », *Naturwissenschaften*, vol. 21, n° 44.788–787(1933).
- [12] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu. *Nature* 410 (2001) 63.
- [13] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano et H. Hosono , *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, (2008) 3296-3297.
- [14] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa et K. Shimizu. *Nature Physics*, vol. 12 (2016) 835–838.
- [15] A. Abbassi, «Thèse de Doctorat», Université Abdelmalek Essaadi de Tanger, (2014).
- [16] P. Mangin, *Supraconductivité, un condensât de physique, en cours d'édition* (2005).
- [17] N. W. Ashcroft, *Physical Review Letters*, vol. 21(1968) 1748–1749.
- [18] P. Cristopher, «Thèse de Doctorat», Université de Grenoble I-Joseph Fourier, (2003).
- [19] J. C. FRISON, «Thèse de doctorat», Université de Bordeaux, France (1990).
- [20] F. London and H. London, *Proc. Roy. Soc. A* 149 (1935) 72.
- [21] A. A. Abrikosov, *Zh. Eksperim. T. Fiz***32** (1957) 1442.
- [22] W.M.Nicolas, L.Julien, S.Edouard, «Les Matériaux Supraconducteurs», pp.5-10, *Rapport d'Epistemologie*, Juillet (2002).
- [23] L. N. Cooper *Phys.* **104**, 1189 (1956).

## Références

---

- [24] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*. Dover Publications. p. 63. ISBN 0-486-43503-2. (1999).
- [25] S. Geoffrey, «Mémoire de DEA en physique», Université catholique de Louvain, Belgique, (1999).
- [26] F. Legendre, «Thèse de doctorat en sciences», Université de Lille I, France (1997).
- [27] R. M. Hazen. «Crystal Structures of High-Temperature Superconductors»; In Donald M.Ginsberg, editor, *Physical Properties of High-Temperature Superconductors II*, pp. 121–198, Singapore, .World Scientific 1990.
- [28] Y. Gallais, «Thèse de Doctorat», Université Paris sud, (2003).
- [29] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, *Physical Review B*, Volume 41, Number 10 (1990).
- [30] Louis ZANI, « Thèse de doctorat », l'école polytechnique. France (1998).
- [31] R. Yoshizaki, J. Fujikami, T. Ishigaki, H. Asano, *Physica C* 171 (1990) 315.
- [32] J. W. Harris, Y. F. Yan, P. Matl, N. P. Ong, P. W. Anderson, T. Kimura et K. Kitazawa, *Phys. Rev. Lett* **75** (1995) 1391.
- [33] H. Shaked, P.M.Keane, J.C.Rodriguez, F.F.Owen, R.L.Hitterman, et J.D.Jorgensen,«Crystal Structures of The High-Tc Superconducting Cooper-Oxides», Elsevier Science, (1994).
- [34] Z. Konstantinović, Z. Z.Li, H. Raffy .*Physica C* 351 (2001) 163-168.
- [35] A. R. Moodenbaugh, D. A. Fischer, Y. L. Wang, Y. Fukumoto. *Physica C* **268**, (1996) 107-114.
- [36] S. R. Raveau et al. *Phys. Soc. Meeting*, New orleans , LA. March (1988).
- [37] R. S. Roth et al. *J. Mater. Res.*, Vol.5, No.1, (1990) pp.46-52.
- [38] A. Amira et al. *Solid State Sciences* 12(2010) 699-705.
- [39] M. Kato, K. Yoshimura, K.Kosuge. *J. Solide State Chem.*133(1997)372.
- [40] X. Gaojie, M.Zhiqiang, T.Mingliang ,Z. Yuheng. *Physica C* 271(1996) 251.
- [41] N. R. Khasanova, E. V. Antipov. *Physica C* 246 (1995)241-252.
- [42] B. Sun, T. Shen, Y. Zhang, Y. Qi. *Procedia Engineering* 27 (2012) 30-37.
- [43] R. Yoshizaki, T. Yamamoto, H. Ikeda, K. Kadowaki. *Journal of Physics : Conference Series* 400 (2012) 022142.
- [44] Y .Arao, M .Tange, M .Yokoshima, H. Ikeda, R .Yoshizaki. *Physica C*426–426 (2005) 351–354.

## Références

---

- [45] R. Yoshizaki, T. Yamamoto, H. Ikeda, K. Kadowaki. *Physica C* 470 (2010) 5193-12410.
- [46] P. Mandal, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 13102.
- [47] X. H. Gao, D. Gao, G. D. Zheng and S. Gao *Modern Phys. Lett. B* 6 (1992) 943–54.
- [48] M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muramachi, S. Takekawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L833.
- [49] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer et J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 41 (1990). 6621.
- [50] N. F. Mott, E. A. Davis, 'Electronic Processes in Non-Crystalline Materials', Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford (1979).
- [51] D. Mandrus, L. Forro, C. Kendziora et L. Mihaly, *Phys. Rev. B* 44, (1991). 2418.
- [52] C. Quitmann, D. Andrich, C. Jarchow, M. Fleuster, B. Beschoten, G. Güntherodt, V. V. Moshchalkov, G. Mante et R. Manzke, *Phys. Rev. B* 46 (1992). 11813.
- [53] P. Strobel, T. Fournier, *J. Less-Common Met.* 164 – 165 (1990) 519.
- [54] W. R. Mckinnon, E. Tselepis, Y. Le Page, S.P. McAlister et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4489.
- [55] Z. Mao, J. Zuo, M. Tian, G. Xu, C. Xu, Y. Wang, J. Zhu, Y. Zhang. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 12410.
- [56] G. Xu, Q. Pu, Z. Ding, Y. Zhang. *Physica C* 340 (2000) 178.
- [57] J. Pannetier. *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres*. Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).
- [58] J. I. Langford, D. Louër. *Powder diffraction*. *Rep. Prog. Phys.*, 59(1996)131.
- [59] H. Reitveld. *Journal of Applied Crystallography* 2(2) (1969) 65-71.
- [60] R. Kleiner, P. Müller. *Phys. Rev B* 49 (1994)1327-41.
- [61] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006, The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [62] M. Onoda, M. Sato, *Solid State Commun.* 67 (1988)799.
- [63] H. Leligny, S. Durčok, P. Labbe, M. Ledesert and B. Raveau, *Acta Cryst.* B48(1992) 407-418.
- [64] S.B. Samanta, P.K. Dutta, V.P.S. Awana, E. Gmeini, A.V. Narhkar, High resolution STM/STS studies of Bi–O redoxlayers and superconductivity in pure and substituted Bi-2212 high- $T_C$  cuprate, *Physica C* 178 (1991) 171–181.
- [65] J. David Van Horn, *Electronic Table of Shannon Ionic Radii* (2001).

## Références

---

- [66] B. Jayaram, P.C. Lauchesteraud, M.T. Weller, Localization and interaction effects during superconductor-insulator transition of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ , *Phys. Rev. B* 43 (1991)5444.
- [67] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijhoff, G. Tendeloo and S. Ameliche, *Physica C* 168 (1988) 325.
- [68] P. L. Gay and P. Day, *Physica C* 152 (1988) 335.
- [69] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, A. Smit and G. Van Tendelon, *Physica C* 425 (1990) 168.
- [70] N. R. Khasanova, E. V. Antipov. *Physica C* 246 (1995)241-252.
- [71] C. C. Toraedi, E.M. Carron. *Physica C* 176 51991° 347.
- [72] A. Amira, F. Bouaïcha, N. Boussouf, M.F. Mosbah. *Solid State Sciences* 12 (2010) 699–705.
- [73] Y. Inoue, Y. Shichi, F. Munakata, M. Yamanaka, Y. Koyoma. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 7307.
- [74] R. M. Fleming, S. A. Sunshine. *Physica C* 173 (1991) 37.
- [75] CH. Kittel, « *Physique de l'état solide* », Ed. Dunod, 8<sup>ème</sup> Edition, p.249 (2007).
- [76] B.Pignon, C.Autret-Lambert, A . Ruyter, R . Decourt, J. M. Bassat, I. Monot-Laffez, L.Ammor, *Physica C* 468 (2008) 865.
- [77] Y. Jang Song, J. B. Hong, B. H. Min et K. J. Lee, *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 59 (2011) 312.
- [78] R.Horyń, J. Ziaja, P.W.Klamut, I.Benzarand and M. Wołczyrz. *Journal of the Less-Common Metals*, 166(1990) L1-L5.

# **Annexes**



# Annexe I      Rapports JANA de l'affinement des diffractogrammes de DRX des composés nommés Zr0, Zr0.2 et Zr0.4

## A. Affinement des diagrammes de DRX des composés en trois dimensions (sans modulation)

### A.1. Composé Zr00

|   |  |
|---|--|
| Refinement program  | page= 1  |
| structure : Zr00  | 11:06:52 12-06-20  |
| *****   |  |
| * Radiation *   |  |
| *****   |  |
| Radiation type: X-ray tube  |  |
| Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497 |  |
| Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47   |  |
| *****   |  |
| * Structure data *  |  |
| *****   |  |
| Cell parameters : 5.3702 5.3532 24.4714 90.000 90.000 90.000 Volume : 703.5                     |  |
| Reciprocal parameters : 0.186211 0.186805 0.040864 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001421       |  |
| <b>Centrosymmetric space group: A2/a Number : 15</b>  |  |
| Equations induced by symmetry :   |  |
| alpha=90 , gamma=90   |  |
| Last screen information window:   |  |
| -----   |  |
| Profile R factors :[4063/40+1], Damping factor: 1.0000  |  |
| <b>GOF = 2.00Rp = 13.10 wRp = 19.06</b>   |  |
| -----   |  |
| <b>a</b>  | <b>b</b>   |
| <b>c</b>  | <b>alpha</b>   |
| <b>beta</b>   | <b>gamma</b>   |
| <b>Volume</b>   | <b>Density</b>   |
| 5   | 5.370753* 5.354847 24.47380 90.00000 90.00000 90.00000 703.8558 0.000000 0.37  |
| 6   | 5.371070* 5.354967 24.47472 90.00000 90.00000 90.00000 703.9395 0.000000 0.20  |
| 7   | 5.371247* 5.355068 24.47516 90.00000 90.00000 90.00000 703.9885 0.000000 0.20  |
| 8   | 5.371420* 5.355163 24.47525 90.00000 90.00000 90.00000 704.0264 0.000000 0.16  |
| 9   | 5.371561 5.355192 24.47523* 90.00000 90.00000 90.00000 704.0480 0.000000 0.11  |
| <b>10</b>   | <b>5.371551 5.355185 24.47569 90.00000 90.00000 90.00000 704.0590 0.000000</b> |

**Tableau 1.** Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX du composé Zr00.

# Annexe I      Rapports JANA de l'affinement des diffractogrammes de DRX des composés nommés Zr0, Zr0.2 et Zr0.4

## A.2. Composé Zr0.2

|   |                   |
|---|-------------------|
| Refinement program  | page= 1           |
| <b>structure : Zr0.2</b>  | 11:13:23 12-06-20 |
| *****   |                   |
| * Radiation *   |                   |
| *****   |                   |
| Radiation type: X-ray tube  |                   |
| Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497 |                   |
| Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47   |                   |
| *****   |                   |
| * Structure data *  |                   |
| *****   |                   |
| Cell parameters : 24.7120 5.4286 21.7536 90.000 105.332 90.000 Volume : 2814.4                  |                   |
| Reciprocal parameters : 0.041959 0.184209 0.047666 90.000 74.668 90.000 Volume : 0.000355       |                   |
| <b>Centrosymmetric space group: C2/m Number : 12</b>  |                   |
| Equations induced by symmetry :   |                   |
| alpha=90, gamma=90  |                   |
| Last screen information window:   |                   |
| -----   |                   |
| Profile R factors :[4063/36+1], Damping factor: 1.0000  |                   |
| <b>GOF = 1.27Rp = 7.66 wRp = 11.63</b>  |                   |
| -----   |                   |
| <b>a      b      c      alpha      beta      gamma      Volume      Density</b>                 |                   |
| 5    24.70039 5.427247 21.74476 90.00000 105.3024 90.00000 2811.649 0.000000* -1.63             |                   |
| 6    24.69902 5.426843 21.74339 90.00000 105.2989 90.00000 2811.153 0.000000* -1.52             |                   |
| 7    24.69774 5.426393 21.74206 90.00000 105.2958 90.00000 2810.645 0.000000* -1.58             |                   |
| 8    24.69681 5.425865* 21.74083 90.00000 105.2933 90.00000 2810.140 0.000000 -1.51             |                   |
| 9    24.69588 5.425293* 21.73960 90.00000 105.2910 90.00000 2809.610 0.000000 -1.74             |                   |
| <b>10    24.69516 5.424621 21.73837 90.00000 105.2890 90.00000 2809.048 0.000000</b>            |                   |

**Tableau 2.** Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX du composé Zr0.2.

# Annexe I      Rapports JANA de l'affinement des diffractogrammes de DRX des composés nommés Zr0, Zr0.2 et Zr0.4

## A.3. Composé Zr0.4

| Refinement program  | page= 1   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|---|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|---------|---|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------------|---|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------------|---|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------------|---|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------------|---|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| structure : <b>Zr0.4</b>  | 11:20:54 12-06-20   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| *****   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| * Radiation *   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| *****   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Radiation type: X-ray tube  |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497 |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| *****   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| * Structure data *  |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| *****   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Cell parameters   | : 24.8108 5.4284 21.7827 90.000 105.492 90.000 Volume : 2827.2  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Reciprocal parameters   | : 0.041825 0.184216 0.047639 90.000 74.508 90.000 Volume : 0.000354   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Centrosymmetric space group: C2/m Number : 12</b>  |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Equations induced by symmetry :   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| alpha=90, gamma=90  |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Last screen information window:   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| -----   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Profile R factors :[4063/35+1], Damping factor: 1.0000  |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>GOF = 1.35Rp = 7.67 wRp = 11.93</b>  |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| =====   |   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|   | <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 5%;"></th> <th style="width: 10%;">a</th> <th style="width: 10%;">b</th> <th style="width: 10%;">c</th> <th style="width: 10%;">alpha</th> <th style="width: 10%;">beta</th> <th style="width: 10%;">gamma</th> <th style="width: 10%;">Volume</th> <th style="width: 10%;">Density</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5</td> <td>24.81196</td> <td>5.425698</td> <td>21.77408</td> <td>90.00000</td> <td>105.4434*</td> <td>90.00000</td> <td>2825.439</td> <td>0.000000 -1.05</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>24.81277</td> <td>5.425423</td> <td>21.77422</td> <td>90.00000</td> <td>105.4373*</td> <td>90.00000</td> <td>2825.488</td> <td>0.000000 -1.36</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>24.81265</td> <td>5.425072</td> <td>21.77352</td> <td>90.00000</td> <td>105.4297*</td> <td>90.00000</td> <td>2825.304</td> <td>0.000000 -1.29</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>24.81166</td> <td>5.424582</td> <td>21.77236</td> <td>90.00000</td> <td>105.4228*</td> <td>90.00000</td> <td>2824.879</td> <td>0.000000 -1.15</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>24.81223</td> <td>5.424257</td> <td>21.77283</td> <td>90.00000</td> <td>105.4160*</td> <td>90.00000</td> <td>2824.928</td> <td>0.000000 -1.08</td> </tr> <tr> <td><b>10</b></td> <td><b>24.81159</b></td> <td><b>5.423926</b></td> <td><b>21.77230</b></td> <td><b>90.00000</b></td> <td><b>105.4100</b></td> <td><b>90.00000</b></td> <td><b>2824.696</b></td> <td><b>0.000000</b></td> </tr> </tbody> </table> |                 | a               | b               | c               | alpha           | beta            | gamma           | Volume | Density | 5 | 24.81196 | 5.425698 | 21.77408 | 90.00000 | 105.4434* | 90.00000 | 2825.439 | 0.000000 -1.05 | 6 | 24.81277 | 5.425423 | 21.77422 | 90.00000 | 105.4373* | 90.00000 | 2825.488 | 0.000000 -1.36 | 7 | 24.81265 | 5.425072 | 21.77352 | 90.00000 | 105.4297* | 90.00000 | 2825.304 | 0.000000 -1.29 | 8 | 24.81166 | 5.424582 | 21.77236 | 90.00000 | 105.4228* | 90.00000 | 2824.879 | 0.000000 -1.15 | 9 | 24.81223 | 5.424257 | 21.77283 | 90.00000 | 105.4160* | 90.00000 | 2824.928 | 0.000000 -1.08 | <b>10</b> | <b>24.81159</b> | <b>5.423926</b> | <b>21.77230</b> | <b>90.00000</b> | <b>105.4100</b> | <b>90.00000</b> | <b>2824.696</b> | <b>0.000000</b> |
|   | a   | b               | c               | alpha           | beta            | gamma           | Volume          | Density         |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 5   | 24.81196  | 5.425698        | 21.77408        | 90.00000        | 105.4434*       | 90.00000        | 2825.439        | 0.000000 -1.05  |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 6   | 24.81277  | 5.425423        | 21.77422        | 90.00000        | 105.4373*       | 90.00000        | 2825.488        | 0.000000 -1.36  |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 7   | 24.81265  | 5.425072        | 21.77352        | 90.00000        | 105.4297*       | 90.00000        | 2825.304        | 0.000000 -1.29  |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 8   | 24.81166  | 5.424582        | 21.77236        | 90.00000        | 105.4228*       | 90.00000        | 2824.879        | 0.000000 -1.15  |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 9   | 24.81223  | 5.424257        | 21.77283        | 90.00000        | 105.4160*       | 90.00000        | 2824.928        | 0.000000 -1.08  |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>10</b>   | <b>24.81159</b>   | <b>5.423926</b> | <b>21.77230</b> | <b>90.00000</b> | <b>105.4100</b> | <b>90.00000</b> | <b>2824.696</b> | <b>0.000000</b> |        |         |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |   |          |          |          |          |           |          |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

**Tableau 3.** Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX du composé Zr0.4.

# Annexe I      Rapports JANA de l'affinement des diffractogrammes de DRX des composés nommés Zr0, Zr0.2 et Zr0.4

## B. Affinement des diagrammes de DRX des composés en quatre dimensions (avec modulation)

### B.1. Composé Zr00

|   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Refinement program  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | page= 1           |                 |
| <b>Structure : Zr00</b>   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 17:24:08 07-06-20 |                 |
| The following lines were read as a control data :   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Radiation type: X-ray tube  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| * Structure data *  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Cell parameters : 5.3708 5.3506 24.4357 90.000 90.000 90.000 Volume : 702.2                     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Reciprocal parameters : 0.186191 0.186894 0.040924 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.001424       |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| <b>Modulation vector q(1): 0.200000 0.000000 0.600000</b>                                       |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| <b>Centrosymmetric super-space group: A2/a(a0g)00 Number : 15</b>                               |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Equations induced by symmetry :   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| alpha=90 , gamma=90   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Structure factors calculated by Gaussian integration; number of grids :                         |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| -----   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| Profile R factors :[4063/35+1], Damping factor: 1.0000  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| <b>GOF = 1.56Rp = 9.49 wRp = 14.86</b>  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| =====   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                   |                 |
| <b>a</b>  | <b>b</b>        | <b>c</b>        | <b>alpha</b>    | <b>beta</b>     | <b>gamma</b>    | <b>Volume</b>   | <b>Density</b>  | <b>q1</b>       | <b>q2</b>       | <b>q3</b>         |                 |
| 5   | 5.360735        | 5.354235*       | 24.43203        | 90.00000        | 90.00000        | 90.00000        | 701.2635        | 0.000000        | 0.990.212996*   | 0.000000          | 0.552288 2.15   |
| 6   | 5.360224        | 5.354848*       | 24.43438        | 90.00000        | 90.00000        | 90.00000        | 701.3445        | 0.000000        | 0.690.213893*   | 0.000000          | 0.549951 2.03   |
| 7   | 5.359890        | 5.355278        | 24.43497        | 90.00000        | 90.00000        | 90.00000        | 701.3743        | 0.000000*       | -0.500.214752*  | 0.000000          | 0.549258 1.85   |
| 8   | 5.359662        | 5.355497        | 24.43480        | 90.00000        | 90.00000        | 90.00000        | 701.3679        | 0.000000*       | -0.340.215547*  | 0.000000          | 0.549118 1.60   |
| 9   | 5.359506        | 5.355555        | 24.43458        | 90.00000        | 90.00000        | 90.00000        | 701.3487        | 0.000000*       | -0.240.216243*  | 0.000000          | 0.549086 1.35   |
| <b>10</b>   | <b>5.359420</b> | <b>5.355470</b> | <b>24.43463</b> | <b>90.00000</b> | <b>90.00000</b> | <b>90.00000</b> | <b>701.3281</b> | <b>0.000000</b> | <b>0.216834</b> | <b>0.000000</b>   | <b>0.549100</b> |

**Tableau 4.** Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX du composé Zr00.

# Annexe I      Rapports JANA de l'affinement des diffractogrammes de DRX des composés nommés Zr0, Zr0.2 et Zr0.4

## B.2. Composé Zr0.2

|   |  |
|---|--|
| Refinement program  | page= 1  |
| <b>structure : Zr0.2</b>  | 22:24:44 13-12-19  |
| The following lines were read as a control data :   |  |
| * Radiation *   |  |
| Radiation type: X-ray tube  |  |
| Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpa2)/I(KAlpa1): 0.497 |  |
| Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47                                       |  |
| * Structure data *  |  |
| Cell parameters : 24.8080 5.4310 21.8110 90.000 105.583 90.000 Volume : 2830.6                |  |
| Reciprocal parameters : 0.041848 0.184128 0.047598 90.000 74.417 90.000 Volume : 0.000353     |  |
| <b>Modulation vector q(1): 0.151100 0.000000 0.598500</b>                                     |  |
| <b>Centrosymmetric super-space group: C2/m(a0g)00 Number : 12</b>                             |  |
| Equations induced by symmetry :   |  |
| alpha=90, gamma=90  |  |
| Structure factors calculated by Gaussian integration; number of grids : 32                    |  |
| Last screen information window:   |  |
| -----   |  |
| Profile R factors :[4063/36+1], Damping factor: 1.0000  |  |
| <b>GOF = 1.11Rp = 6.62 wRp = 10.12</b>  |  |
| -----   |  |
| <b>a</b>  | <b>b</b>   |
| <b>c</b>  | <b>alpha</b>   |
| <b>beta</b>   | <b>gamma</b>   |
| <b>Volume</b>   | <b>Density</b>   |
| <b>q1</b>   | <b>q2</b>  |
| <b>q3</b>   |  |
| 5   | 24.80426 5.430190 21.80670* 90.00000 105.5825 90.00000 2829.228 0.000000 -3.65 0.146796* 0.000000 0.599225 -2.45 |
| 6   | 24.80190 5.429970 21.80380* 90.00000 105.5806 90.00000 2828.494 0.000000 -2.840.145407* 0.000000 0.599977 -1.80  |
| 7   | 24.80010 5.429815 21.80132* 90.00000 105.5804 90.00000 2827.888 0.000000 -1.77 0.144288* 0.000000 0.600721 -1.13 |
| 8   | 24.79886 5.429615 21.79960* 90.00000 105.5823 90.00000 2827.394 0.000000 -1.620.143532 0.000000 0.601363* 0.99   |
| 9   | 24.79771 5.429445 21.79799* 90.00000 105.5839 90.00000 2826.943 0.000000 -1.210.142952 0.000000 0.602077* 0.90   |
| <b>10</b>   | <b>24.79680 5.429213 21.79673 90.00000 105.5862 90.00000 2826.524 0.000000 0.142719 0.000000 0.602739</b>        |

**Tableau 5.** Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX du composé Zr0.2.

# Annexe I      Rapports JANA de l'affinement des diffractogrammes de DRX des composés nommés Zr0, Zr0.2 et Zr0.4

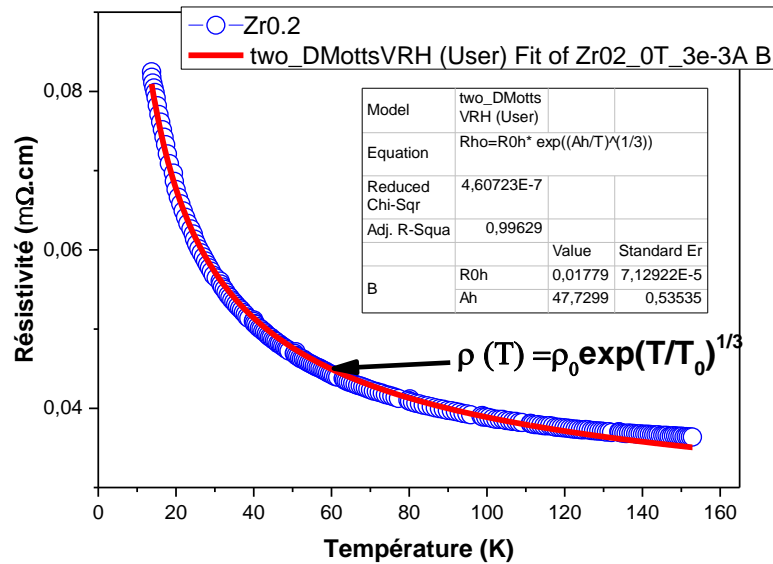
## B.3. Composé Zr0.4

| Refinement program  | page= 1  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|---|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|----|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|--------------|----------|----------------|---|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|----------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------------|----------|----------------|---|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------|----------|----------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------------|----------|----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| structure : <b>Zr0.4</b>  | 22:49:00 13-12-19  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| * Powder parameters *   |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| * Radiation *   |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Radiation type: X-ray tube  |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpa2)/I(KAlpa1): 0.497 |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47                                       |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| * Structure data *  |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Cell parameters : 24.8047 5.4296 21.8025 90.000 105.592 90.000 Volume : 2828.3                |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Reciprocal parameters : 0.041855 0.184175 0.047619 90.000 74.408 90.000 Volume : 0.000354     |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Modulation vector q(1): 0.142780 0.000000 0.602013</b>                                     |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>Centrosymmetric super-space group: C2/m(a0g)00 Number : 12</b>                             |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Last screen information window:   |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| -----   |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| Profile R factors :[4063/38+1], Damping factor: 1.0000  |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>GOF = 1.11Rp = 6.25 wRp = 9.84</b>   |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| =====   |  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|   | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th>a</th> <th>b</th> <th>c</th> <th>alpha</th> <th>beta</th> <th>gamma</th> <th>Volume</th> <th>Density</th> <th>q1</th> <th>q2</th> <th>q3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5</td> <td>24.80553</td> <td>5.430064</td> <td>21.80077</td> <td>90.00000</td> <td>105.5948</td> <td>90.00000</td> <td>2828.368*</td> <td>0.000000</td> <td>0.550.141526</td> <td>0.000000</td> <td>0.603733* 0.30</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>24.80588</td> <td>5.430181*</td> <td>21.80040</td> <td>90.00000</td> <td>105.5955</td> <td>90.00000</td> <td>2828.411</td> <td>0.000000</td> <td>0.610.141371</td> <td>0.000000</td> <td>0.603927* 0.39</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>24.80609</td> <td>5.430320</td> <td>21.80006</td> <td>90.00000</td> <td>105.5955</td> <td>90.00000</td> <td>2828.464</td> <td>0.000000*</td> <td>-0.59 0.141132</td> <td>0.000000</td> <td>0.604182* 0.21</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>24.80650</td> <td>5.430440*</td> <td>21.79976</td> <td>90.00000</td> <td>105.5962</td> <td>90.00000</td> <td>2828.524</td> <td>0.000000</td> <td>0.650.140991*</td> <td>0.000000</td> <td>0.604320 -0.36</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>24.80681</td> <td>5.430589</td> <td>21.79945</td> <td>90.00000</td> <td>105.5962</td> <td>90.00000</td> <td>2828.596</td> <td>0.000000*</td> <td>-0.65 0.140740*</td> <td>0.000000</td> <td>0.604546 -0.30</td> </tr> <tr> <td><b>10</b></td> <td><b>24.80721</b></td> <td><b>5.430719</b></td> <td><b>21.79909</b></td> <td><b>90.00000</b></td> <td><b>105.5967</b></td> <td><b>90.00000</b></td> <td><b>2828.656</b></td> <td><b>0.000000</b></td> <td><b>0.140529</b></td> <td><b>0.000000</b></td> <td><b>0.604702</b></td> </tr> </tbody> </table> |                 | a               | b               | c               | alpha           | beta            | gamma           | Volume          | Density         | q1              | q2 | q3 | 5 | 24.80553 | 5.430064 | 21.80077 | 90.00000 | 105.5948 | 90.00000 | 2828.368* | 0.000000 | 0.550.141526 | 0.000000 | 0.603733* 0.30 | 6 | 24.80588 | 5.430181* | 21.80040 | 90.00000 | 105.5955 | 90.00000 | 2828.411 | 0.000000 | 0.610.141371 | 0.000000 | 0.603927* 0.39 | 7 | 24.80609 | 5.430320 | 21.80006 | 90.00000 | 105.5955 | 90.00000 | 2828.464 | 0.000000* | -0.59 0.141132 | 0.000000 | 0.604182* 0.21 | 8 | 24.80650 | 5.430440* | 21.79976 | 90.00000 | 105.5962 | 90.00000 | 2828.524 | 0.000000 | 0.650.140991* | 0.000000 | 0.604320 -0.36 | 9 | 24.80681 | 5.430589 | 21.79945 | 90.00000 | 105.5962 | 90.00000 | 2828.596 | 0.000000* | -0.65 0.140740* | 0.000000 | 0.604546 -0.30 | <b>10</b> | <b>24.80721</b> | <b>5.430719</b> | <b>21.79909</b> | <b>90.00000</b> | <b>105.5967</b> | <b>90.00000</b> | <b>2828.656</b> | <b>0.000000</b> | <b>0.140529</b> | <b>0.000000</b> | <b>0.604702</b> |
|   | a  | b               | c               | alpha           | beta            | gamma           | Volume          | Density         | q1              | q2              | q3              |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 5   | 24.80553   | 5.430064        | 21.80077        | 90.00000        | 105.5948        | 90.00000        | 2828.368*       | 0.000000        | 0.550.141526    | 0.000000        | 0.603733* 0.30  |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 6   | 24.80588   | 5.430181*       | 21.80040        | 90.00000        | 105.5955        | 90.00000        | 2828.411        | 0.000000        | 0.610.141371    | 0.000000        | 0.603927* 0.39  |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 7   | 24.80609   | 5.430320        | 21.80006        | 90.00000        | 105.5955        | 90.00000        | 2828.464        | 0.000000*       | -0.59 0.141132  | 0.000000        | 0.604182* 0.21  |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 8   | 24.80650   | 5.430440*       | 21.79976        | 90.00000        | 105.5962        | 90.00000        | 2828.524        | 0.000000        | 0.650.140991*   | 0.000000        | 0.604320 -0.36  |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| 9   | 24.80681   | 5.430589        | 21.79945        | 90.00000        | 105.5962        | 90.00000        | 2828.596        | 0.000000*       | -0.65 0.140740* | 0.000000        | 0.604546 -0.30  |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| <b>10</b>   | <b>24.80721</b>  | <b>5.430719</b> | <b>21.79909</b> | <b>90.00000</b> | <b>105.5967</b> | <b>90.00000</b> | <b>2828.656</b> | <b>0.000000</b> | <b>0.140529</b> | <b>0.000000</b> | <b>0.604702</b> |    |    |   |          |          |          |          |          |          |           |          |              |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |              |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                |          |                |   |          |           |          |          |          |          |          |          |               |          |                |   |          |          |          |          |          |          |          |           |                 |          |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

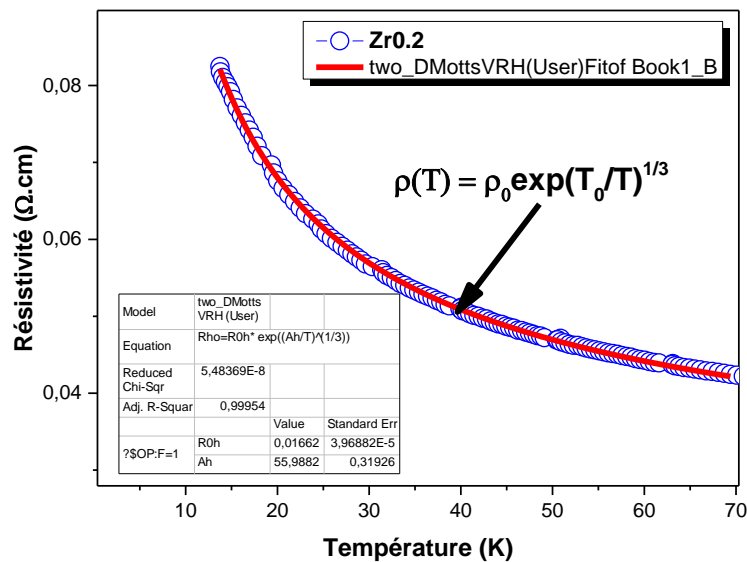
**Tableau 6.** Récapitulatif des résultats de l'affinement par le logiciel Jana 2006 du diagramme expérimental de DRX du composé Zr0.4.

## Annexe II : Résultats de simulation des courbes de résistivité des composé Zr0.2 et Zr0.4 en utilisant quelques modèles de la littérature

### II.1. Simulation de la courbe de résistivité du composé Zr0.2 dans l'intervalle de température [13.7, 153] K en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott

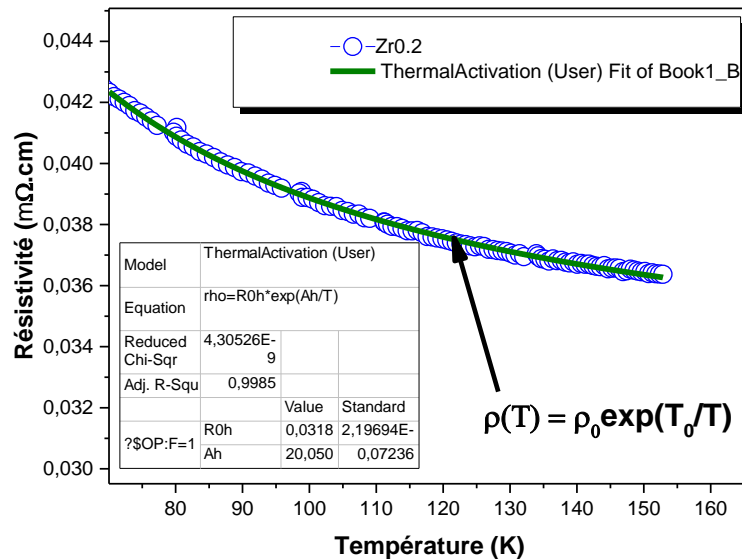


### II.2. Simulation de la courbe de résistivité du composé Zr0.2 à basse température dans l'intervalle de température [13.7, 70] K en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott

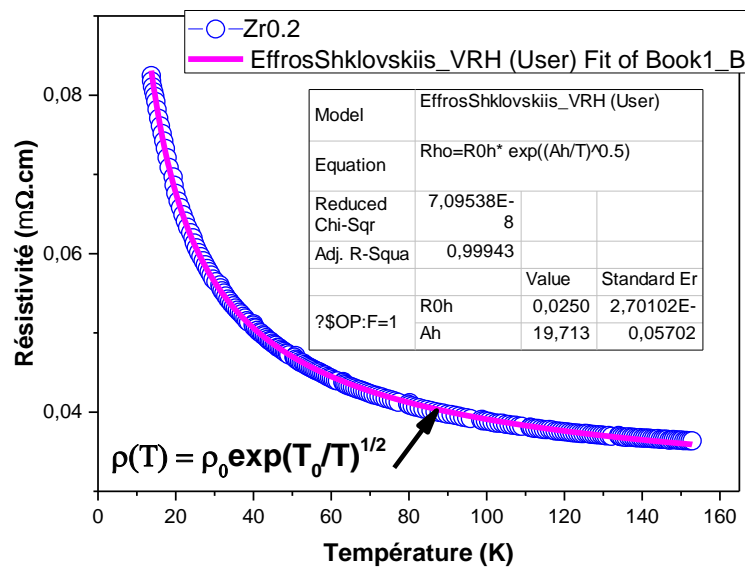


## Annexe II : Résultats de simulation des courbes de résistivité des composé Zr0.2 et Zr0.4 en utilisant quelques modèles de la littérature

### II.3. Simulation de la courbe de résistivité du composé Zr0.2 à haute température dans l'intervalle [70, 153] K en utilisant le modèle d'activation thermique



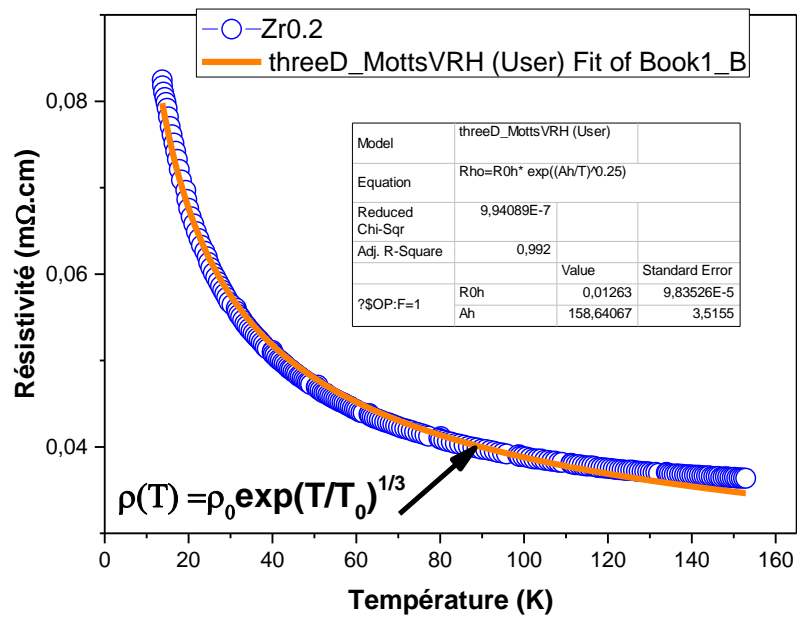
### II.4. Simulation de la courbe de résistivité du composé Zr0.2 à haute température dans l'intervalle [13.7, 153] K en utilisant le modèle d'Effros-Shklovskiis



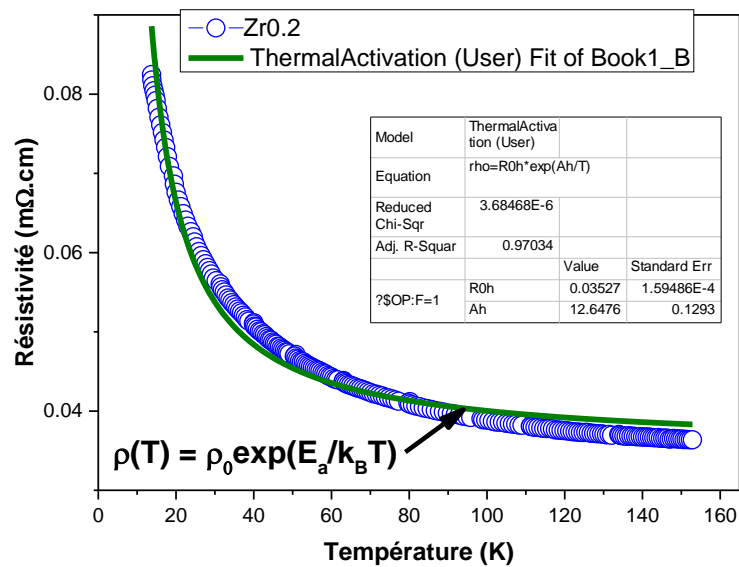


## Annexe II : Résultats de simulation des courbes de résistivité des composé Zr0.2 et Zr0.4 en utilisant quelques modèles de la littérature

### II.5. Simulation de la courbe de résistivité du composé Zr0.2 en utilisant le modèle 3D-VRH de Mott dans l'intervalle de température [13.7, 153] K

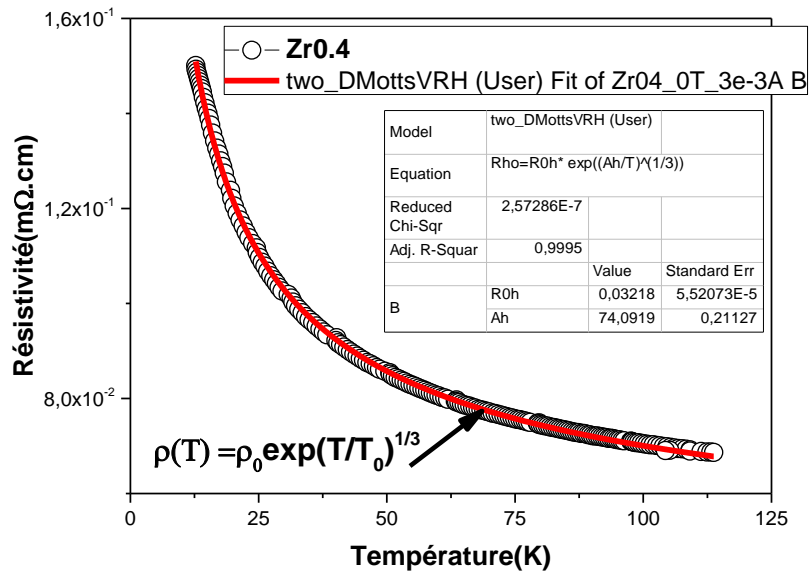


### II.6. Simulation de la courbe de résistivité du composé Zr0.2 en utilisant le modèle d'activation thermique dans l'intervalle de température [13.7, 153] K

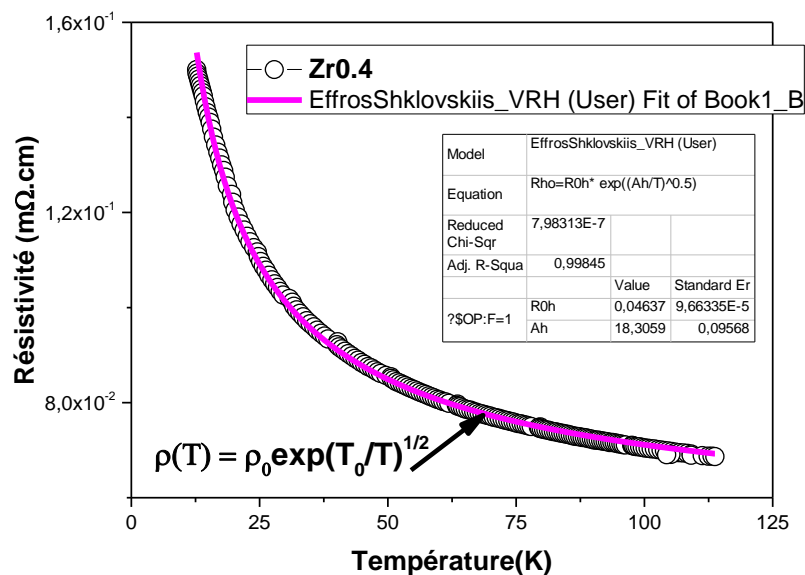


## Annexe II : Résultats de simulation des courbes de résistivité des composé Zr0.2 et Zr0.4 en utilisant quelques modèles de la littérature

### II. 7. Simulation de courbe de résistivité du composé Zr0.4 en utilisant le modèle 2D-VRH de Mott dans l'intervalle de température [12.7 ,114] K

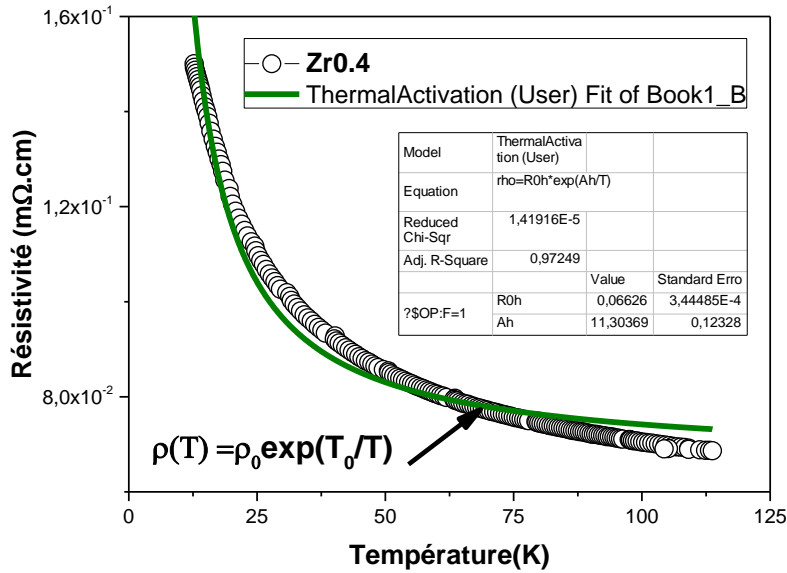


### II. 8. Simulation de courbe de résistivité du composé Zr0.4 en utilisant le modèle d'Effros-Shklovskiis dans l'intervalle de température [12.7 ,114] K

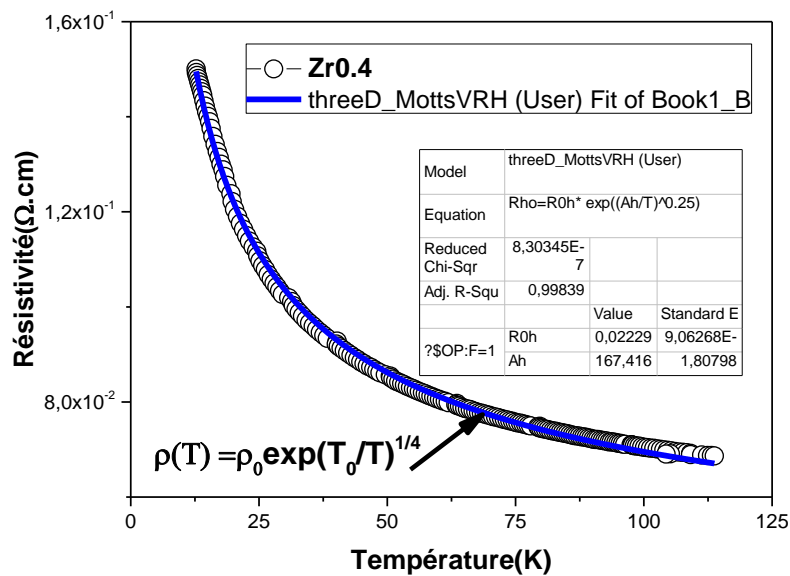


## Annexe II : Résultats de simulation des courbes de résistivité des composé Zr0.2 et Zr0.4 en utilisant quelques modèles de la littérature

### II. 9. Simulation de courbe de résistivité du composé Zr0.4 en utilisant le modèle d'activation thermique dans l'intervalle de température [12.7 ,114] K



### II. 10. Simulation de courbe de résistivité du composé Zr0.4 en utilisant le modèle 3D-VRH de Mott dans l'intervalle de température [12.7 ,114] K



## **Abstract.**

The effect of zirconium  $Zr^{4+}$  substitution on strontium  $Sr^{2+}$  sites in  $Bi_2 Sr_{1.6-x}Zr_x La_{0.4} CuO_{6+\delta}$  compounds (where  $x = 0, 0.2$  and  $0.4$ ) of Bi-2201 phase of BSCCO system on structural and electrical properties has been investigated by XRD analysis and resistivity measurements. XRD investigations showed that the phase in un doped sample Zr00 is identified to be Raveau Bi-2201 phase known phase B. For Zr-substituted samples Zr0.2 and Zr0.4, the structure has completely transformed to that of phase A known under the name Bi-2201 semiconductor, result confirmed by the appearance of the peak (-315) at the bragg position  $2\theta = 26.76^\circ$  on the X-ray diffraction pattern of these samples. Resistivity measurements showed the quench of superconductivity in doped samples and a semi-conducting behavior is observed. The cause of the quench of superconductivity in Zr- doped samples can be attributed to the localization of charge carriers (hole-filling) and excess oxygen intercalation. The semi-conducting behavior in doped samples is described by a two dimensional variable range hopping mechanism (2D-VRH).

**Key words:** Bi-2201, Phase A, Zirconium substitution, 2D-VRH regime, Localization of charge carriers, oxygen intercalation.

## Résumé

L'effet de la substitution du zirconium  $Zr^{4+}$  sur les sites de strontium  $Sr^{2+}$  dans les composés  $Bi_2 Sr_{1.6-x} Zr_x La_{0.4} CuO_{6+\delta}$  (où  $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ) de la phase Bi-2201 du système BSCCO sur les propriétés structurales et électriques a été étudié par analyse de DRX et mesure de résistivité électrique en fonction de la température. Les investigations de DRX ont montré que la phase dans l'échantillon non dopé  $Zr00$  est identifiée comme étant la phase B connue de Raveau ou phase Bi-2201 supraconductrice. Pour les échantillons  $Zr0.2$  et  $Zr0.4$  dopés par Zr, la structure est complètement transformée à celle de la phase A connue sous le nom de Bi - 2201 semi-conductrice, résultat confirmé par l'apparition du pic (-315) à la position de Bragg  $2\theta = 26,76^\circ$  sur le diagramme de diffraction des rayons X de ces échantillons. Les mesures de résistivité ont montré l'extinction de la supraconductivité dans les échantillons dopés et un comportement semi-conducteur est observé. La cause de la disparition de la supraconductivité dans les échantillons dopés au zirconium peut être attribuée à la localisation des porteurs de charge (remplissage des trous) et à l'intercalation en excès d'oxygène. Le comportement semi-conducteur dans les échantillons dopés est décrit par un mécanisme bidimensionnel de saut à portée variable (2D-VRH).

**Mots clés:** Bi-2201, phase A, substitution de zirconium, régime 2D-VRH, localisation des porteurs de charge, intercalation de l'oxygène.

## ملخص

تمت دراسة مفعول استبدال الزركونيوم  $Zr^{4+}$  على مواقع السترونتيوم  $Sr^{2+}$  في المركبات BSCCO  $Bi_2 Sr_{1.6-x} Zr_x La_{0.4} CuO_{6+\delta}$  (حيث  $x = 0, 0.2$  و  $0.4$ ) للطور Bi-2201 لمجموعة BSCCO على الخصائص البنوية والكهربائية باستعمال تحليل DRX وقياس المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة. أظهرت تحاليل DRX أن الطور في العينة غير المطعمة  $Zr00$  هو الطور B المعروف بطور Raveau أو الطور Bi-2201 فائق التوصيل. بالنسبة للعينات المطعمة  $Zr0.2$  و  $Zr0.4$  فقد تم تحول الطور بالكامل إلى الطور A المعروف باسم الطور Bi-2201 شبه الناقل، وهي النتيجة التي أكدها ظهور الخط (-315) عند موقع Bragg  $2\theta = 26.76^\circ$  على مخطط حيود الأشعة السينية لهذه العينات. أظهرت قياسات المقاومة اضمحلال التوصلية الفائقة في العينات المطعمة كما لوحظ سلوك شبه ناقل في منحنيات المقاومة. يمكن أن يرجح سبب اختفاء التوصلية الفائقة في العينات المطعمة بالزركونيوم إلى تموضع حاملات الشحنة (تعبئة الثقوب) وإدراج الأكسجين الإضافي. يوصف سلوك العينات المطعمة كأشبه النواقل بألية القفز بمسافات متغيرة في بعدين (2D-VRH).

**الكلمات المفتاحية:** Bi-2201، الطور A، استبدال الزركونيوم، نظام 2D-VRH، تموضع ناقلات الشحنة، إدراج الأكسجين.