

People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Mohamed Boudiaf University of M'sila
Faculty of Technology



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة المسيلة
كلية التكنولوجيا

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : Génie des Matériaux

Présenté par :

DEKHANE FATIMA

Thème

**Etude l'effet de substitution de Sn sur les propriétés
structurale du supraconducteur « $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ »**

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
RAHMOUNI Zine El Abidine	Professeur	Président
MENASSEL Sihem	MCB	Encadreur
ROKBI Mansour	Professeur	Examineur

Année Universitaire : 2022 / 2023

N° d'ordre : GM/...../2023

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour m'avoir donné la force et le courage nécessaires pour mener à bien cette étude dans des conditions favorables.

J'aimerais également exprimer ma profonde reconnaissance envers mon encadrant, « MENASSEL SIHEM » pour son accueil chaleureux, sa compréhension, sa patience et son soutien inestimable tout au long de ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissant envers les professeurs qui n'ont ménagé aucun effort pour m'enseigner et me guider : ZEGGANE HAUARI, KHOLDOUNE ABDELROOUF et Aimeur NOUREDDINE.

Je souhaite également remercier les distingués professeurs de la Faculté des sciences des matériaux pour leur soutien, leur accueil et leurs précieux conseils : SAHNOUN FADIL et Ammar BOUGEMLIN.

En particulier le professeur : MENADE HERAIZ .

Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de génie mécanique ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à mon apprentissage.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette étude.

DEKHANE FATIMA.



Dédicaces

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères BADRI et NOURI et mes belles sœurs AHLEM et NOUR.

A mon mari qui m'a soutenue et encouragé

A mes très chers MERIAM et IYAD.

A mes amies et mes camarades et a tout ma famille Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.



FATIMA

SOMMAIRE

Introduction générale.....1.

Chapitre I : Généralités sur Les Supraconducteurs

I-1-Introduction.....4

I-2-Histoire des supraconducteurs..... 4

I. 3 Définition.....11

I.4 Les propriétés supraconducteurs.....11

 I.4.1 Résistivité nulle.....11

 I.4.2 Champ magnétique critique (H_c)12

 I.4.3 Densité de courant critique (J_c).....13

 I.4.5 Temperature critique.....14

 I.4.6 Surface critique.....14

 I.4.7 Effet Meissner.....15

I.5 Les différents types de supraconducteurs.....17

 I.5.1 Supraconducteurs de type I.....18

 I.5.2 Supraconducteurs de type II.....19

 I.5.3 Supraconducteurs à haute température critique (SHTc).....20

I.6 Principales applications des supraconducteurs.....23

 I.6.1 Les Trains à Lévitiation Magnétique.....23

 I.6.2 Câbles de transport.....24

 I.6.3 Application médicale.....25

Conclusion.....26

Chapitre II :Structure Cristallographique ,Effet du Dopage , Elaboration, Techniques de Caractérisation et les appareils.

I. Structure cristallographique et effet du dopage

I-1 Généralité sur les propriétés structurales des cuprates supraconducteur.....28

I-2 La structure cristalline des composés à base de bismuth.....29

I-3 L'effet de substitution.....31

I-3-1 Substitutions dans la phase bismuth (Bi2212).....31

I-3-2 Effet de Substitution dans le site Bi.....31

I-3-3 Effet de Substitution dans le site Sr.....31

I-3-4 Effet de Substitution dans le site Ca.....32

I-3-5 Effet de Substitution dans le site Cu.....32

II. Elaboration de la phase Bi-2212 dopé et technique de caractérisation

II.1. Les différentes méthodes d'élaboration des poudres.....32

II-1-1 La voie solide.....32

II-1-2 Sol gel.....32

II-1-3 Coprécipitation.....33

II-1-4 La microémulsion.....33

II-1-5 Voie citrate.....34

II-2 Etapes d'élaboration

II-2-1 Sources d'erreurs.....34

II-2-1-1 Pesée.....34

II-2-1-2 Température dans le four tubulaire.....34

II-2-2 La calcination.....	34
II-2-3 Frittage en phase solide.....	35
II-2-4 L'état solide.....	35
II-2-4-1 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Sn}_y\text{O}_{8+\delta}$	35
III-3 Techniques de caractérisation et les appareils	
III-3-1 Diffraction des rayons X.....	38
III-3-2 Description du diffractomètre.....	39
III-3-3 Analyse des spectres de DRX.....	41
III-3-3-1 Traitement des données.....	41
III-4 Microscopie électronique à balayage	
III-4-1 Généralités.....	41
III-4-2 EDAX et microsonde X.....	43
III-5 Mesure de la résistivité	
III-5-1 Préparation des échantillons.....	43
III-5-2 Principes et conditions de la mesure.....	44

Chapitre III. Résultats et discussions

III. 1. Introduction.....	49
III. 2. Etude des propriétés structurales.....	49
III. 2.1. Diffraction des rayons X.....	49
III. 2.3. Observations de la microstructure au MEB.....	51
III. 3. Propriété électrique.....	53
III.3.1. Résistivité électrique.....	53

Conclusion Générale.....55

Listes des Tables

Chapitre I

Tableau I.1 : Petit historique de la supraconductivité	10
Tableau I.2 : Liste de quelques matériaux supraconducteurs de type I	19
Tableau I.3 : Matériaux supraconducteurs à Haute Température critique (SHTC).....	22

Chapitre II

Tableau I.1 : Caractéristiques critiques intrinsèques de quelques matériaux supraconducteurs...29	
Tableau I.2: Paramètres de mailles et T_c des trois phases de la famille BSCCO.....	31

Chapitre III

Tableau III.1: Les paramètres de maille de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	49
Tableau III. 2. Températures critique T_c , on $T_{c, \text{off}}$ des composés dopés et non dope.....	54

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Résistance en (Ω) d'un spécimen de mercure en fonction de la température absolue.....	4
Figure I.2 : Mise en évidence expérimentale.....	6
Figure I.3 : Structure cristalline de $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ et les plans CuO_2 responsables de la supraconductivité.....	9
Figure I.4 : Température critique de certains matériaux supraconducteurs en fonction de leur année de découverte	9
Figure I.5 : Variation de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur.....	12
Figure I.6 : Variation du champ critique en fonction de la température.....	13

Figure I.7 : Caractéristique E(J) d'un supraconducteur en fonction du courant appliqué.....	13
Figure I.8: Résistance du mercure en fonction de la température.....	14
Figure I.9 : Surface critique délimitant la région ou existe la supraconductivité.....	15
Fig I.10 : Image montrant l'effet Meissner dans un supraconducteur.....	16
Figure I.11 . a) Effet Meissner dans une sphère supraconductrice refroidie dans un champ magnétique constant. Au passage de la température de transition. Les lignes d'induction B sont éjectées de la sphère	
b): mise en évidence expérimentale.....	16
Figure I.12 . Comportement d'un conducteur parfait, d'un supraconducteur massif et d'un supraconducteur troué en présence et non d'un champ magnétique.....	17
Figure I.13 : Supraconducteur de type I.....	18
Figure I.14 : Supraconducteur de type II.....	20
Figure I.15 : Fils supraconducteurs HTC	22
Figure I.16: Marché de la supraconductivité (2009).....	23
Figure I.17 : Le Transrapid allemand	24
Figure I.18: Le Maglev japonais.....	24
Figure I.19 : Coupe du câble supraconducteur du projet Long Island (USA) (photo Nexans).....	25
Figure I.20 : Image montre scanner fabriqué par la firme siemens.....	26

Chapitre II

Figure I-1 : Structure cristalline de la famille BSCCO.....	28
Figure II.1 : Mortier et pilon en agate.....	36
Figure II.2 : Schéma d'un moule de pressage uni- axial.....	36
Figure II.3 : Programme thermique pour la calcination.....	37
Figure II.4 : Programme thermique pour le frittage.	37

Figure II.5 : Principale étapes de préparation des céramiques.....	38
Figure II.6 : Interférences constructives des plans parallèles	39
Figure III.1 :Schéma de principe d'un diffractomètre.....	40
Figure III.2 : Photographie du MEB de l'université Abant İzzet Baysal en Turquie.....	41
Figure III.3 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.....	42
Figure III.4 :Le système cryogénique pour la mesure de résistivité.....	45
Fig. III.5. La relation entre la résistivité et la température.....	46
Chapitre III	
Figure III- 1: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.2; \text{ et } 0.3$).....	49
Figure. III-2. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux x d'Etain des composés (Bi)2212.....	50
Figure. III.3. Photographies au MEB des échantillons dopés au Etain et de celui non dopé.....	51
Figure. III.4. Spectre EDX d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{Sn}_x$	52
Figure III. 5. Résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ normalisée à ρ_n (150 K) des échantillons dopés au étain.....	53
Fig. III. 6. Evolution du paramètre $T_{c,on}$ en fonction de x pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$	54

Liste des symboles

Symbole	Désignation
BSCCO	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$
Bi-2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
Bi[Sn]-2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
LSCO	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
YBCO	Oxyde de cuivre et de baryum yttrium ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)
<i>H</i>	Le champ magnétique (A.m-1)
<i>H_c</i>	Champ critique d'un supraconducteur (A.m ⁻¹)
<i>H_{c1}</i>	Premier champ critique d'un supraconducteur de type II (A.m-1)

<i>Hc2</i>	Deuxième champ critique d'un supraconducteur de type II (A.m-1)
<i>P</i>	Densité
<i>Hp</i>	Champ de pénétration d'un supraconducteur (A.m ⁻¹)
<i>J</i>	Densité de courant (A.m ⁻²)
<i>Jc</i>	Densité de courant critique d'un supraconducteur (A.m-2)
<i>Tc</i>	Température critique d'un supraconducteur (K)
<i>Théorie BCS</i>	Théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer
<i>HTSC</i>	Supraconducteur haute température
<i>IRM</i>	Imagerie par résonance magnétique
<i>DRX</i>	Diffraction des rayons X
<i>λ</i>	la longueur d'onde du (DRX) diffraction
<i>θ</i>	angle de diffraction
<i>EDX</i>	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
<i>MEB</i>	Microscope électronique à balayage

Résumé

Dans le but d'étudier l'effet de la substitution de Sr par Sn sur les propriétés structurales et supraconductrices, nous avons élaboré et caractérisé des composés supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}(\text{Sn})$ 2212) avec $x = 0, 0.1, 0.2$ et 0.3 . La méthode de réaction à l'état solide a été utilisée pour préparer les échantillons à partir de poudres de carbonates et d'oxydes primaires de pureté supérieure à 99 %. Les compositions équilibrées selon les proportions Bi/Sr/Cu/Ca/Sn qui représentent 2/2/2/1- x/x ont été utilisées. La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures de résistivité $\rho(T)$ en fonction de la température ont été utilisées pour caractériser les échantillons.

Les résultats du DRX montrent l'obtention du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et la présence des raies de la phase Bi_2O_1 , qui changent en fonction de la proportion d'Etain dans le composé. La structure de l'échantillon est tétragonale, selon les paramètres de maille déterminés par le logiciel Jana 2006. Les micrographies au MEB montrent la structure lamellaire distinctive des composés supraconducteurs à haute température critique.

La température de début de transition diminue et les compositions passent d'un état métallique à un comportement supraconducteur à haute température, selon les mesures de résistivité.

Abstract

In the present work, superconductive compounds $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi(Ce) 2212) with $x = 0, 0.1, 0.2,$ and 0.3 were prepared and characterised. To investigate the influence of Sr to Sn substitution on structural and superconductive properties. Using the solid state method, the samples were prepared from granules of carbonates and primary oxides with a purity of over 99 percent. Utilised are balanced compositions with the ratio Bi//Sr/Cu/Ca/Sn corresponding to $2/2-x/1/2/x$. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and resistivity (T) have been used to characterise the samples.

The DRX results indicate the formation of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$ compound and the presence of the Bi2201 phase. These phases vary in accordance with the titanium concentration in a compound. The cell parameters calculated by the Jana 2006 software indicate that the sample has a tetragonal structure. The characteristic lamellar structure of high critical temperature superconductors is depicted by SEM micrographs.

Measuring resistivity revealed that at elevated temperatures, the compositions transform from a metallic to a superconducting state. It is observed that the transition width ($T_{c\text{-onset}} - T_{c0}$) increases with Ti-doping in BSCCO as the resistivity of samples decreases with decreasing temperature until the superconducting transition for undoped samples.

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بتحضير من اجل دراسة خصائص البنية البلورية والنقل الفائق للمركبات فائق الناقلية $d + 802uCx$ مع $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ وهذا من اجل دراسة تأثير مفعول ابدال ذرات السترونسيوم بذرات القصدير على الخصائص البنيوية وفوق الناقلية . العينات تم تحضيرها انطلاقا من الاكاسيد والكربونات الاولية ذات نقاوة عالية تقدر بحوالي %99 عن طريق خاصية التفاعل في الحالة الصلبة . التركيب المتوازن وفق النسب $Sn/Bi/Sr/Cu/Ca$ الموافقة: $x/x-1/2/2/2$. العينات شخّصت عن طريق التحليل الطيفي للأشعة السينية والمسح المجهر الإلكتروني , قياس المقاومة بدلالة درجة الحرارة .

تظهر نتائج انعراج الأشعة السينية انه تم الحصول على المركب الاساسي وخطوط المرحلة الوسطية . تتغير هذه الاطوار حسب نسبة وجود القصدير في المركب . وضحت ثوابت الشبكة المعينة انطلاقا من برنامج jana 2006 ان البنية البلورية للعينات هي بنية رباعية . ومكنت المشاهدة بالمجهر الإلكتروني الماسح من ملاحظة البنية الطبقيّة التي تتميز بها المركبات فوق الناقلية ذات درجة حرارة .

بينت المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة خاصية الناقلية الفائقة وذلك بمرور من الحالة المعدنية الى الحالة الناقلية , وتبين ان درجة حرارة الانتقال T_c تناقص .

Introduction Général

INTRODUCTION GENERALE

La supraconductivité est un domaine fascinant et stimulant de la physique, en particulier de la physique quantique. Elle continue de susciter des débats parmi les scientifiques et ingénieurs du monde entier en raison de ses avantages potentiels dans nos utilisations quotidiennes. Depuis de nombreuses années, les chercheurs s'efforcent de développer une compréhension de ce phénomène étrange et merveilleux [1]. Ainsi, la supraconductivité est l'un des domaines les plus captivants de la physique moderne [2]. Dans cette optique, nous pouvons retracer brièvement les étapes importantes de la découverte de la supraconductivité et son parcours historique.

En 1901, le scientifique Kamerlingh Onnes a réalisé une expérience visant à liquéfier l'hélium. Par hasard, en 1911, il a découvert que le mercure perdait toute résistance électrique en dessous de 4,5 K. Il a ensuite pu démontrer que de nombreux autres matériaux présentaient une supraconductivité à des températures très basses (inférieures à 20 K). Par la suite, le scientifique Owen Richardson a découvert la disparition de la résistance électrique dans différents métaux, tels que le plomb et le mercure, lorsque leur température atteignait la température critique. Cette transition de l'état normal à l'état supraconducteur se produit lorsque la température atteint ce seuil [2,4].

En 1933, les physiciens Walter Meissner et Robert Ochsenfeld ont découvert l'effet Meissner, qui consiste en la repulsion des champs magnétiques par les supraconducteurs. Ce phénomène signifie que les champs magnétiques faibles ne peuvent pas pénétrer profondément dans le supraconducteur.

En 1957, le terme "supraconducteurs non conventionnels" a été utilisé pour désigner des matériaux qui ne peuvent pas être expliqués par la théorie conventionnelle de la supraconductivité, appelée théorie BCS [5]. Cette théorie n'a pas encore été complètement élucidée sur le plan théorique. Les supraconducteurs non conventionnels se distinguent des supraconducteurs classiques, en particulier par le mécanisme de formation des paires d'électrons, appelées paires de Cooper, qui sont responsables de la supraconductivité. Certains physiciens définissent les supraconducteurs conventionnels comme étant bien décrits par la théorie BCS, tandis que d'autres les définissent comme ayant un mécanisme de formation de paires de Cooper impliquant une interaction fondamentale entre les électrons. Cette interaction joue un rôle essentiel dans la

supraconductivité. Cette théorie a été proposée avant la découverte des matériaux supraconducteurs à haute température.

En 2020, les scientifiques ont découvert une substance aux propriétés extraordinaires composée d'hydrogène, de carbone et de soufre (CH_2S_2). Elle se caractérise par sa capacité à repousser les champs magnétiques qui la traversent et à transmettre le courant électrique sans aucune résistance ni perte d'énergie, à une température d'environ $T_C = 250$.

L'installation de ce matériau nécessite une pression supérieure à 170Gpa. [6]

Le travail de cette thèse est consacré à l'étude de l'effet de la substitution de Sn sur les propriétés structurales d'un supraconducteur « $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ »

Après une introduction générale, on présentera dans le premier chapitre un aperçu historique sur le développement de la supraconductivité, propriétés fondamentales des supraconducteurs, les différents types et à haute température critique des supraconducteurs et les application.

On trouve dans le deuxième chapitre la structure cristalline des cuprates à base de bismuth, l'effet des substitutions dans la phase $\text{Bi}_2\text{212}$, l'élaboration de la phase Bi-2212 dopé et technique de caractérisation et les appareilles.

Enfin, nous avons le troisième chapitre dans lequel nous présentons les discussions des résultats obtenus.

Pour conclure notre travail, nous rédigerons une conclusion générale.

Chapitre I :
Généralité Sur La Supraconductivité

I.1 Introduction

Les matériaux sont généralement divisés en trois catégories, c'est-à-dire qu'en ce qui concerne la conduction du courant électrique, on les trouve: isolants, conducteurs et semi-conducteurs. Avec le développement de la science et de la technologie, les scientifiques ont découvert un nouveau phénomène qui a créé un autre type de matériau appelé matériau supraconducteur. C'est un cas particulier de la matière [7] à travers laquelle elle peut faire jouer au matériau le rôle d'un parfait et terrible conducteur d'électricité [8] mais sans connaître les concepts de la mécanique quantique on ne peut pas facilement l'aborder dans le but de comprendre et la modélisation [9] et donc la technologie de la supraconductivité peut être incluse dans de nombreuses applications industrielles, ce qui permet de servir les gens dans divers domaines. A travers ce chapitre, nous aborderons la définition de ce qu'est un supraconducteur et un bref aperçu de son histoire, ses caractéristiques, ses différents types et ses applications.

I.2 Historique

En 1911, le physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes de l'université de Leiden fut le premier à observer la supraconductivité. Onnes remarqua qu'en refroidissant le mercure à une température proche du zéro absolu, soit 4 Kelvin, en utilisant de l'hélium liquide, le mercure perdait complètement sa résistance électrique .[10]

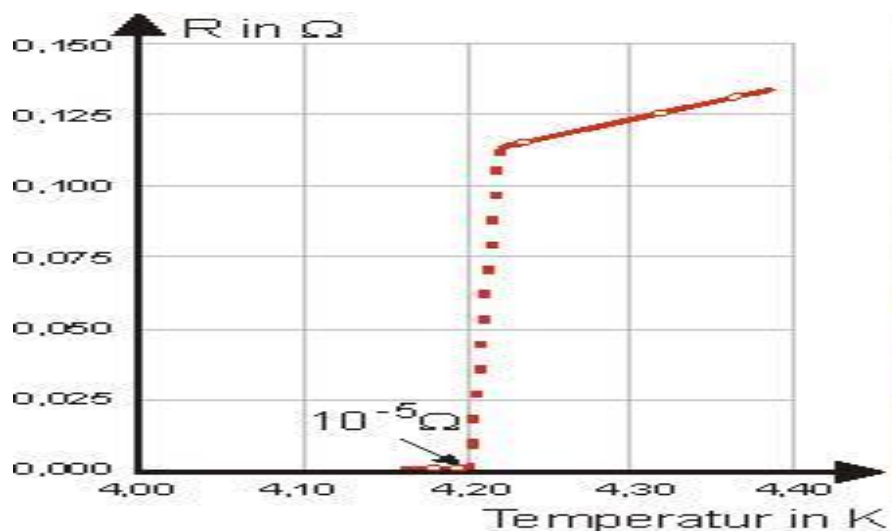


Fig I.1 : Résistance en (Ω) d'un spécimen de mercure en fonction de la température absolue.

Après la découverte d'Onnes en 1911, des expériences ont été menées pour tester tous les éléments du tableau périodique afin de trouver ceux qui pouvaient présenter des propriétés supraconductrices. Il a été constaté que la plupart des métaux de transition ont cette capacité. À l'époque, on pensait que seuls les matériaux conducteurs pouvaient devenir supraconducteurs. Cependant, il a été observé que trois des meilleurs conducteurs à température ambiante, le cuivre, l'or et l'argent, ne présentaient aucune propriété supraconductrice en raison de leur composition atomique. Ces atomes ont un seul électron libre sur leur dernière couche, qui est utilisé pour la conduction électrique normale, tandis que la formation de paires de Cooper et l'état supraconducteur nécessitent la présence de plus d'un électron libre. Ainsi, il a été découvert que des matériaux normalement isolants pouvaient également devenir supraconducteurs.

En appliquant une pression élevée, il est possible d'atteindre des températures critiques plus élevées, et certains éléments ne deviennent supraconducteurs qu'à des pressions élevées. De plus, l'utilisation d'alliages métalliques a permis d'atteindre des températures critiques plus élevées. Par exemple, un alliage de niobium et d'étain peut atteindre une température critique de 23K.[11]

En 1933, les scientifiques Meissner et Ochsenfeld ont réalisé une découverte majeure concernant les matériaux supraconducteurs lorsqu'ils sont refroidis en présence d'un champ magnétique externe. Ils ont observé que ces matériaux expulsent les lignes de champ magnétique tant que l'intensité de ce champ reste inférieure à une valeur critique, appelée champ critique H_c .

Ce phénomène remarquable est connu sous le nom d'Effet Meissner. Pour le comprendre, il est nécessaire d'avoir un champ magnétique statique. Ainsi, si le champ magnétique interne est initialement nul avant l'application d'un champ magnétique externe, il restera nul une fois que ce dernier est appliqué. Cet effet est à l'origine de phénomènes tels que la lévitation magnétique. En exploitant cet effet, il est possible de faire léviter un aimant au-dessus d'un matériau supraconducteur. [11]

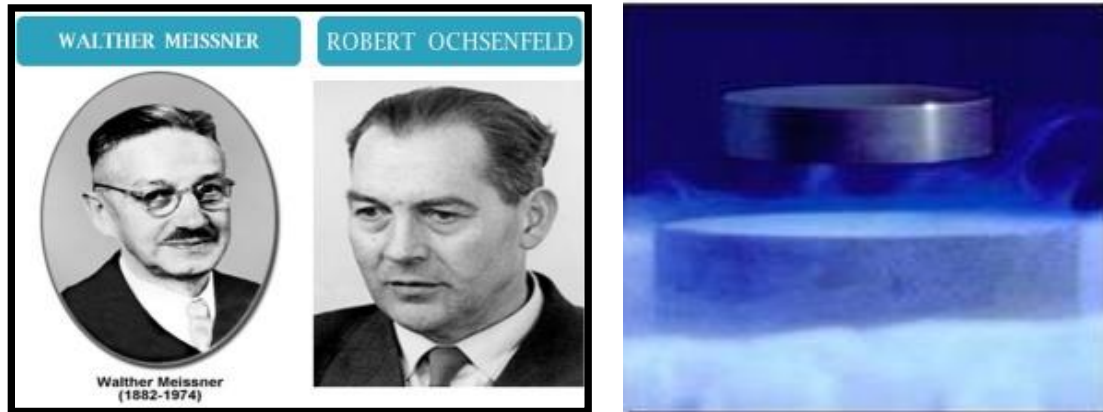


Fig I.2 : Mise en évidence expérimentale.

Initialement, aucune théorie n'avait été développée pour expliquer la supraconductivité, les chercheurs se basaient sur des observations expérimentales et l'expérimentation empirique était la norme. Les théories de London et de Ginzburg-Landau, introduites respectivement en 1935 et 1950, ont proposé une description phénoménologique de la supraconductivité. Cependant, ces théories avaient leurs limites de validité, car au fil du temps, certaines découvertes ont remis en question ces théories, et elles ont été complétées par la théorie BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) [11]

En 1957, une théorie fondamentale sur la supraconductivité a été établie par les scientifiques américains John Bardeen, Leon Cooper et John Schieffer, ce qui leur a valu le prix Nobel en 1972. Cette théorie était initialement valable pour les conditions du zéro absolu et pour des éléments ou alliages simples. Cependant, ses limitations sont apparues lorsqu'il s'agissait de traiter des températures plus élevées et des composés plus complexes.[10]



Robert Schrieffer



John Bardeen



Leon cooper

La théorie BCS propose une explication de la supraconductivité : à des températures très basses, les vibrations moléculaires ralentissent, facilitant ainsi le déplacement des électrons sans aucune résistance. Selon la théorie BCS, les électrons se forment en paires de Cooper, ce qui leur permet d'atteindre des vitesses plus élevées et de contourner les obstacles plus facilement.[12]

L'effet tunnel, tel que décrit par Brian Josephson en 1962, postule la possibilité d'un courant électrique qui peut circuler entre deux supraconducteurs, même s'ils sont connectés par un matériau non supraconducteur ou isolant.[10]

En 1962, les premiers fils supraconducteurs à base d'un alliage de niobium et de titane ont été introduits sur le marché. Ces fils sont principalement utilisés pour la fabrication de bobines supraconductrices, permettant de créer des champs magnétiques intenses de manière plus compacte et économe en énergie par rapport aux fils en cuivre. Les applications des bobines supraconductrices sont nombreuses : elles sont utilisées en imagerie médicale, notamment dans les IRM, dans les accélérateurs de particules et les tokamaks pour la confinement de matière, dans les trains expérimentaux à propulsion magnétique, ainsi que dans le stockage d'énergie électrique pour la stabilisation des réseaux d'alimentation. Il est important de noter que des bobines supraconductrices ont également été employées dans des dispositifs tels que les bombes électromagnétiques, qui visent à neutraliser les systèmes électroniques à l'impact. Toutefois, le principal inconvénient de ces fils supraconducteurs réside dans leur température critique limitée à seulement 16K, ce qui nécessite leur refroidissement à l'hélium liquide, un procédé coûteux .[11]

En 1984, des chercheurs français et danois réussirent à synthétiser un supraconducteur à partir de molécules organiques, une idée qui avait été envisagée dès 1964. Cette découverte démontra la possibilité prévisible qu'une molécule puisse présenter des propriétés supraconductrices.

En 1986, le premier supraconducteur céramique a été développé. Il s'agit du composé $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_4$, composé de Lanthane, de Baryum, de Cuivre et d'oxygène, qui présente des propriétés supraconductrices à une température critique (T_c) de 38 K. Les supraconducteurs à haute température critique (SHT) sont ceux dont la T_c est supérieure à 30 K. Cette découverte est remarquable car les céramiques étaient jusqu'alors utilisées uniquement comme isolants. Elle a également déclenché une compétition pour atteindre la T_c la plus élevée possible.[10]



Berdnorz

Muller

En 1987, la température critique de l'azote liquide atteint les 77 K, marquant ainsi l'émergence de la supraconductivité à 98 K pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. En 1988, on parvient à atteindre 110 K avec $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, tandis que la même année, une T_c de 125 K est obtenue avec $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Actuellement, la température critique la plus élevée est celle de $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, qui s'élève à 138 K.[13]

Il est rapidement observé que la plupart des supraconducteurs à haute température (SHT) présentent des plans de CuO_2 . Il est généralement accepté que la supraconductivité se produit dans ces plans (Fig.I.3). La Fig.I.4) illustre l'évolution des températures critiques au fil du siècle.

Bien que les avancées majeures en termes de température critique se fassent rares ces derniers temps, d'autres découvertes tout aussi importantes ont été réalisées. Des chercheurs ont démontré que l'alliage d'or et d'indium a la capacité d'être à la fois supraconducteur et un aimant naturel à une température de 0 K, ce qui était auparavant considéré comme impossible. Depuis lors, plus de 6 autres composés présentant de telles caractéristiques ont été découverts.

La compréhension du phénomène de la supraconductivité reste incomplète et aucune théorie n'a encore été établie pour expliquer la supraconductivité à haute température.[10]

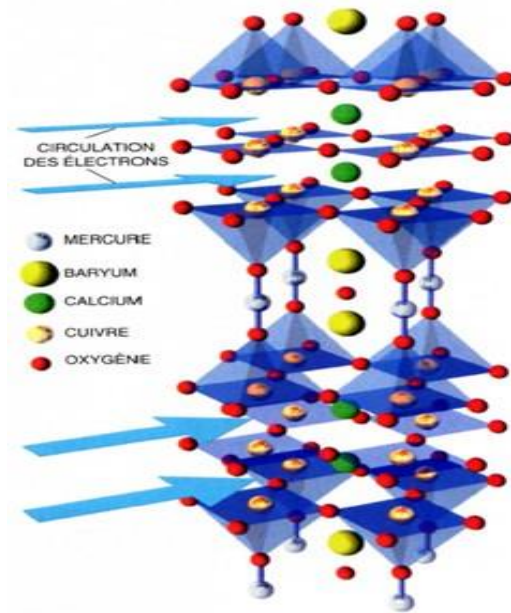


Fig.I.3 : Structure cristalline de $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ et les plans CuO_2 responsables de la supraconductivité

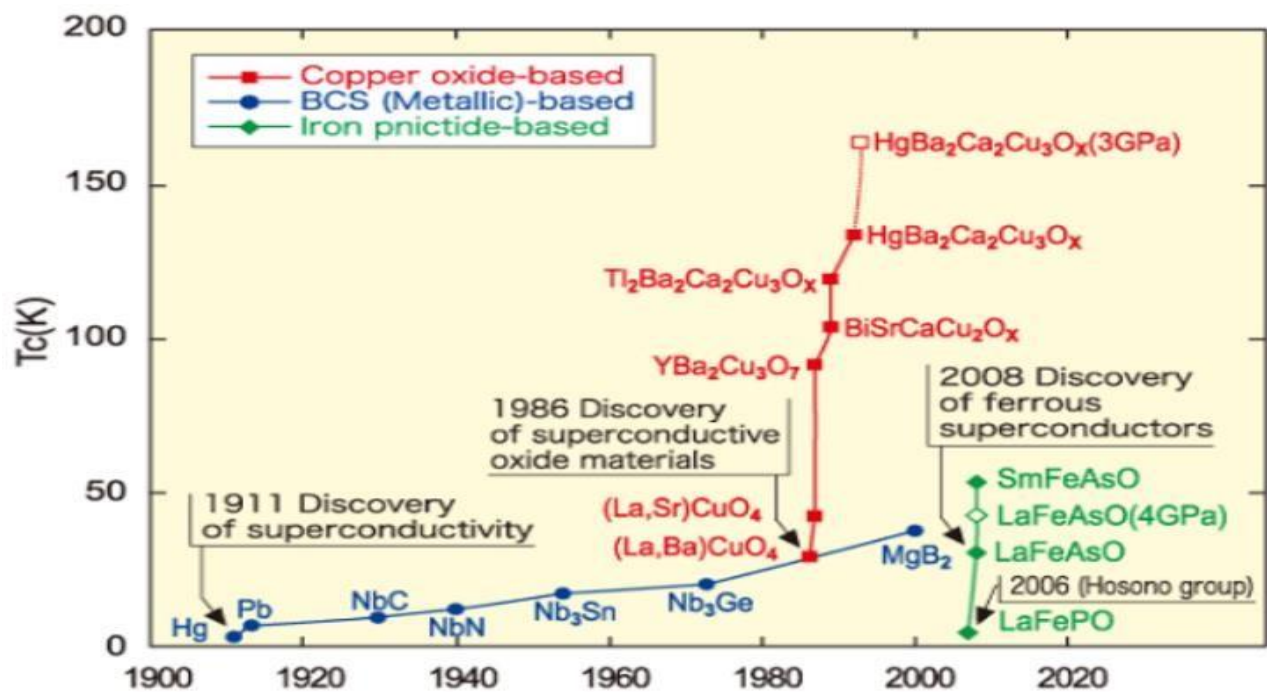


Fig I.4 : Température critique de certains matériaux supraconducteurs en fonction de leur année de découverte .

Le tableau suivant indique les dates importantes dans la recherche autour de la supraconductivité :

Année	Faits ayant marqué la recherche autour de la supraconductivité
1908	Liquéfaction de l'hélium par K. Onnes
1911	Découverte de la supraconductivité par K. Onnes et G. Holst sur un échantillon de mercure dans un bain d'hélium liquide
1913	Échec du premier aimant supraconducteur
1933	Mise en évidence du diamagnétisme des supraconducteurs par Meissner et Ochsenfeld
1954	Premier aimant supraconducteur (Nb)
1957	Théorie microscopique de la supraconductivité par Bardeen Cooper et Schrieffer
1958	Mise au point de conducteurs NbZr et Nb ₃ Sn
1960	Découverte des fortes densités de courant sous induction élevée
1962	B. Josephson prédit les effets quantiques qui portent son nom (effet Josephson)
1964	Première application significative des supraconducteurs à Argonne
1965	Premiers cryoalternateurs
1968	Définition du brin multifilamentaire par le laboratoire Rutherford
1974	Mise en service de la chambre à bulle BEBC au CERN
1982	Premières images IRM, et première application industrielle et commerciale des supraconducteurs
1983	Mise au point des câbles multifilamentaires supraconducteurs alternatifs par Alcatel Alstom. Premier accélérateur supraconducteur (TEVATRON)
1986	Berdnoz et Muller découvrent la supraconductivité à haute température critique de céramiques à base d'oxyde
1987	Envolée des températures critiques (YBaCuO, 93 K). Démarrage de TORE SUPRA à Cadarache
1988	Mise en fonctionnement de T15 (Nb ₃ Sn, 6.4 T, 4.5 K)
1989	Mise en fonctionnement du système de champ toroïdale de TORE SUPRA
1999	Test du premier système RMN à 900 MHz (instrument de mesure utilisé pour l'analyse par spectroscopie)
1999	Test des bobines modèles d'ITER (Le réacteur thermonucléaire expérimental international)
1999	Début de construction du LHC (Large Hadron Collider ou Grand collisionneur de hadrons, est le plus puissant accélérateur de particules au monde)
2001	Découverte des propriétés supraconductrices du composé MgB ₂

Tableau. 1 : Petit historique de la supraconductivité .

I.3 Définition

Les supraconducteurs sont des matériaux qui, lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une température critique spécifique, appelée température critique (T_c), présentent une conductivité électrique exceptionnelle. À des températures supérieures à T_c , ces matériaux se comportent normalement, mais une fois refroidis en dessous de cette température critique, ils acquièrent la capacité de conduire l'électricité sans aucune résistance. Cela signifie qu'ils permettent le passage du courant électrique sans aucune perte d'énergie due à la résistance électrique, ce qui les distingue des matériaux conducteurs classiques. De plus, les supraconducteurs présentent des propriétés magnétiques particulières, notamment l'effet Meissner, qui implique l'expulsion des champs magnétiques de leur intérieur. Ces caractéristiques uniques des supraconducteurs ont des applications importantes dans des domaines tels que la technologie des aimants puissants, la transmission d'énergie, les dispositifs électroniques à haute performance, l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM), etc.

I.4 Les propriétés des supraconducteurs

Les supraconducteurs se caractérisent par deux caractéristiques fondamentales : la caractéristique magnétique du matériau et l'annulation de la résistance du matériau, qui se manifeste en dessous de la température critique de chaque matériau que nous mentionnons.

I.4.1 Résistivité nulle

La caractéristique fondamentale d'un matériau supraconducteur est son absence de résistance électrique, qui se produit à une température précise appelée température critique (T_c). Ainsi, la température critique marque la frontière entre le comportement normal de la matière et l'état supraconducteur. Cela signifie que l'état supraconducteur représente un nouvel état de la matière, une configuration spécifique du système électronique. En conséquence, la transition à la température critique peut être considérée comme une transition de phase.

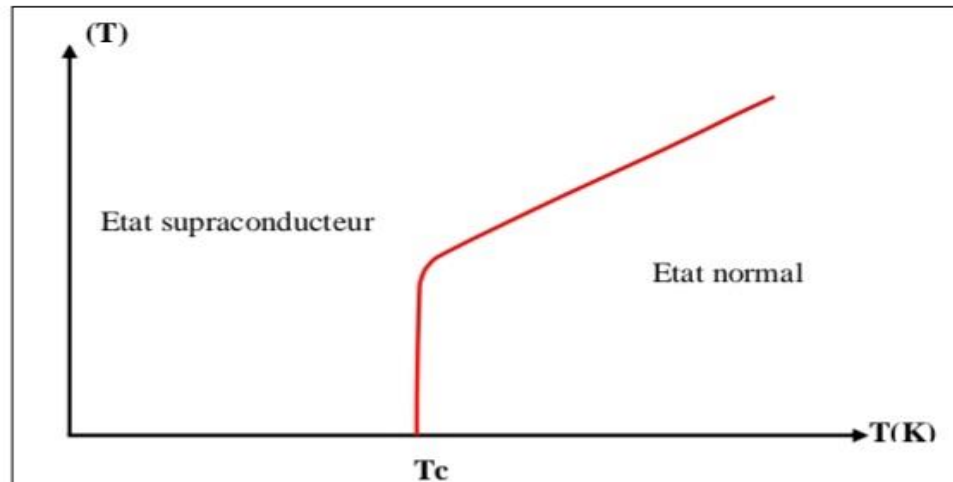


Fig I.5 : Variation de la résistivité en fonction de la température d'un supraconducteur.

I.4.2 Champ magnétique critique (H_c)

L'état supraconducteur peut être supprimé en présence d'un champ magnétique externe d'intensité critique H_c , qui dépend de la température. La courbe $H_c(T)$ divise le quadrant où $H_c > 0$ et $T > 0$ en deux régions distinctes : supraconductrice et normale. La température maximale à laquelle un matériau peut être supraconducteur est atteinte lorsque le champ extérieur est nul. Le matériau supraconducteur présente l'effet Meissner, où les lignes de champ magnétique sont repoussées à l'exception d'une fine couche superficielle δL . La valeur de δL augmente avec la température, de sorte qu'à mesure que T se rapproche de T_c , δL tend vers l'infini. Ainsi, pour des températures supérieures à T_c , le comportement devient non magnétique (aimantation nulle), tandis que pour des températures inférieures à T_c , il devient parfaitement diamagnétique (aimantation négative), à condition que le champ magnétique externe ne soit pas trop élevé. En général, le champ magnétique critique correspond à la valeur du champ externe qui provoque la transition de ce matériau à l'état normal, avec une densité de courant nulle et une température minimale. [15].

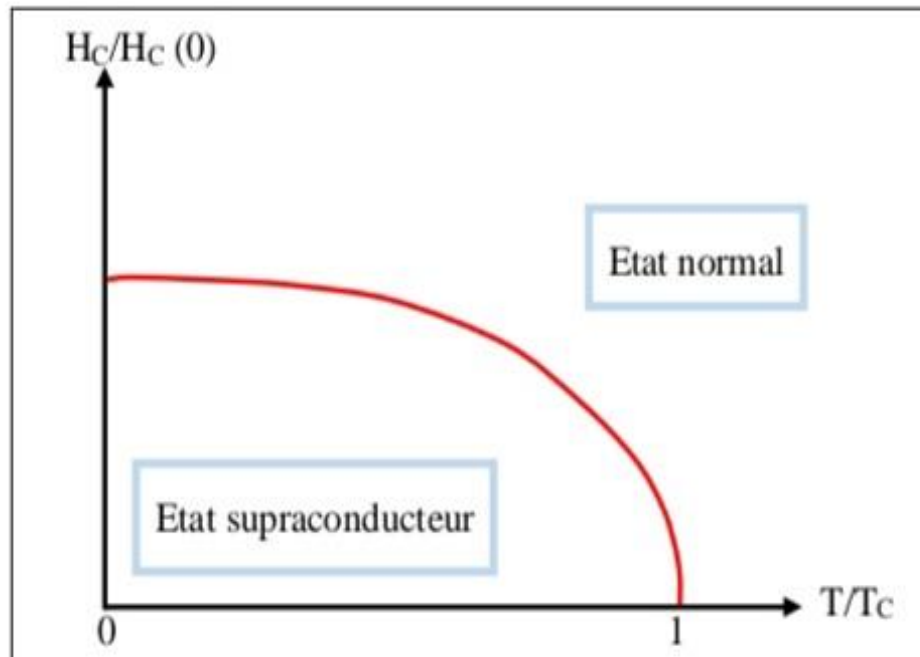


FIG I.6 : Variation du champ critique en fonction de la température

I.4.3 Densité de courant critique (J_c)

Le paramètre clé et déterminant pour un matériau supraconducteur est sa densité de courant critique, notée J_c . Lorsque le courant appliqué au matériau dépasse cette valeur critique, le matériau passe de l'état supraconducteur à l'état normal, perdant ainsi ses propriétés supraconductrices. Voir la fig. [16]

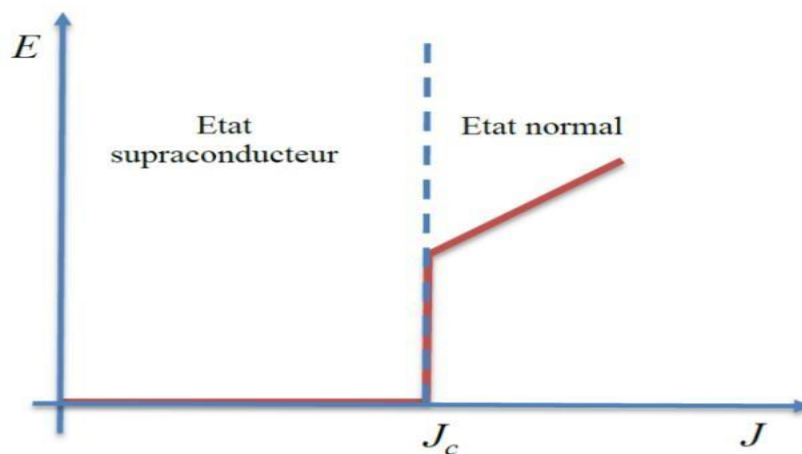


Fig I. 7 : Caractéristique $E(J)$ d'un supraconducteur en fonction du courant appliqué.

I.4.5 Temperature critique

La supraconductivité se caractérise par l'absence de résistance électrique en dessous d'une température spécifique appelée "température critique T_c ". En d'autres termes, il s'agit de la capacité d'un matériau à perdre sa résistivité électrique dans des conditions particulières de température, de champ magnétique et de courant électrique. Ainsi, dans un matériau supraconducteur, le courant électrique peut circuler sans aucune perte d'énergie. Dans un circuit supraconducteur maintenu en dessous de sa température critique, ce courant peut circuler indéfiniment. La Figure I.8 représente la diminution de la résistance d'un supraconducteur (mercure) en fonction de la température. [17]

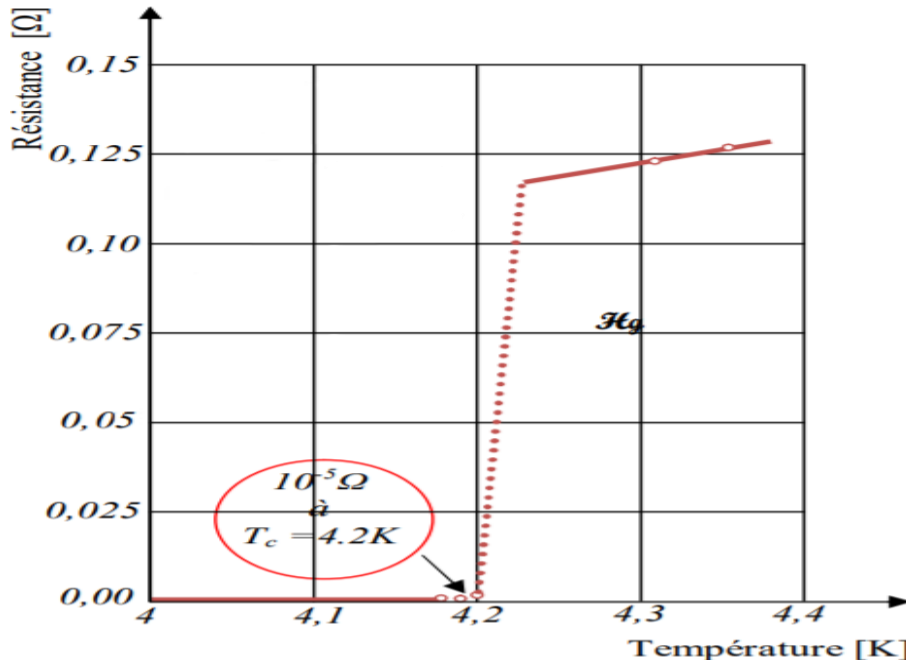


Fig I.8: Résistance du mercure en fonction de la température.

I.4.6 Surface critique

La supraconductivité se produit uniquement lorsque les conditions suivantes sont respectées : la température (T) est inférieure à la température critique (T_c), le champ magnétique (H) est inférieur au champ critique (H_c), et le courant (J) est inférieur au courant critique (J_c). Les valeurs critiques (T_c , H_c et J_c) dépendent des deux autres paramètres. Ainsi, nous pouvons définir une

surface critique (Figure I.09) où le matériau est supraconducteur en dessous de cette surface, et à l'état normal au-dessus de celle-ci.[18]

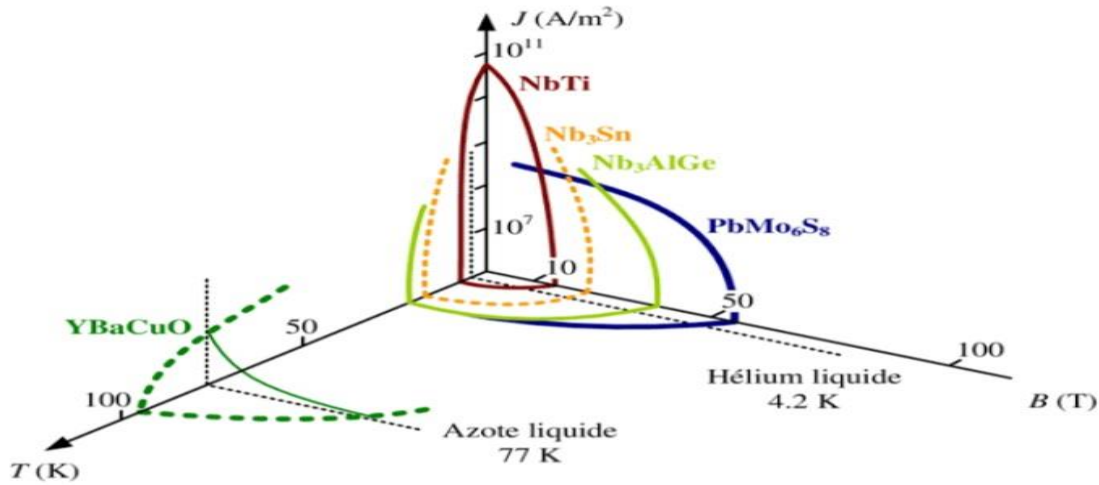


Fig I.9 : Surface critique délimitant la région où existe la supraconductivité

I.4.7 Effet Meissner

En 1933, Meissner et Ochsenfeld ont fait une observation intéressante sur un échantillon de plomb supraconducteur, où un phénomène de lévitation a été observé [1]. Lorsqu'un aimant est positionné au-dessus d'une capsule supraconductrice, il reste en suspension, créant ainsi ce que l'on appelle la lévitation magnétique. L'aimant induit un courant de surface dans le supraconducteur, générant un champ magnétique qui s'oppose à celui de l'aimant et le repousse. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Meissner, où les supraconducteurs sont capables d'expulser les lignes d'induction magnétique (fig 10) .[19]

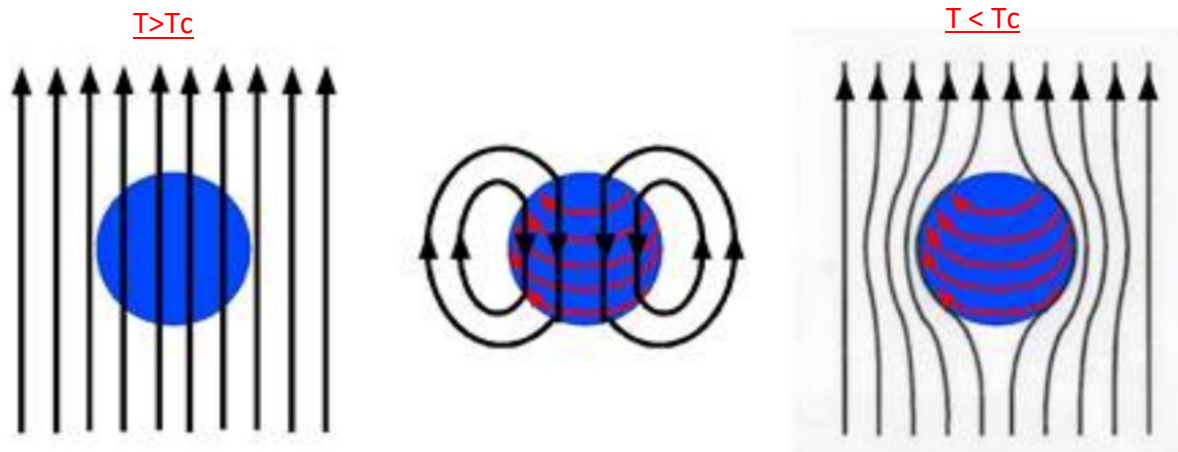
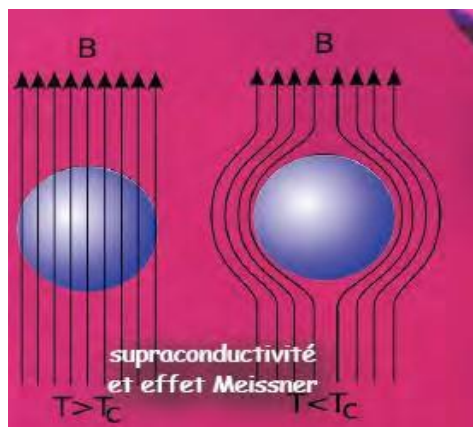
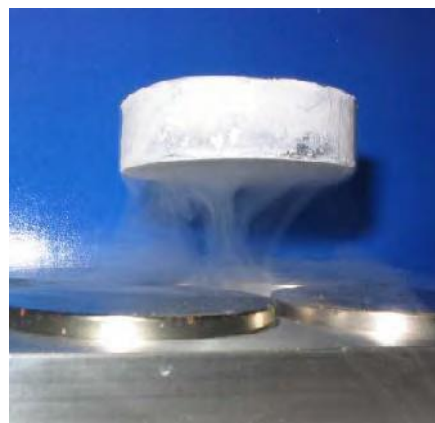


Fig I.10 : Image montrant l'effet Meissner dans un supraconducteur.



a)



b)

Fig I.11 . a) Effet Meissner dans une sphère supraconductrice refroidie dans un champ magnétique constant. Au passage de la température de transition. Les lignes d'induction B sont éjectées de la sphère.

b): mise en évidence expérimentale

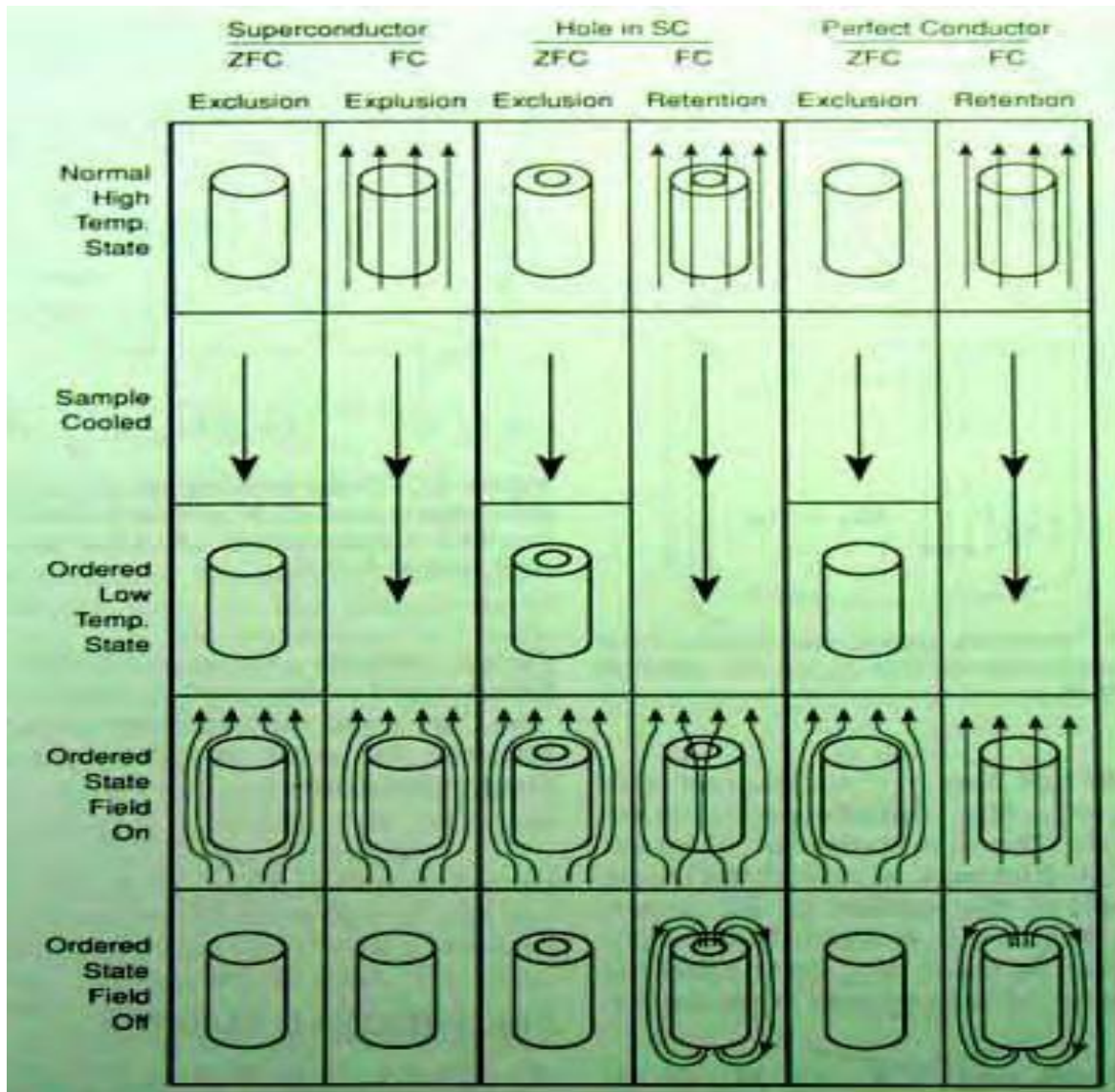


Fig I..12 . Comportement d'un conducteur parfait, d'un supraconducteur massif et d'un supraconducteur troué en présence et non d'un champ magnétique.

I.5 Les différents types de supraconducteurs

Il existe deux catégories de matériaux supraconducteurs en fonction de leur champ magnétique critique, noté H_c . Ces catégories sont les suivantes : les matériaux supraconducteurs de type I et les matériaux supraconducteurs de type II.

I.5.1 Supraconducteurs de type I

Les supraconducteurs sont généralement des matériaux purs. Des exemples de supraconducteurs de type I (anciennement appelés "supraconducteurs doux") sont les échantillons très purs de plomb, de mercure et d'étain. Lorsqu'un champ magnétique suffisamment fort est appliqué, il a pour effet de rompre la supraconductivité. La valeur critique de ce champ magnétique, qui détruit la supraconductivité, est notée $H_C(T)$ et dépend de la température. À la température critique, le champ critique est nul : $H_C(T_C) = 0$. La relation entre H_C et la température critique est exprimée par la loi suivante. [20]

$$H_C(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

- ✚ 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 H_C ; Si $H > H_C(T)$, le matériau devient normal et B y pénètre.

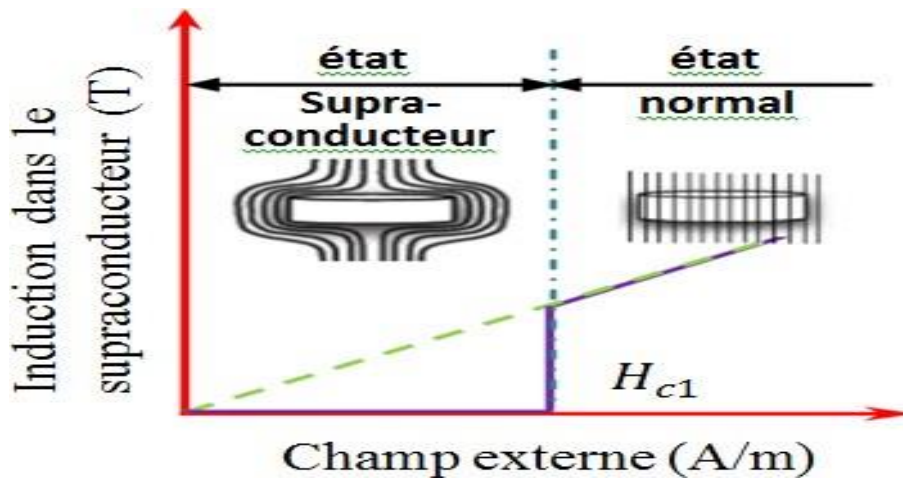


Fig I..13 : Supraconducteur de type I.

Le tableau suivant représente quelques exemples des matériaux supraconducteurs de type I à pression atmosphérique normale :

Eléments	Température critique (K)
Carbon (C)	15
Plomb (Pb)	7.2
Lanthane (La)	4.9
Mercure(Hg)	4.15
Indium(In)	3.4
Aluminium (Al)	1.175
Zinc (Zn)	0.85
Uranium (U)	0.20
Rhodium (Rh)	0.000325

Tableau. 02: Liste de quelques matériaux supraconducteurs de type I .

I.5.2 Supraconducteurs de type II

Les supraconducteurs de type II sont principalement constitués d'alliages ou de composés intermétalliques. Parmi les supraconducteurs de type II, on trouve les supraconducteurs céramiques à haute température tels que le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et le $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$.

La Figure I.14 , illustre la relation entre le champ magnétique induit et le champ magnétique externe appliqué à un supraconducteur de type II. Ce schéma met en évidence le comportement d'un supraconducteur de type II soumis à un champ magnétique croissant. On peut observer que le graphique présente un champ magnétique critique H_{c1} (**champ critique inférieur**) ainsi qu'un deuxième champ critique H_{c2} (champ critique supérieur).

Les supraconducteurs à haute critique (SHTC) possèdent donc deux valeurs critiques : H_{c1} et H_{c2} . En dessous de H_{c1} , le flux magnétique est expulsé (effet Meissner) et le supraconducteur se comporte comme un diamagnétique parfait. Pour des valeurs de champ magnétique appliqué comprises entre H_{c1} et H_{c2} , dans la plage de valeurs entre H_{c1} et H_{c2} , on observe une pénétration partielle du flux magnétique dans le matériau sous forme de vortex.

Ces vortex sont constitués de tourbillons d'électrons supraconducteurs entourant de petites zones normales, ce qui leur donne le nom de vortex. Lorsque le champ magnétique dépasse H_{c2} , le matériau redevient normal [20].

Dans l'état mixte, lorsque les vortex sont piégés et occupent des positions fixes, les matériaux de type II conservent leur supraconductivité et maintiennent leur caractéristique de résistivité nulle. Le diagramme de phase dans le plan (H, T) d'un supraconducteur de type II présente une zone supplémentaire située entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$, correspondant à l'état mixte (Figure I.14)

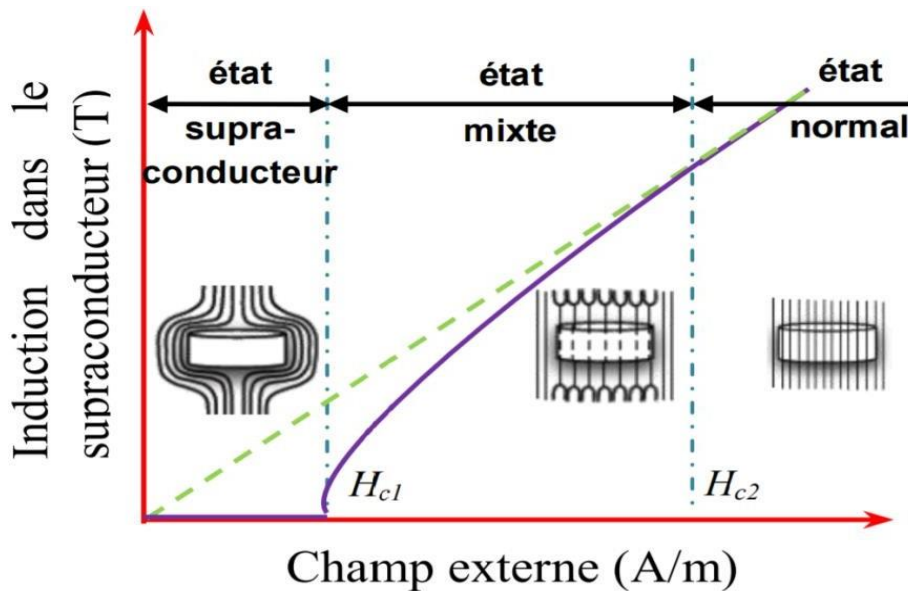


Fig I.14 : Supraconducteur de type II.

I.5.3 Supraconducteurs à haute température critique (SHTc)

En 1986, Muller et Bednorz ont démontré que $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, un oxyde composé de lanthane, de baryum, de cuivre et d'oxygène, devenait supraconducteur à une température critique T_c d'environ 35 K. Cette température critique était bien supérieure à celle atteinte précédemment dans le matériau Nb_3Ge ($T_c = 23$ K). Cette découverte de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique (SHTc) a révolutionné le domaine de la physique de la matière condensée, ce qui a valu à Muller et Bednorz le prix Nobel de physique en 1987. Peu de temps après l'annonce de Bednorz et Muller, de nombreux groupes à travers le monde ont synthétisé des oxydes supraconducteurs (communément appelés cuprates en raison de leur teneur en cuivre) avec des températures critiques de plus en plus élevées. Jusqu'à présent, le composé YBaCuO est celui qui a fait l'objet de la plus grande attention dans les études sur les cuprates.[21]

Il s'agit du premier composé à avoir dépassé la limite symbolique de la température de l'azote liquide ($T_c = 92 \text{ K}$) et l'un des plus faciles à synthétiser (Wu, 1987). À l'heure actuelle, le record de T_c est de 164 K avec des composés de mercure sous haute pression, marquant un gain de 7 fois en 10 ans. L'espoir persiste toujours de parvenir à des supraconducteurs fonctionnant à température ambiante. Cela représente une avancée majeure, car la barrière de la température de liquéfaction de l'azote (77 K, -196°C) a été largement dépassée. Cette découverte a suscité un grand enthousiasme dans la communauté scientifique, en particulier en raison des nombreuses applications industrielles potentielles qui étaient entravées jusqu'à présent par le coût et la complexité de la réfrigération à l'hélium liquide. De plus, cette découverte remet en question la théorie BCS, dont la limite théorique de température est largement dépassée.

Cependant, malgré la remise en question de cette théorie, de nouveaux défis se sont présentés. Les oxydes supraconducteurs à "haute" température critique (SHTc) font partie de la famille des céramiques, ce qui rend leur transformation en fil semblable aux conducteurs classiques en cuivre difficile. De plus, leur courant critique à la température de l'azote liquide était plutôt décevant, ce qui signifie que le gain de température ne se traduisait pas vraiment par une amélioration des performances. À l'heure actuelle, les conducteurs SHTc de première génération, tels que les fils de bismuth, commencent à être bien maîtrisés, et leurs performances permettent leur utilisation dans des dispositifs électrotechniques. Pour l'avenir, les supraconducteurs SHTc de deuxième génération, basés sur le dépôt d'YBaCuO sur un substrat métallique, présentent de grandes promesses.[22]

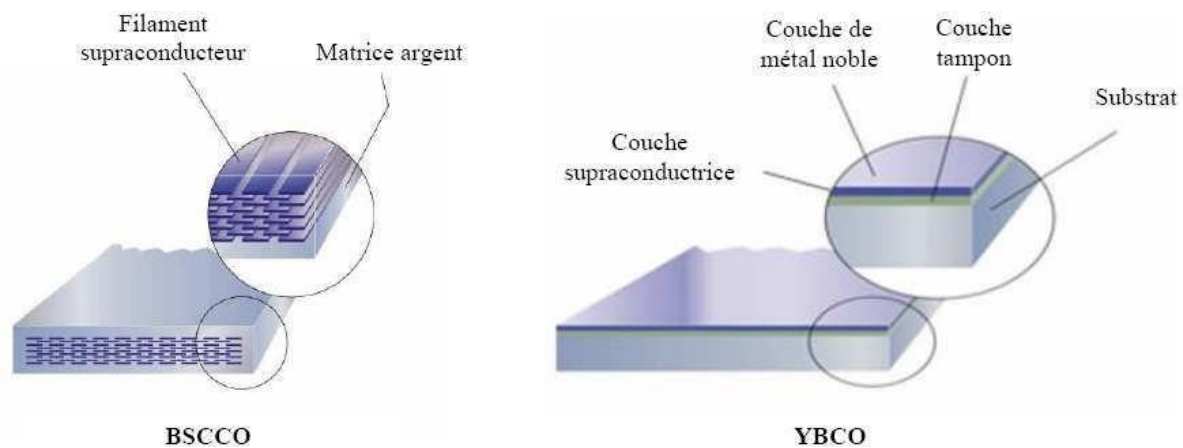


Fig I.15 : Fils supraconducteurs HTC .

Le tableau suivant donne quelques exemples des matériaux supraconducteurs à haute température critique :

Supraconducteur	Abréviation	T_c(K)
$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$	LBCO	35
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_4$	LSCO	40
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	YBCO	95
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	BSCCO ₈	85
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	BSCCO ₁₀	110
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	TBCCO ₈	108
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$	TBCCO ₁₀	125
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$	HBCCO	133.5

Tableau. 3 : Matériaux supraconducteurs à Haute Température critique (SHTC) .

I.6 Principales applications des supraconducteurs

Actuellement, la spectroscopie du solide et l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) sont les seules applications industrielles de la spectroscopie du solide et de l'IRM. Toutefois, en raison de ses excellentes propriétés de transport de courant, notamment une densité de courant pouvant atteindre plusieurs kA/mm², ce matériau est de plus en plus recherché pour des applications avancées en physique fondamentale et en électrotechnique. La principale limitation demeure la nécessité de cryogénie, bien que des progrès dans la fabrication des supraconducteurs à haute température critique (SHTc) et des systèmes de refroidissement tels que les tubes à gaz pulsé contribuent à son amélioration.[23]

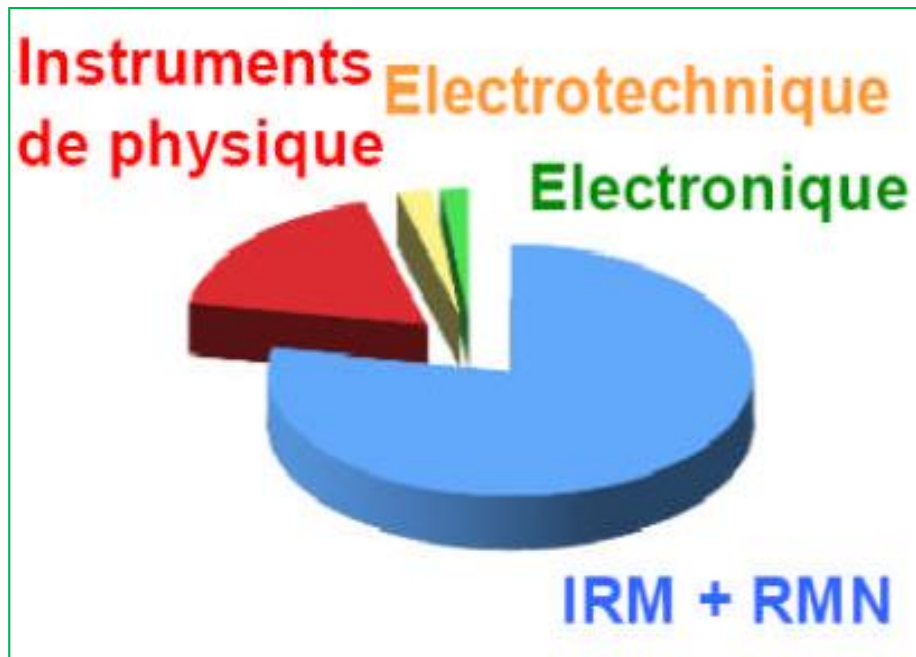


Figure I.16: Marché de la supraconductivité (2009).

I.6.1 Les Trains à Lévitiation Magnétique

Considérons l'existence d'un train qui se déplace à plus de 500 km/h, planant à quelques centimètres au-dessus de la voie.

Il existe deux méthodes pour réaliser cette prouesse : la lévitation magnétique électromagnétique et la lévitation magnétique électrodynamique. La première méthode ne nécessite pas l'utilisation de supraconducteurs, contrairement à la seconde. Cette dernière repose sur la

répulsion entre les éléments embarqués sur le train et des plaques conductrices (ou des bobines court-circuitées) présentes sur la voie. L'utilisation de bobines présente l'avantage de réduire la dissipation de puissance.

Les trains à lévitation offrent plusieurs avantages significatifs. En plus de circuler à des vitesses très élevées, ce qui réduit considérablement la durée des trajets, ils préservent les voies car il n'y a aucun contact direct. De plus, ces trains éliminent le problème du captage du courant via les pantographes.

Les limitations actuelles des trains sur rails, telles que le contact pantographe-caténaire, l'adhérence, le freinage et la signalisation, empêchent d'atteindre des vitesses commerciales supérieures à 350 km/h. Les trains à lévitation magnétique apparaissent comme une solution prometteuse, mais ils font face à des défis lors de leur développement, notamment en ce qui concerne la captation de l'énergie sans contact direct. De plus, la mise en place des infrastructures nécessaires constitue un obstacle. Par conséquent, les trains conventionnels continueront à être largement utilisés dans un avenir proche.[24]



FigI.17 : Le Transrapid allemand .



Fig I .18: Le Maglev japonais .

I.6.2 Câbles de transport

Les chercheurs et les industriels manifestent un intérêt croissant pour les câbles supraconducteurs de transport. Ces câbles offrent la possibilité d'augmenter la capacité de transmission de puissance tout en utilisant des niveaux de tension plus faibles par rapport aux lignes conventionnelles. Cependant, l'isolation diélectrique représente le défi majeur dans ce type de câbles, en particulier dans un environnement cryogénique .

En mars 2004, la société Furukawa Electric a implanté au Japon un câble d'une longueur de 500 mètres, refroidi à l'azote, dans le réseau électrique. Ce câble était conçu pour être testé pendant une période d'un an, avec une tension de 77 kV et un courant de 1 kA.

La majorité des recherches menées sur les câbles supraconducteurs de transport se concentrent sur les tensions alternatives, qui entraînent des pertes dans le matériau supraconducteur.

Cependant, lorsqu'il s'agit de transmission en courant continu et alternatif, les câbles supraconducteurs affichent de meilleures performances par rapport aux câbles conventionnels. En effet, l'utilisation d'un câble de transport supraconducteur permet de réduire les pertes de moitié tout en assurant la même capacité de transmission de puissance.

En Chine, un programme d'envergure vise à introduire des lignes supraconductrices dans le réseau de transport Est-Ouest. À l'heure actuelle, une ligne supraconductrice à haute température critique d'une longueur de 33,5 mètres, avec une tension de 35 kV et un courant de 2 kA, est déjà en fonctionnement.

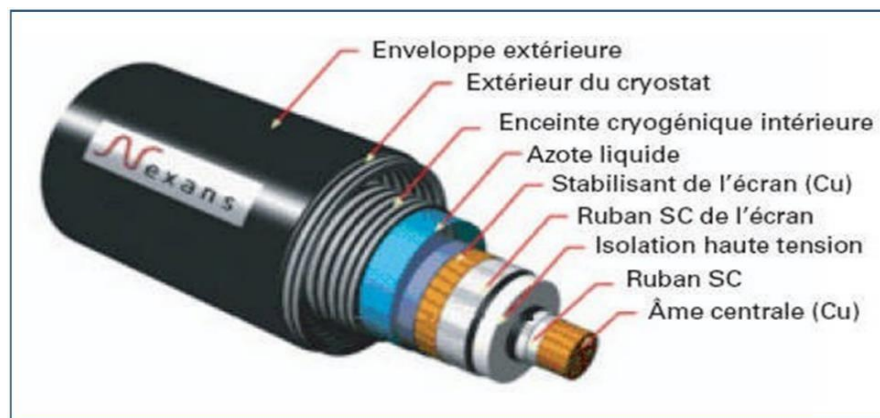


Fig I.19 : Coupe du câble supraconducteur du projet Long Island (USA) (photo Nexans)

I.6.3 Application médicale

Les supraconducteurs ont des applications médicales prometteuses dans plusieurs domaines. Ils sont utilisés dans les aimants des machines d'IRM pour créer des champs magnétiques puissants et obtenir des images de haute résolution pour le diagnostic. Dans les spectromètres de RMN, ils analysent la structure moléculaire et la composition pour la recherche médicamenteuse. Les supraconducteurs sont également utilisés dans les capteurs de MEG pour cartographier l'activité

cérébrale avec précision. Ils sont utilisés dans les accélérateurs de particules pour la radiothérapie en minimisant les dommages aux tissus sains. De plus, les supraconducteurs peuvent être utilisés dans le stockage d'énergie à haute densité, ce qui pourrait améliorer les batteries pour les dispositifs médicaux implantables. En résumé, les supraconducteurs jouent un rôle essentiel dans l'amélioration des diagnostics, de la recherche, des traitements et du stockage d'énergie en médecine.



Fig I.20 : Image montre scanner fabriqué par la firme siemens

Conclusion

Ce chapitre fournit une brève introduction aux supraconducteurs, en passant en revue leur histoire et en présentant leur concept, leurs caractéristiques et les différents types existants. Enfin, nous abordons quelques-unes des applications de la supraconductivité.

Chapitre II

Structure cristallographique et effet du dopage

I. Structure cristallographique et effet du dopage

I-1 Généralité sur les propriétés structurales des cuprates supraconducteur

Il existe plusieurs familles de matériaux supraconducteurs, chacune ayant des propriétés différentes. Voici quelques exemples :

1. Les supraconducteurs à haute température critique (HTS) : Ces matériaux ont une température critique relativement élevée (supérieure à 30 K), ce qui signifie qu'ils peuvent devenir supraconducteurs à des températures plus élevées que les supraconducteurs conventionnels. Les HTS sont souvent des cuprates à base de cuivre.
2. Les supraconducteurs à base de fer (FeSC) : Ces matériaux ont des atomes de fer dans leur structure cristalline, et ont des températures critiques généralement comprises entre 20 et 50 K.
3. Les supraconducteurs à base d'intercalation de graphite (GIC) : Ces matériaux sont des composites de graphite et de métaux alcalins, qui ont des températures critiques relativement basses (environ 11 K).
4. Les supraconducteurs organiques : Ce sont des composés organiques synthétiques qui peuvent devenir supraconducteurs à des températures relativement basses (environ 1 K)
5. Il existe également d'autres familles de matériaux supraconducteurs, mais celles-ci sont les plus courantes et les mieux étudiées.

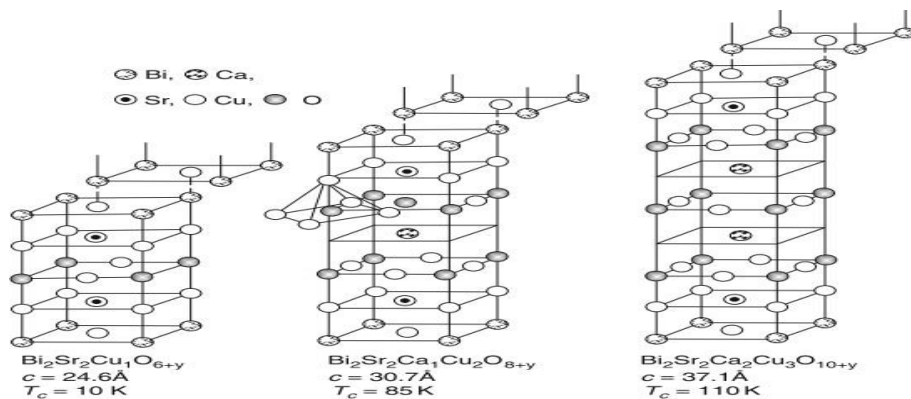


Fig. I-1 . Structure cristalline de la famille BSCCO.

Tableau I.1. Caractéristiques critiques intrinsèques de quelques matériaux supraconducteurs.

Type	Matériau	T _c (K)	H _c (OK) (10 ⁻⁴ T)		Longueur de cohérence ξ (nm)		Longueur de pénétration λ (nm)	
Type I	Sn	3.72	30 6		230		34	
	Al	1.18	99		1600		16- 50	
	Pb	7.18	80 3		83		37	
			H _{c1} (4.2K) (T)	H _{c2} (4.2K) (T)				
Type II	Nb	9.25	0.01 250	0.26	40		50	
	NbTi	8.5 –10	-	15	4,8-5,5		210-300	
	Nb ₃ Sn	18	-	23	3,6		65	
	V ₃ Si	17	-	24	-		-	
	Nb ₃ Ge	23.4	-	38	-		-	
	PbMo ₆ S ₈	15	-	60	-		-	
Type II SHTC			H _{c2} (T)	H _{c2} (T)	ξ _{ab}	ξ _c	λ _{ab}	λ _c
	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	150	40	2,3-3,5	0,5-0,7	150 à 0K 900 à 7K	6000 à 0K 36000 à 7K
	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	110	250	30	3,1-3,9	0,2-0,4	~200	4000

I-2 La structure cristalline des composés à base de bismuth

En 1987, après la découverte de la supraconductivité dans le système Bi-Sr-Cu-O par le groupe de Raveau [25, 26] avec une température critique atteignant 22K, les recherches ultérieures du groupe de Maeda ont conduit à la découverte d'une nouvelle série de supraconducteurs [27] ayant la formule générique Bi₂Sr₂Ca_nCu_{n+1}O_{8+δ} n = 0, 1, 2. L'interprétation des résultats de résistivité a permis d'envisager que le nouveau supraconducteur soit constitué d'au moins deux phases supraconductrices (la stœchiométrie initiale de Maeda correspondait à Bi:Sr:Ca:Cu-1:1:1:2). Les matériaux monophasés ont ensuite été affinés et identifiés comme suit Bi₂Sr₂CuO_{6+δ} (Bi-2201), Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Bi-2212) et Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} avec des températures critiques de 20, 80 et 110K, respectivement.

La structure cristalline du Bi-2212 présentée dans la figure II-1 illustre l'un des nombreux modèles cristallins possibles. Contrairement à la structure cristalline YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) où la

structure rapportée, la stoechiométrie cationique et les paramètres de réseau sont en accord, la définition des systèmes cristallins BSCCO pose plusieurs défis. Les cuprates supraconducteurs à base de bismuth forment des solutions solides qui, avec la non-stoechiométrie intrinsèque sur les sous-réseaux de cations et d'oxygène, rendent la détermination de la structure non triviale. Plusieurs modèles de structure ont été proposés, différant par le groupe spatial, les constantes de maille et la position des atomes d'oxygène. La diffraction des rayons X (DRX) couplée au raffinement de Rietwald est une méthode commune pour la détermination de la structure, bien que l'utilisation de la diffraction neutronique et de la diffraction électronique à haute résolution (HRTEM) ait également été rapportée. Les différentes symétries discutées dans la littérature pour la structure orthorhombique, pseudo-tétraгонаle et même monoclinique (Cc) de Bi2212 sont I4/mmm ($a=3.814$, $c=30.52$ Å) [28,29, 30], Fmmm [27], Amma [31, 32, 33], A2aa [27]. Les deux dernières désignations supposent une disposition des ions oxygène le long de l'axe a-b. En général, la structure de base est considérée comme orthorhombique avec des vecteurs de réseau a et b $\sim 5,4$ Å et c $\sim 30,9$ Å avec le groupe spatial Cccm.

Toutes les structures des cuprates supraconducteur à base de bismuth peuvent généralement être décrites comme étant construites à partir de couches de pérovskites déficientes en oxygène [Sr₂CaCu₂O₆] avec des inter-croissances de doubles couches de type NaCl (BiO_y)₂. Les ions calcium et strontium sont situés entre les pyramides carrées Cu-O. La position des ions Ca au centre de la cellule a le même environnement polyédrique que Y (RE) dans la structure cristalline YBCO, partageant des arêtes avec huit pyramides CuO₅ et des faces avec deux polyèdres Sr. Les ions strontium sont positionnés de la même façon que Ba in (YBCO); cependant, Sr est neuf-coordonné, laissant de grands sites pyramidaux occupés par le bismuth. Les doubles couches Bi-O sont déplacées l'une par rapport à l'autre créant une structure modulée par inégalité. La caractéristique de tous les supraconducteurs en cuprate peut également être vue dans le Bi-2212, la présence de plans Cu-O ainsi que la valence de cuivre atypique (2,33 dans YBCO, 2,15-2,6 BSCCO).

	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)	Tc(°)
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	5.36	5.40	5.39	10K
Bi ₂ Sr ₂ CaCuO ₈	5.37	5.42	5.40	85K
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	24.6	30.93	37.0	110k

Tableau I.2: Paramètres de mailles et Tc des trois phases de la famille BSCCO.

I-3 L'effet de substitution

I-3-1 Substitutions dans la phase bismuth (Bi2212)

Le composé Bi2212 est l'un des matériaux supraconducteurs à haute température critique qui a subi des études expérimentales les plus importantes et les plus variées. L'utilisation des substitutions permet de tenir une des clefs de la compréhension de la supraconductivité. Dans ce composé, la substitution, par d'autres éléments influe sur ses propriétés microstructurales physiques. La substitution peut se faire sur les différents sites des atomes de la phase Bi2212. Elle peut conduire à une légère augmentation de la température critique [34].

I-3-2 Effet de Substitution dans le site Bi

La substitution de Bi par Pb conduit à une amélioration notable des propriétés supraconductrices et à une augmentation de la température critique (Tc). De même, un dopage avec Pb et Sb entraîne une légère augmentation de la Tc [35]. À des températures supérieures à 20 Z, la densité de courant critique diminue considérablement sous un fort champ magnétique. Une étude réalisée par Hiroi et al. [36] démontre une amélioration de la densité de courant critique (Jc) dans les composés (Bi, Pb) 2212 lorsque le dopage en plomb est élevé. Les recherches sur ces céramiques indiquent également que le dopage avec Pb augmente la fraction volumique de la phase Bi2223.

I-3-3 Effet de Substitution dans le site Sr

Lorsqu'on remplace Sr par Pr, la nature fondamentale de la supraconductivité et le couplage entre les plans CuO₂ subissent des modifications significatives. La température critique de transition (Tc) présente une légère augmentation lorsque le taux de Pr est faible, mais diminue brusquement pour des taux plus élevés. De plus, le volume supraconducteur effectif diminue en

fonction du taux de Pr . L'effet de la substitution sur les sites de Sr est considéré comme ayant un impact similaire à celui observé sur les sites de Ca [37,38].

I-3-4 Effet de Substitution dans le site Ca

Plusieurs travaux ont été faits sur l'effet de la substitution dans les sites Ca par des éléments de terres rares[39] . Les résultats montrent que le dopant ne change pas la structure de manière fondamentale et l'augmentation du taux de substitution rend le matériau isolant [40].

I-3-5 Effet de Substitution dans le site Cu

L'impact de la substitution au niveau des emplacements de Cu est considérablement plus fort, car il affecte directement les propriétés supraconductrices en provoquant des changements dans les plans CuO_2 . En revanche, la substitution au niveau de Ca concerne principalement le réservoir de charge et le couplage entre les plans CuO_2 . Une diminution de la température critique (T_c) a été observée par Y. K. Kuo et al. [41] lors de la substitution avec des impuretés à la fois magnétiques, telles que le nickel, et non magnétiques, telles que le zinc. Des résultats similaires ont été démontrés par A. Mourachkine [42] sur des monocristaux dopés au nickel ou au zinc, fabriqués en utilisant la méthode de flux.

II. Elaboration de la phase Bi-2212 dopé et technique de caractérisation

II.1. Les différentes méthodes d'élaboration des poudres

La synthèse de l'échantillon en une seule phase est la partie la plus importante du travail de recherche. Selon l'étude de la littérature, diverses méthodes ont été adoptées pour la préparation de BSCCO-2212. Il s'agit de la décarbonatation, de la voie de synthèse à l'état solide, de la précipitation chimique, du procédé de fusion, de la pyrolyse par pulvérisation, de la voie de synthèse sol-gel, Coprécipitation, La microémulsion, Voie citrate ,etc.

II-1-1 La voie solide

Ce procédé, qui repose sur les principes de la métallurgie des poudres, implique la réaction de deux ou plusieurs phases à des températures élevées (souvent appelée frittage), après de multiples étapes de broyage. C'est la méthode employée dans cette étude pour fabriquer des poudres de Bi2212 dopé.

II-1-2 Sol gel

Le procédé sol-gel implique la transformation d'un système liquide appelé "sol" en un état colloïdal connu sous le nom de "gel". Le sol consiste en la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel dans un solvant organique tel que le méthanol, l'éthanol, etc. La transition du sol au gel se produit d'abord par une série de réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique, formant ainsi une suspension colloïdale, puis par un processus de vieillissement. L'étape de solidification est obtenue par la calcination du gel. Pour former le gel, qui est le premier précurseur de la phase souhaitée, il est nécessaire de mélanger les deux solutions. On utilise initialement un agitateur magnétique chauffant, ce qui provoque l'évaporation d'une partie de l'ammoniac.

L'évaporation se produit rapidement, transformant ainsi le système en état de gel. Après la pyrolyse du gel, le précurseur obtenu est réduit en poudre par broyage manuel dans un mortier en agate, puis soumis à un cycle thermique de calcination et de frittage. La principale difficulté réside dans la prévention de la précipitation prématurée de l'un des cations lors de l'évaporation du solvant, ce qui annulerait l'avantage de l'homogénéité obtenue par la mise en solution [43].

II-1-3 Coprécipitation

La méthode utilisée vise à former une phase solide à partir d'une solution liquide. La précipitation est un processus rapide qui consiste à ajouter un agent dans la solution afin de rendre le produit insoluble en modifiant le pH. Les cations sont précipités ensemble pour obtenir une poudre fine et uniforme. La difficulté de cette méthode réside dans la détermination des conditions optimales (pH, concentration, température, etc.) pour obtenir une coprécipitation aussi complète que possible pour tous les cations présents. Une fois la poudre obtenue, elle peut être soumise à une calcination ou à un frittage.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est le premier supraconducteur à haute température (SHTC) préparé par coprécipitation d'oxydes métalliques. Cette méthode se révèle plus efficace pour séparer la phase solide de la solution [44].

II-1-4 La microémulsion

Cette méthode consiste à créer des microréacteurs, appelés micelles inverses, en dispersant un milieu réactionnel polaire tel que l'eau ou l'alcool au sein d'une phase apolaire comme l'huile (par exemple, un n-alcane). La microémulsion est stabilisée grâce à l'utilisation

d'un surfactant qui crée une barrière entre ces différentes phases. La taille et la forme des particules sont principalement déterminées par les proportions de la phase dispersée et du surfactant au sein de la phase continue.

II-1-5 Voie citrate

L'intérêt de cette technique réside dans le piégeage homogène des cations mis en solution dans l'intégralité du volume du gel. Ainsi lors des calcinations, la diffusion des éléments est facilitée et conduit plus rapidement à la formation de la phase. Des solutions de nitrates $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sont mélangées. Du citrate d'ammonium est rajouté pour complexer tous les cations [45]. Le gel organique tridimensionnel est produit en rajoutant de l'acrylamide et du méthylenediacrylamide.

La polymérisation est amorcée par de l'AIBN et se produit quasi-instantanément. Le gel obtenu est calciné pour éliminer les éléments organiques (azote et carbone). Après un broyage, la poudre est calcinée plusieurs fois avec des re-broyages intermédiaires pour obtenir la phase la plus pure. La méthode employée ici permet néanmoins d'assurer une homogénéité maximale du mélange de cations. Les poudres sont ensuite placées dans un tube et pressées isostatiquement. Le barreau ainsi obtenu est fritté pendant pour que sa densification soit maximale.

II-2 Etapes d'élaboration

II-2-1 Sources d'erreurs

II-2-1-1 Pesée

Pour effectuer la pesée des précurseurs, une balance de précision à quatre décimales avec une marge d'erreur d'une unité à la quatrième décimale, soit 0,1 mg, a été utilisée.

II-2-1-2 Température dans le four tubulaire

La distribution de température le long du four n'est pas uniforme, et elle atteint un maximum dans la zone centrale où elle reste constante sur une distance de 5 cm. Pour contrôler la température, un thermocouple de régulation est positionné au centre du four, et un programmateur à huit paliers permet des cycles de montée et de descente de température. Le même four a été utilisé pour toutes les synthèses, et afin d'assurer la reproductibilité, la nacelle contenant les échantillons a été placée systématiquement au même endroit dans le four.

II-2-2 La calcination

La première étape du processus consiste à chauffer le matériau afin de décomposer tous les composants volatils tels que les hydroxydes et les carbonates lors d'une étape appelée calcination. Cette étape est nécessaire pour éviter que les gaz de décomposition ne se libèrent pendant le frittage et n'affectent négativement la microstructure de la céramique. De plus, la calcination permet une réaction partielle ou totale entre les différents constituants, ce qui conduit à la formation d'agrégats de petites cristallites, favorables pour la seconde étape de la synthèse.

II-2-3 Frittage en phase solide

Le processus de frittage est une étape céramique relativement complexe qui entraîne la diminution de la surface spécifique et de l'énergie de surface du matériau en formant et en faisant évoluer des joints de grains pendant un traitement thermique effectué à une température inférieure à celle de fusion. Cette transformation remplace partiellement l'interface solide-gaz autour des grains par une interface solide-solide. Le frittage se caractérise donc par un transfert de matière via la diffusion des atomes à l'état solide et a trois effets principaux, notamment :

- la consolidation du matériau.
- la porosité du matériau par une densification accrue
- la croissance des grains.

II-2-4 L'état solide

Dans ce travail, la synthèse des échantillons a été effectuée par réaction à l'état solide à haute température.

II-2-4-1 Composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Sn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Pour la calcination, il est impératif d'utiliser un mélange homogène stœchiométrique de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO et Sn_2O_3 , ainsi qu'un faible granulométrie. Les compositions étudiées sont préparées en suivant la réaction ci-dessous :



Pour préparer le mélange de (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO), les quantités appropriées sont d'abord broyées et mélangées dans un mortier en agate. Ensuite, le mélange subit un cycle thermique de calcination sur un lit de poudre non compacté afin de faciliter le dégazage des résidus organiques. Pour poursuivre la synthèse, le mélange homogène de précurseurs est soumis à un traitement thermique de décarbonatation à 816 °C sous atmosphère dans un four. Ensuite, des pastilles de diamètre 13 mm et d'environ 2 mm d'épaisseur sont pressées dans une pastilleuse (Fig.III.2) pour les mettre sous forme, puis déposées sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine avant la suite du processus.



Fig. II.1. Mortier et pilon en agate.

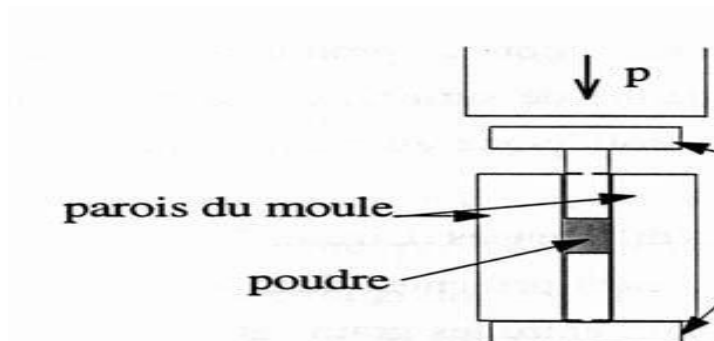


Fig. II.2 Schéma d'un moule de pressage uni-axial.

Le mélange homogène de précurseurs est préparé en broyant et mélangeant les quantités appropriées de (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO) dans un mortier en agate. Ensuite, il subit un cycle thermique de calcination sur un lit de poudre non compacté pour faciliter le dégazage des résidus organiques. Le traitement thermique de décarbonatation est effectué à 816°C sous atmosphère dans un four. Les pastilles de diamètre 13 mm et d'environ 2 mm d'épaisseur sont pressées dans une pastilleuse et mises sous forme dans une presse isostatique à 3-5 ton/cm². Elles sont ensuite déposées sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et introduites à température ambiante dans un four. La température doit être optimisée (Fig.II.3 et 4) pour permettre le départ de CO_2 et la réaction chimique, tout en étant suffisamment basse pour éviter la volatilisation des matériaux nécessaires à la formation de la phase.

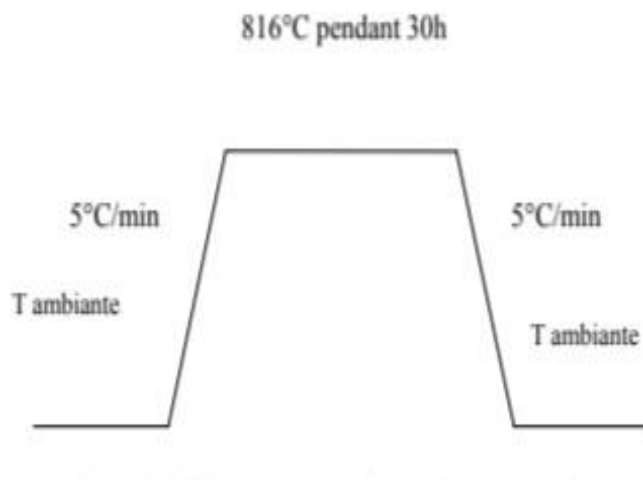


Fig. II.3 . Programme thermique pour la calcination.

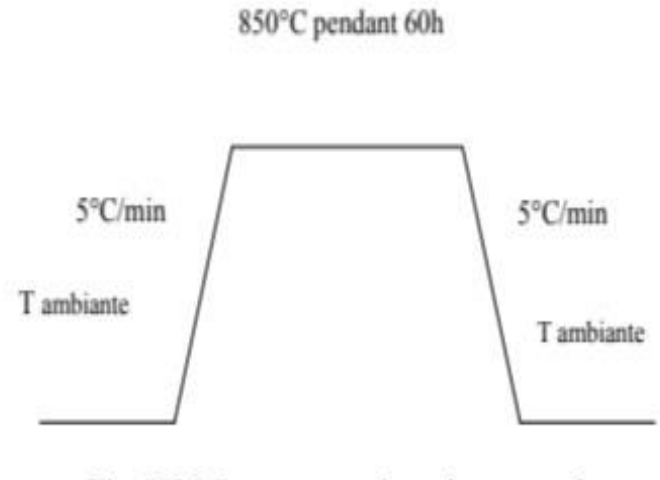
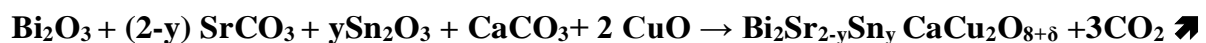


Fig. II.4 Programme thermique pour le frittage.

Bi_2O_3 dopé avec Sn : les masses sont dans les proportions Bi : Sr : Ca : Cu : Sn correspondant à 2 : 2 : 1 : 2-y : y, avec ($y = 0.1- 0.2- 0.3$). Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



Cette réaction donne lieu à la formation d'une solution solide de composition



L'organigramme représenté dans la figure.III.5 résume la procédure d'élaboration des échantillons.

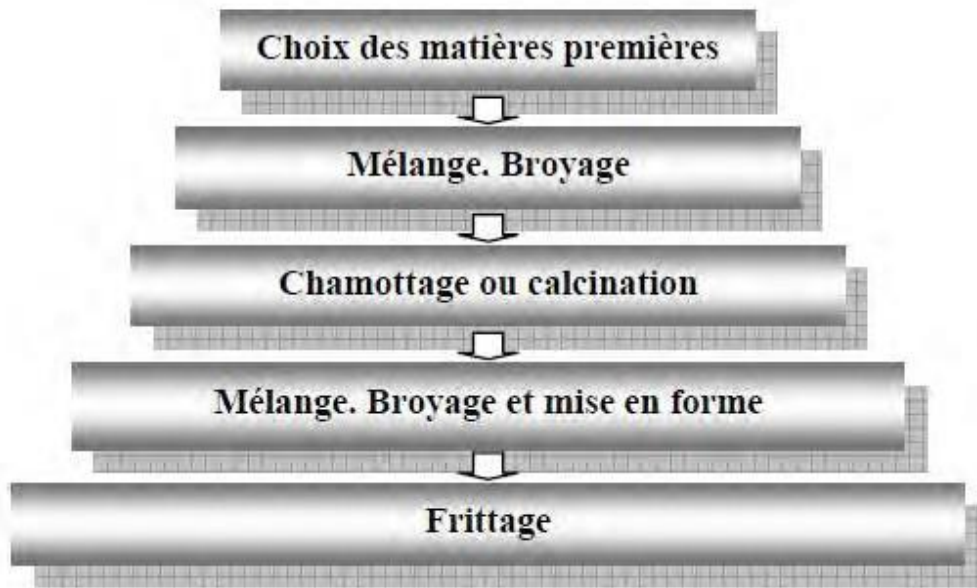


Fig. II.5. Principales étapes de préparation des céramiques.

III-3 Techniques de caractérisation et les appareils

Les matériaux sont caractérisés par diverses techniques. Ces techniques à utiliser dépendraient du type de matériel et d'information dont nous avons besoin. Généralement, les gens sont intéressés à connaître la structure, la composition, l'état chimique, les propriétés électriques et magnétiques, etc. Les techniques de caractérisation sont: diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie photoélectronique à rayons X, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à balayage par émission de champ, résistivité et SQUID. Un résumé des diverses techniques est discuté ci-dessous.

III-3-1 Diffraction des rayons X

Les propriétés physiques des matériaux dépendent fortement de la structure cristalline, ce qui explique l'arrangement atomique est donc nécessaire pour comprendre la chimie des

cristaux propriétés comme les propriétés électriques et magnétiques. La diffraction des rayons X est l'une des plus importantes technique significative et non destructive pour l'identification de la structure des matériaux à partir de dont nous pouvons déterminer la constante de réseau, la taille et la déformation de cristallite/particule/grain.

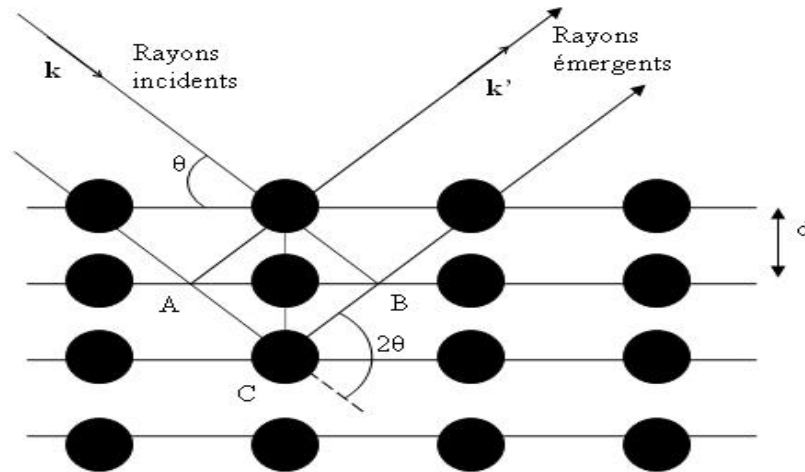


Fig. II. 6 Interférences constructives des plans parallèles .

Lorsque la longueur d'onde du rayon X est comparable à la distance entre les atomes, ils doivent être diffractés par les atomes dans les solides et satisfaire à la loi de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où d est la distance interplanaire, θ est l'angle de Bragg, n est l'ordre de la diffraction et λ est la longueur d'onde de l'onde incidente. La figure(II. 6) montre la diffraction de Bragg à partir de plans parallèles. Cette loi indique que l'interférence constructive des ondes diffractées n'a lieu que lorsque la différence de chemin interplanaire est un multiple intégral de la longueur d'onde incidente [46].

III-3-2 Description du diffractomètre

Le diffractomètre utilisé est un modèle D8-Avance fabriqué par la société Siemens. Il est constitué d'une source de rayons X, d'une chambre dans laquelle les échantillons sont placés, et d'un détecteur qui enregistre l'intensité lumineuse diffractée en fonction de l'angle

de diffraction. Les données sont acquises sur un ordinateur à l'aide d'un logiciel doté d'une interface graphique interactive. La source de rayons X est une cible en cuivre bombardée par des électrons émis par un filament de tungstène soumis à un courant pouvant atteindre 35 mA. Ces électrons sont accélérés par un potentiel de 40 kV. Environ 2% des électrons émis excitent le cuivre, tandis que le reste est dissipé sous forme de chaleur. Un refroidissement continu à l'eau est nécessaire lors des manipulations [47].

La figure II.5 illustre le schéma de base d'un diffractomètre. Les spectres de diffraction des échantillons sont enregistrés sur une plage angulaire allant de 0 à 155° avec un pas de 0.008 à 0.02° et un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde. L'identification des phases présentes est réalisée en comparant les pics du spectre de diffraction à une base de données telle que les fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).

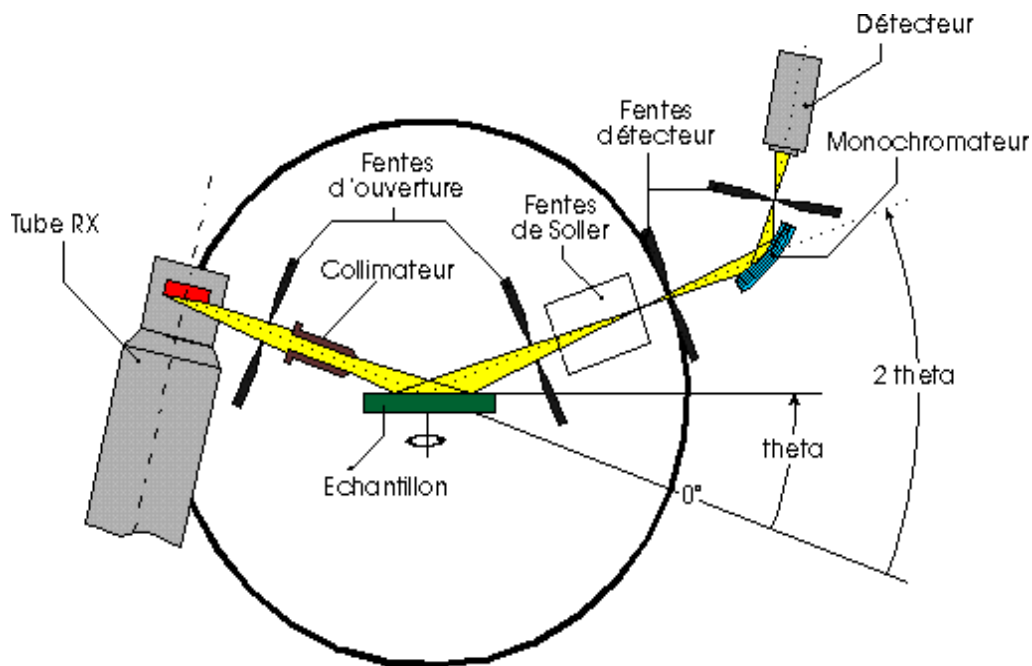


Fig. II.1.1. Schéma de principe d'un diffractomètre.

III-3-3 Analyse des spectres de DRX

III-3-3-1 Traitement des données

Les spectres de DRX sont enregistrés dans des fichiers de type RAW où les conditions d'enregistrement sont enregistrés, les différentes intensités supposées être mesurées avec un pas angulaire constant. Le fichier est enregistré avec un codage binaire particulier. Le logiciel Winfit permet de transformer le fichier RAW en un fichier codé en ASCII pouvant être lu par la plupart des logiciels d'analyse et de traitement des spectres de DRX. Le tracé et l'analyse des spectres de diffraction sont faits avec un autre logiciel : Winplot. Ce logiciel permet de tracer les spectres de diffraction à partir de fichiers de données crus (RAW) ou normaux (ASCII) provenant de mesures de diffractions des neutrons, de rayons X (rayonnement conventionnel ou synchrotron) ou de logiciels d'affinements de structure de type Rietveld tels que Fullprof. Winplot est souvent employé pour déterminer la position angulaire des pics de diffraction. Ces positions angulaires sont ensuite utilisées par des logiciels d'analyse de données de diffraction des poudres afin de calculer la structure équivalente la plus probable (ex : FullProf, DICVOL04) [48].

III-4 Microscopie électronique à balayage

III-4-1 Généralités

Le microscope électronique à balayage (MEB), illustré dans la Figure III.2 et la Figure III.3, fonctionne en émettant des électrons à partir d'une cathode et en détectant les signaux résultant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon



Fig.III.2 Photographie du MEB de l'université Abant İzzet Baysal en Turquie

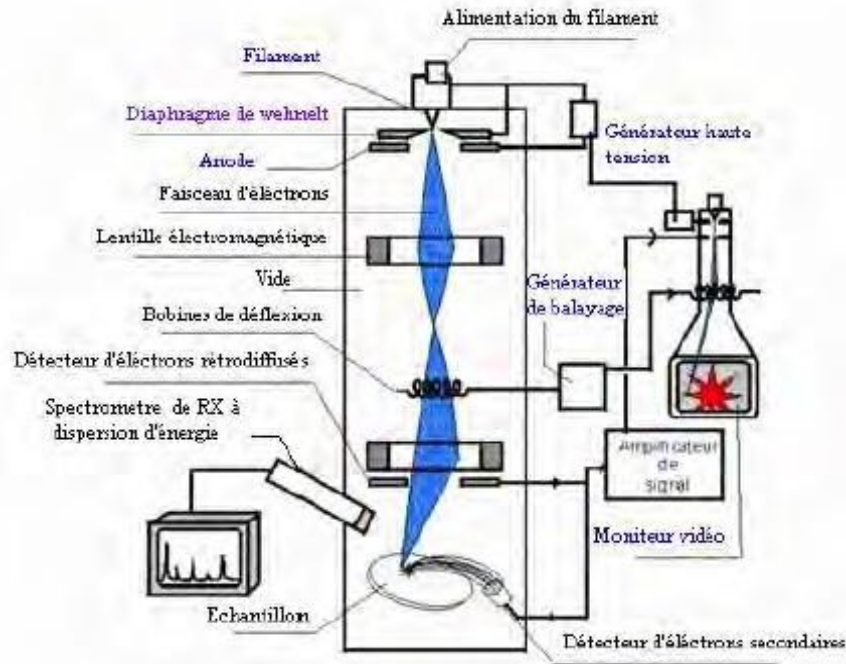


Fig. III.3 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

Les électrons émis par la cathode du MEB pénètrent profondément dans l'échantillon, créant un volume d'interaction appelé "poire d'interaction". La taille de cette poire d'interaction dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. À l'intérieur de cette poire, les électrons du faisceau perdent de l'énergie lors de multiples collisions avec les atomes du matériau, ce qui entraîne divers phénomènes secondaires tels que l'émission d'électrons et de phonons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation locale de la température et les vibrations du réseau.

Cette interaction se traduit par l'émission d'électrons qui sont captés par un détecteur situé à proximité de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir une image de l'échantillon. La précision et la qualité de l'image dépendent de la taille de la poire d'interaction. Le MEB utilisé, un modèle JEOL de type JSM-6390-LV équipé d'une lithographie à faisceau électronique (Raith ELPHY Quantum), se trouve à l'Université de Abant İzzet Baysal en Turquie. Il permet de visualiser l'état granulaire et, le cas échéant, la cristallinité des échantillons. Cette analyse se concentre principalement sur la surface de l'échantillon, et une analyse des couches plus

profondes ne peut être réalisée qu'après une modification de l'échantillon, telle qu'une attaque chimique ou une coupe.

Nous avons effectué des observations à l'aide d'agrandissements de 1000 et 5000 afin de mettre en évidence les caractéristiques de texture de chaque échantillon polycristallin étudié. Pour cela, nous avons prélevé de petits morceaux d'échantillon afin d'observer la surface de rupture. Toutes les observations ont été réalisées à température ambiante.

III-4 -2 EDAX et microsonde X

L'utilisation de la méthode d'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une précision élevée dans le dosage des cations présents dans les pastilles. Cette méthode est puissante et a été utilisée pour confirmer que les échantillons optimisés atteignent une composition proche de l'idéale en termes de cations de bismuth (Bi), strontium (Sr), cuivre (Cu) et calcium (Ca).

III-5 Mesure de la résistivité

La détermination de la température critique, qui marque la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur, peut être réalisée à partir de la mesure de la résistivité en fonction de la température. La technique la plus couramment utilisée est celle des quatre points ou quatre fils, où deux fils sont utilisés pour le passage du courant à travers l'échantillon et deux fils sont utilisés pour mesurer la tension entre deux points le long du trajet du courant.

III-5-1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés comme suit :

- ❖ Découpe des échantillons sous forme de parallélépipède ;
- ❖ Préparation de quatre pistes par un léger décapage mécanique de la surface, deux fines sur la surface supérieure et deux couvrant les faces extrêmes ;
- ❖ Dépôt de laque d'argent sur les quatre pistes ;
- ❖ Traitement thermique des échantillons afin de permettre à la laque d'argent de diffuser : chauffage à 400°C pendant une demi-heure ;
- ❖ Collage (avec de la laque d'argent) des fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

III-5-2 Principes et conditions de la mesure

Le principe de mesure repose sur l'application de la loi d'Ohm. Pendant que la température varie, un courant constant est appliqué à l'échantillon. La variation de la tension mesurée permet d'obtenir directement l'évolution de la résistivité de l'échantillon. La détermination de la résistivité peut être soit directe, lorsque la géométrie de l'échantillon et les pistes de mesure de tension sont idéales, soit relative. Dans les deux cas, la détermination de la température critique et l'analyse qualitative du niveau de dopage peuvent être réalisées avec une erreur minimale. Si I représente l'intensité du courant traversant l'échantillon de section S et V est la tension mesurée entre des pistes distantes de l , la résistivité électrique est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\rho = \frac{V}{I} * \frac{S}{l}$$

Dans notre configuration expérimentale, un courant continu d'une amplitude constante de 1 mA est appliqué à travers l'échantillon. La tension est mesurée à l'aide d'un amplificateur sélectif couplé à un lock-in amplifieur, permettant à la fois d'ignorer les résistances de contact et d'extraire un signal faible du bruit ambiant. L'échantillon est fixé sur une plaquette de cuivre, isolée électriquement par du papier à cigarette. Un thermomètre constitué d'une résistance de platine de 100 Ω est positionné à proximité de l'échantillon. La température est déterminée en mesurant la résistance du thermomètre à l'aide d'une configuration à quatre fils. Le courant alimentant la résistance de platine est maintenu constant à 1 mA, et la mesure de la tension permet de calculer la résistance du thermomètre. La température est ensuite obtenue en utilisant une fonction ajustée aux mesures de calibrage fournies par le fabricant de la résistance de platine. Pour varier la température de l'échantillon, l'ensemble échantillon-thermomètre est déplacé horizontalement au-dessus d'un bain d'azote liquide. L'échantillon est maintenu dans une position horizontale pendant ce déplacement .[49]

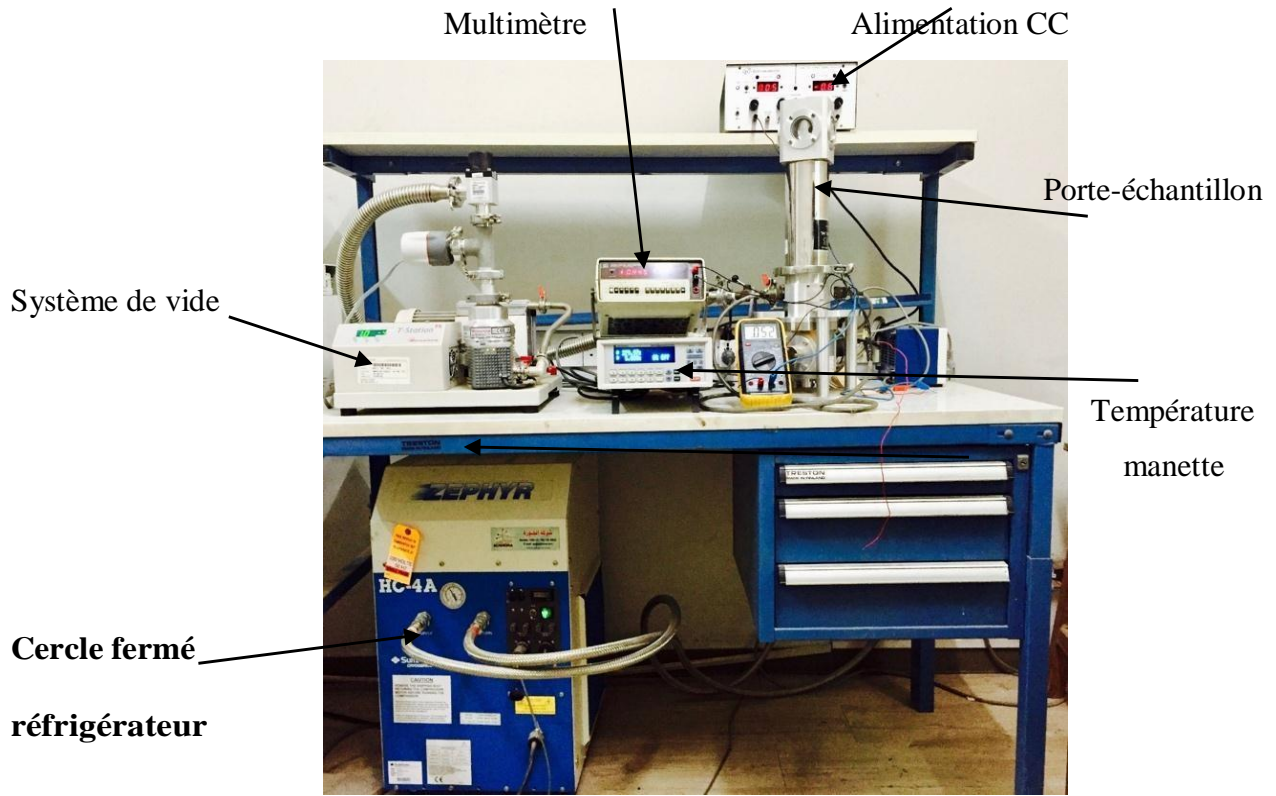


Fig III.4. Le système cryogénique pour la mesure de résistivité.

La relation entre la résistivité et la température se produit graphiquement comme dans la Fig. (III.5).

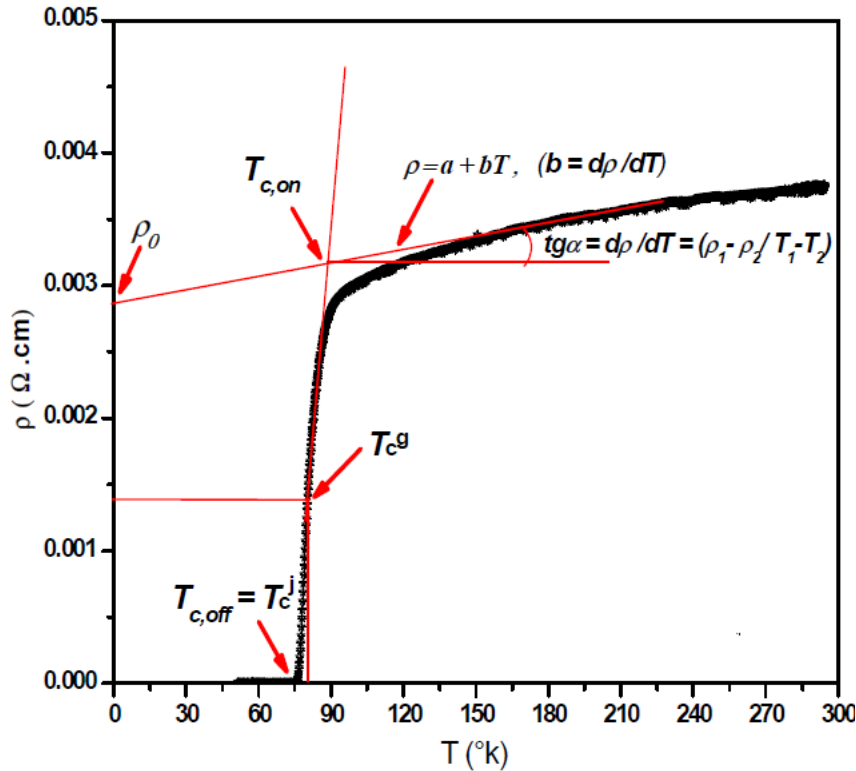


Fig. III.5. La relation entre la résistivité et la température.

La résistivité résiduelle (ρ°) à 0 K est déterminée en prolongeant la tangente à la résistivité normale jusqu'à l'axe y. Ensuite, la valeur de (ρ°) correspondant à la demi-valeur de est obtenue en prenant la demi-valeur de . Cette température correspond à la température critique. La température de début (T_{con}) est définie comme la température qui intercepte ($0,9\rho^{\circ}$). La température critique de décalage (T_{coff}) est définie comme le point de rencontre entre la température et ($0,1\rho^{\circ}$). La température zéro ($T_{c^{\circ}}$) est la température à laquelle la résistivité devient nulle. La meilleure supraconductivité se produit dans la plage de valeur de (1-10 K) pour la différence entre T_{con} et T_{coff} , appelée ΔT_c . ΔT_c est mesuré pour évaluer la méthode de préparation appliquée. Une région étroite de ΔT_c est préférable par rapport à une région plus large.

Chapitre III
Résultats et Discussions

Introduction

Les résultats des différentes méthodes de caractérisation sont présentés dans ce chapitre. Les échantillons peuvent être analysés à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases intermédiaires de la réaction et déterminer leur structure cristalline. Le MEB est utilisé pour mener une étude microstructurale. La mesure de la résistivité par température complète ces analyses.

Nos échantillons ont été élaborés par la réaction à l'état solide. Afin de comparer l'impact du dopage à faibles concentrations d'étain sur les propriétés structurales des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, des expériences de dopage ont été menées sur le site de Strontium.

Les différentes valeurs de x utilisées étaient (x=0, 0.1, 0.2 et 0.3). Les échantillons ont été préparés en les soumettant à une calcination à 810°C pendant 30 heures, suivie d'un frittage à 840°C pendant 50 heures.

III. 1. Etude des propriétés structurales

III. 1.1. Diffraction des rayons X

Les spectres DRX des échantillons de Bi(Sn) 2212 dopés ou non par l'Etain sont représentés à la figure III.1, avec des valeurs x = 0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3. L'introduction de l'Etain pour les échantillons dopés entraîné une diminution notable de l'intensité des pics principaux (008), (0010) et (200).

Nous avons observé que tous les échantillons contenaient des quantités mineures de phases secondaires Bi-2201, en plus de la phase supraconductrice Bi-2212. La phases Bi-2201 est identifiée par les symboles ♦.

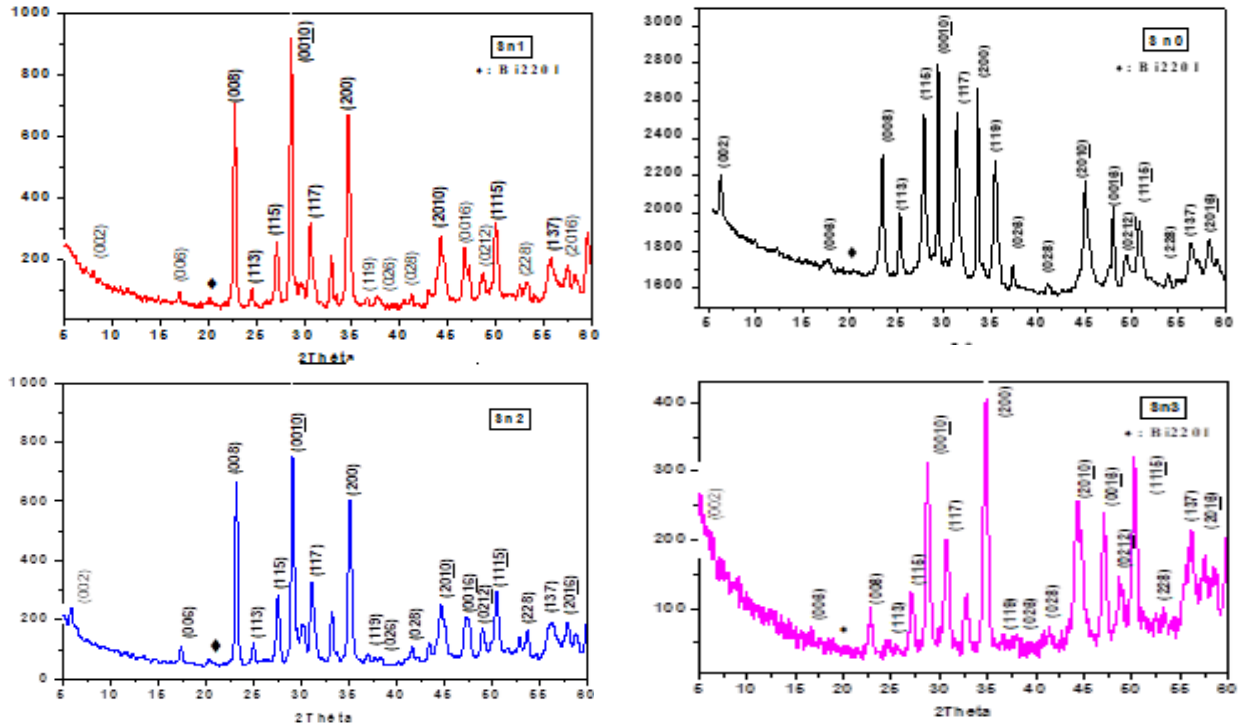


Fig III. 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($x = 0; 0.1; 0.2; \text{ et } 0.3$).

III.1.2 Evolution des paramètres de maille

Les calculs des affinements de structure et des paramètres de maille ont été effectués à l'aide du logiciel Jana2006, en utilisant le groupe d'espace Bbmb.

Les paramètres de maille résumés dans le tableau III.1.

Dopage	Sn0	Sn1	Sn2	Sn3
a(Å)	5,367531	5,34246	5,43256	5,356445
c(Å)	30,90281	30,62821	30,54031	30,32789

Tableau **III.1**: Les paramètres de maille de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Sn}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8+\delta$

La figure **III-2** présente les variations des paramètres de maille a et c de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Sn}_x\text{O}_8$ pour différentes valeurs de x. Nous constatons lorsque x augmente, le

paramètre a atteint une valeur maximale pour $x=0.2$ puis diminue, tandis que le paramètre c diminue à mesure que la teneur en Sn augmente.

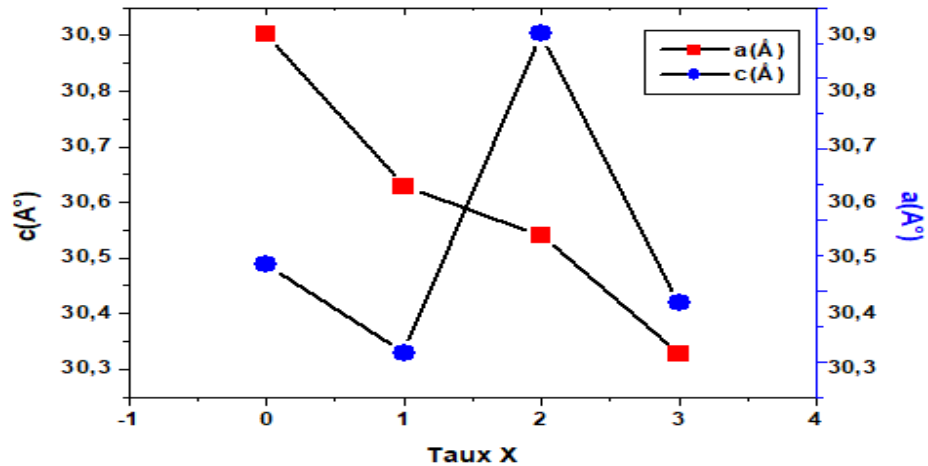


Fig. III-2. Variations des paramètres de maille a et c en fonction du taux x d'Etain des composés (Bi)2212.

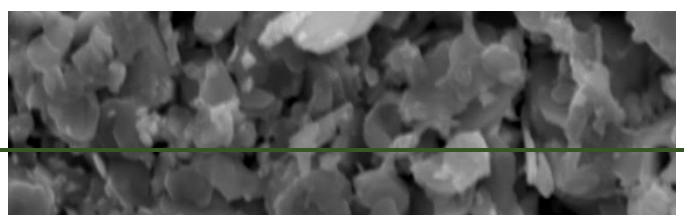
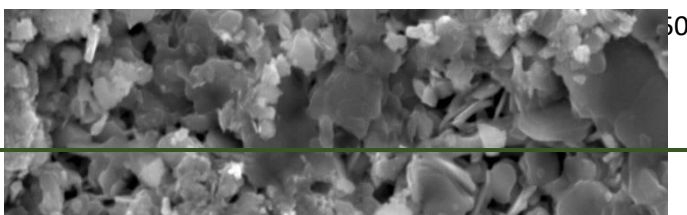
III. 1.3. Observations de la microstructure au MEB

Pour effectuer une analyse qualitative et quantitative, la microstructure des échantillons est examinée par un microscope électronique à balayage (MEB). La taille et la morphologie des grains, qui sont des caractéristiques essentielles pour interpréter les résultats des mesures physiques, peuvent être évaluées grâce aux observations réalisées avec le MEB.

Les micrographies MEB des échantillons de Bi2212 pur et dopés d'Etain sont représentées dans la figure III.3 ($x=0, 0,1, 0,2$ et $0,3$). Tous les échantillons sont observés avec le même grossissement (X7000). Une structure typique des cuprates supraconducteurs, composée de grains lamellaires et plats, est visible dans les images obtenues. La taille des grains varie et leur distribution est aléatoire. L'échantillon dopé ($x=0.1$) présente une porosité significativement inférieure par rapport à l'échantillon non dopé ($x = 0$).

Les grains ont tous la même forme aplatie et la même structure lamellaire. Par rapport à l'échantillon non dopé, la taille moyenne des grains a légèrement augmenté.

La substitution du Strontium par l'Etain entraîne une augmentation de la taille des grains dans les échantillons dopés.



Sn0

Sn1

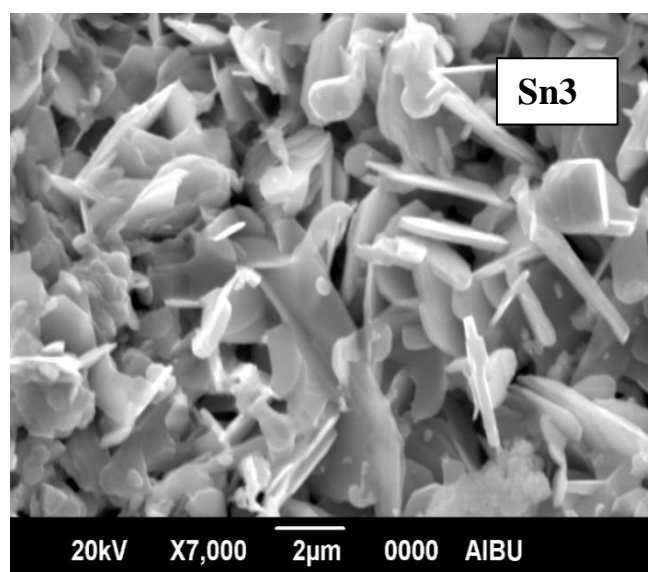
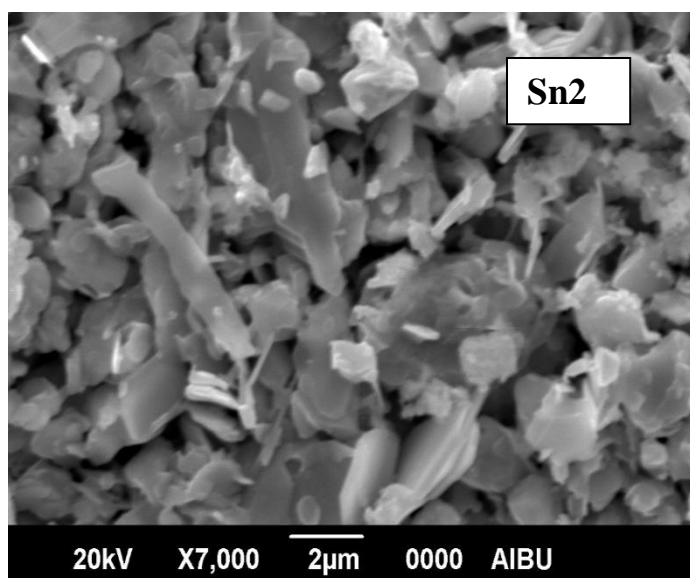


Figure. III.3. Photographies au MEB des échantillons dopés au Etain et de celui non dopé.

Les figures III. 4 montrent les spectres EDS des échantillons. L'analyse au moyen de l'EDS sur différentes régions et zones de la même a confirmé, pour tous les échantillons, que l'incorporation de Sn dans les grains était cohérent avec les résultats XRD.

L'analyse EDS a également révélé une distribution assez homogène de Sn dans les échantillons.

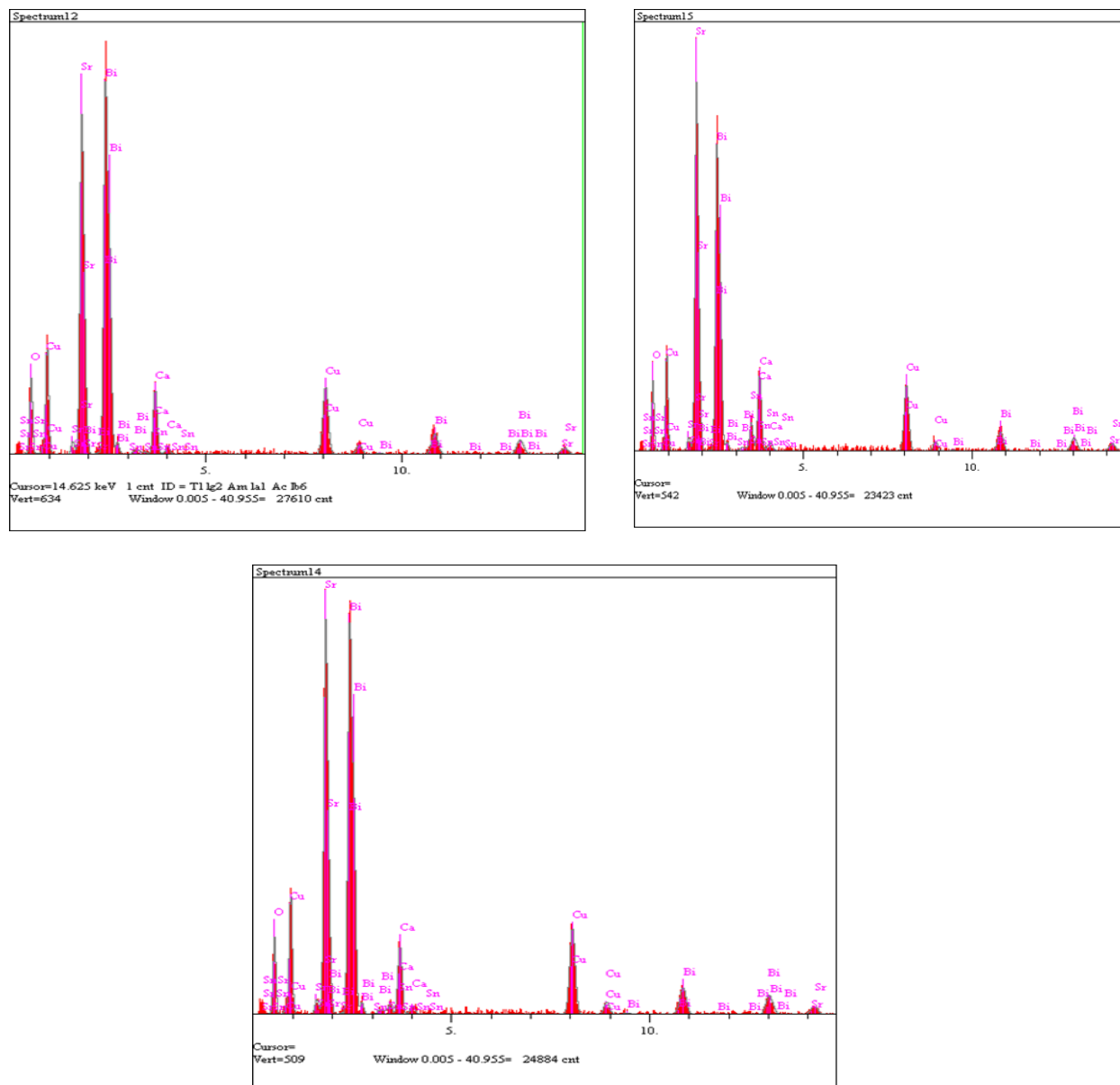


Figure. III.4. Spectre EDX d'un échantillon de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{Sn}_x$

III.2.1. Résistivité électrique

La technique standard à quatre sondes en courant continu a été utilisée pour mesurer la résistivité électrique sur une plage de température allant de 10 à 150 K.

Les courbes de résistivité en fonction de la température pour les échantillons pur Sn0, dopés Sn0.1, Sn0.2 et Sn0.3 sont présentées dans la figure III.5. Les courbes ρ -T montrent un comportement normal du métal. Les valeurs observées comprennent Tcoff, qui marque la fin de

l'état de résistance nulle (lorsque la température augmente à partir de 2 K), et $T_{c, on}$, qui marque le début de la transition de l'état normal vers l'état supraconducteur.

La résistivité des échantillons diminue à mesure que la température augmente jusqu'à atteindre la transition supraconductrice pour l'échantillon non dopé. Il est clairement observé que la température critique $T_{c, on}$ diminue avec le dopage en étain dans le matériau Bi2212.

La largeur de transition correspondant à la différence entre $T_{c, on}$ et $T_{c, off}$ diminue avec la quantité dopée d'étain jusqu'à Sn2, puis elle augmente.

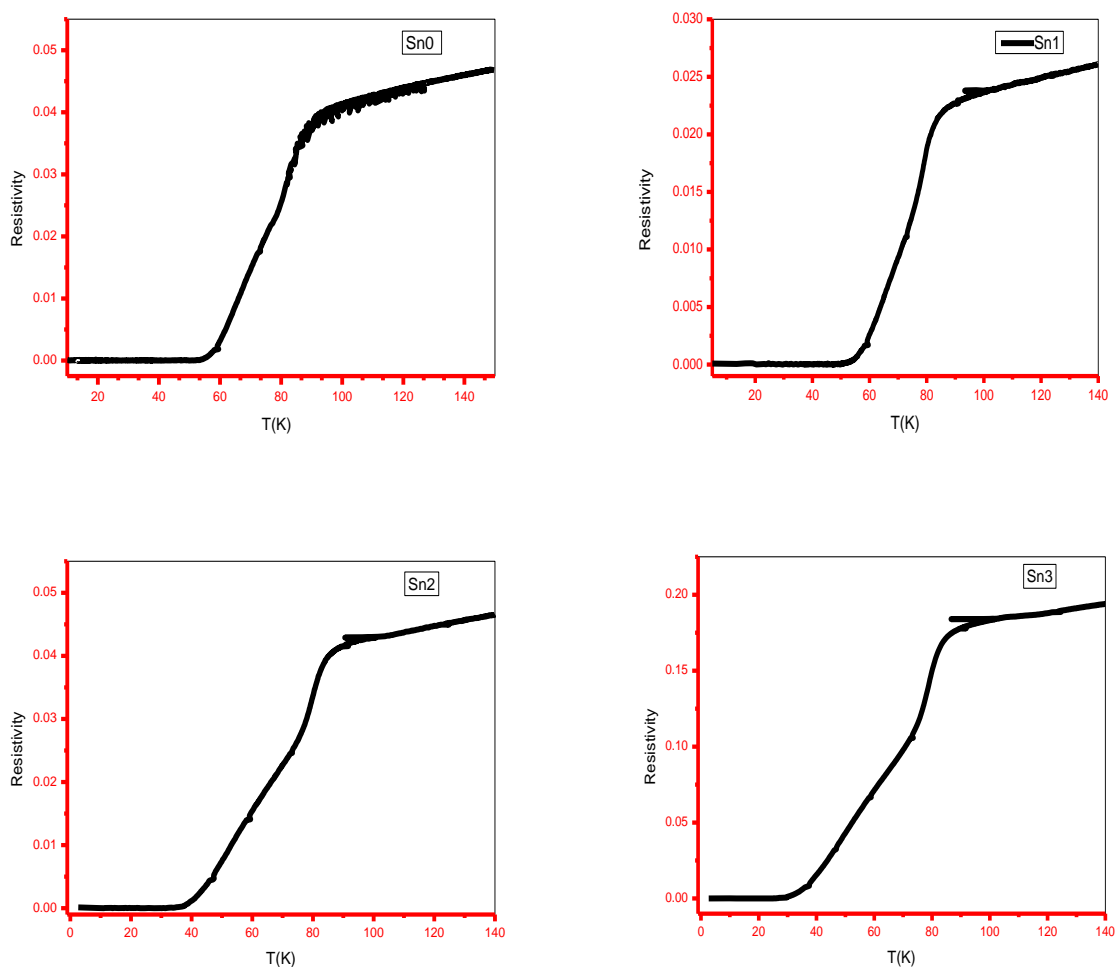


Figure III. 5 : Résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ normalisée à ρ_n (150 K) des échantillons dopés au étain.

	Sn0	Sn1	Sn2	Sn3
T _{c, on}	93,63	86,24	83,53	83,85
T _{c, off}	54,55	53,42	37,20	30,55

Tableau III. 2. Températures critique T_{c, on} et T_{c, off} des composés dopés et non dope.

La variation des températures critiques avec le dopage est représentée sur la figure III. 5.

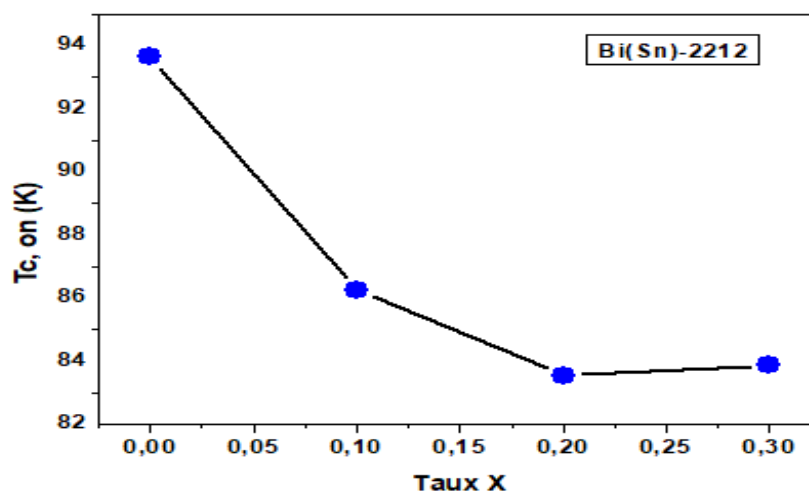


Fig. III. 6. Evolution du paramètre T_{c,on} en fonction de x pour Bi₂Sr_{2-x}Sn_xCaCu₂O₈

Conclusion Générale

Ce mémoire se concentre sur l'effet du dopage au étain sur les propriétés structurales et supraconductrices des composés Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. Le travail comprend deux aspects principaux : la synthèse et la caractérisation des supraconducteurs Bi₂Sr_{2-y}Sn_yCaCu₂O_{8+δ} (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3), ainsi que l'étude de l'effet de la substitution du étain dans le site strontium sur les propriétés structurales et supraconductrices des différents échantillons obtenus. Les échantillons ont été fabriqués en utilisant la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide à partir de poudres de Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO et SnO₂. La calcination des mélanges initiaux a été réalisée selon les mêmes conditions de température et de durée pour tous les échantillons. Le frittage a été effectué à une température de 840 °C pendant 50 heures. Les échantillons obtenus ont ensuite été

caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et mesures de résistivité en fonction de la température ($\rho(T)$).

L'analyse par DRX montre

Les intensités des pics principaux (008), (0010) et (200) augmentent à mesure que la teneur en étain dans les échantillons augmente. Les paramètres de maille ont été analysés à l'aide du logiciel Jana2006. On observe une augmentation des paramètres de maille a et b avec l'augmentation du taux de étain .

Les observations de la microstructure au MEB montrent

Dans tous les échantillons, on peut observer que les grains ont une forme plate avec une structure lamellaire. Les grains sont également suffisamment denses et bien connectés.

Les mesures de résistivité $\rho(T)$ montrent

L'évolution de la résistivité en fonction de la température indique que tous les échantillons présentent un comportement métallique à l'état normal. Cela est observé pour tous les dopages effectués. L'échantillon dopé avec $x=0.2$ présente la plus grande valeur de T_c , marquant le début de la transition vers l'état supraconducteur.

Référence

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
- [2] K. Belala, « Thèse de Magister », Universités de Constantine, (2008).
- [3] M.Tinkham, « Introduction to Superconductivity », pp. 120, 2nd Ed International Series in Pure and Applied Physics, (1996).
- [4] R.Casalbuoni, Lecture notes in superconductivity, « Condensed Matter and QCD », 122, (2003).
- [5] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev, vol. 108 (1957) 1175
- [6] A. P. Drozdov, P. P. Kong , V. S. Minkov , S. P. Besedin .. Nature Physics (2020).
- [7] F. Roy Modeling and Characterization of Coated Conductors Applied to the Design of Superconducting Fault Current Limiters. Thèse de Doctorat. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse. 2010.
- [8] M. Mahtali Etude et caractérisation de structures supraconductrices. Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine. 2007.
- [9]. Philippe Mangin Rémi Kahn, Supraconductivité Introduction. 392 pages ISBN 9782759806577. (2013).
- [10] P. BUCAILLE, « La supraconductivité et son application aux moteurs synchrones de propulsion » Mémoire de fin d'études, École de la Marine Marchande du Havre, 2005/2006.
- [11] A. Waïs, D. Pierre, J. Alexandre, M. SEGHEZZI, « La supraconductivité, évolution des matériaux » CRC Handbook of Chemistry and Physics.
- [12] Ph. Mangin, « Introduction » Séminaire IFR matériaux, Supraconductivité: un condensât de Physique, Ecole des Mines de Nancy, juin 2003.
- [13] I. MAGGIO-APRILE, J. CANCINO, « Quand le supraconducteur découvre l'humain » Rapport, Université de Genève, faculté des sciences, 2003.
- [14] T. E. Jones, W. C. Mc Ginnis, R. D. Boss, E. W. Jacobs, J. W. Schindler, C. D. Rees. «Chemistry of High Temperature Superconductors» Chap 13, 155-167 (1988).
- [15] renaud Moulin : “dimensionnements et essais de moteurs supraconducteurs ” thèse doctorat, l'université Henri Poincare, Nancy-I 2010.

- [16] MECHEKKEF Zakaria Et AYADI Ayyoub , « Etude de comportement d'un matériau supraconducteur », 2020.
- [17] Louis Dupont. "Développement d'un dispositif de champ magnétique réversible à base des Cryo-aimants supraconducteurs". Thèse de doctorat de, Normandie Université, 2018.
- [18] Abderrezak AMIRA, Etude des propriétés structurales, électriques et magnétiques de céramiques supraconductrices YBaCuO et BiSrCaCuO.2005.
- [19] W.M.Nicolas, L.Julien, S.Edouard, «Les Matériaux Supraconducteurs», Rapport d'Epistemologie, Juillet(2002) , pp .5-10.
- [20] Guillaume Donnier-Valentin Thèse« Contributions à l'étude des transformateurs supraconducteurs et pertes AC » Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble France 2011.
- [21] K. Nagao, T. Nakamura, T. Nishimura, Y. Ogama, N. Kashima, S. Nagaya, K. Suzuki, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Development and fundamental characteristics of a YBCO superconducting induction/synchronous motor operated in liquid nitrogen," Supercond. Sci. Technol., vol. 21, 015022 (5 pp), 2008.
- [22] Guillaume Donnier-Valentin Thèse« Contributions à l'étude des transformateurs supraconducteurs et pertes AC » Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble France 2011.
- [23] YANNICK COINTE. " Limiteur supraconducteur de courant continu " Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.
- [24] BEN SAHAL RIDHA. " Implantation de supraconducteur dans un réseau électrique " Mémoire de Master de l'Université de Biskra, 2012.
- [25] Michel, C., M. Hervieu, et al. (1987). "Superconductivity in the bismuth strontium copper oxide system." Zeitschrift fuer Physik B: Condensed Matter 68(4): 421-3.
- [26] Michel, C., J. Provost, et al. (1987). "Introduction of bismuth into the high Tc superconductor lanthanum strontium copper oxide (La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y})." Zeitschrift fuer Physik B: Condensed Matter 68(4): 417-19.
- [27] Maeda, H., Y. Tanaka, et al. (1988). "A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element." Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters 27(2): L209-L210.
- [28] Tarascon, J. M., P. Barboux, et al. (1988). "Preparation, structure and properties of the high Tc Bi-based and Y-based cuprates." Physica C: Superconductivity 153-155(Part 1): 566-571.

- [29] Tarascon, J. M., Y. Le Page, et al. (1988). "Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase bismuth strontium calcium copper oxide (Bi₄(Sr,Ca)₆Cu₄O_{16+x})." *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 37(16): 9382-9.
- [30] Torrance, J. B., Y. Tokura, et al. (1988). "New class of high T_c structures: Intergrowth of multiple copper oxide perovskite-like layers with double sheets of BiO." *Solid State Communications* 66(7): 703-706.
- [31] Bordet, P., J. J. Capponi, et al. (1988). "A note on the symmetry and Bi valence of the superconductor Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈." *Physica C: Superconductivity* 156(1): 189-192.
- [32] Subramanian, M. A., C. C. Torardi, et al. (1988). "New oxide superconductors." *Physica C: Superconductivity* 153-155(Part 1): 608-612.
- [33] Subramanian, M. A., C. C. Torardi, et al. (1988). "New oxide superconductors." *Physica C: Superconductivity and Its Applications (Amsterdam, Netherlands)* 153-155(Pt. 1): 608-12.
- [34] OUALI ZAHRA , Etude des propriétés structurales des matériaux supraconductrices à base de Bi, 2019/2020.
- [35] K. Kocabas, *Tr. J. of Physics.* 22, 437-440 (1998).
- [36] M. Nishiyama, I.Ogawa, K.Chong, Z.Hiroi, M. Takano, *Physica C* 314, 299-307 (1999).
- [37] H. Salamati, *Jpn. J. Appl. Phys* **40**, 6344 (2001).
- [38] J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano, *Physica C* 281, 69-75 (1997).
- [39] R. P. Aloysius, P. Guruswamy and U. Syamaprasad, *Supercond. Sci.Technol.* 18, L23-L28 (2005).
- [40] X.Zhao, W.Wu , X.Fan , X.Guang Li , H.C. Ku, *Physica C* 307, 67-73 (1998)
- [41] Y.K.Kuo, C.W.Schneider, M.J.Skove, M.V.Nevitt et G.X.Tessema, *Phy.Rev.B* 56, 620-6205 (1997).

- [42] A. Mourachkine, « High-Temperature superconductivity in mechanism and Tunneling Measurements », p.36, Springer Ed, (2002).
- [43] C. De Boeck, «Thèse de doctorat», Université libre de Bruxelles, France (2000).
- [44] A. Narlikar,«Diverse superconducting systems and some aspects », Nova science publishers p 163 (2001).
- [45] B. Pignon, E. Veron b, J. Noudem c, A. Ruyter a, L. Ammor a, I. Monot-Laffez, PhysicaC **434**, 45–52 (2006)
- [46] Ranjit Kumar Panda, Studies on Electric and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite and its Modified Systems, August-2015.
- [47] F. Bouaïcha, « Thèse de Magister », Université de Constantine, (2005).
- [48] P.E.Werner, L.Ericsson, M.Westdahl, J. App. Cryst.15, 542-545 (1988) cité dans J.Pannetier, « Diffraction par les matériaux poly cristallins », pp.79-80, Ed- CNRS, France (1990).