

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

N° :

DATE : 10/06/2026



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : MICROELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

Hallab Zineddine

Chergui Ziyad

Intitulé

Effet du co-dopage Ce-Ag sur les propriétés
structurales, transport et électronique du
Bi₂Sr₂CaCu₂O₈

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. Amari Rabie	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Dr. Menassel Sihem	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
Dr. Boukhari Ammar	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur
Dr. Hadjab Mofdi	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Co-rapporteur

Année universitaire : 2025 / 2026

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je rends grâce à Dieu le Tout-Puissant de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, **Dr. Menassel Sihem** à l'Université de M'sila, pour avoir dirigé ce travail avec une grande compétence, et pour sa disponibilité et ses conseils précieux.

Mes remerciements sincères s'adressent aussi à Dr. Hadjab Mofdi pour sa précieuse collaboration tout au long de ce projet. Son soutien technique, sa rigueur et nos échanges enrichissants ont été d'une aide inestimable.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

À ma chère famille, mes parents et mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé, je dis un grand merci.

DÉDICACE

C'est avec une profonde gratitude et une immense joie que je dédie
ce mémoire :

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel et les
sacrifices consentis pour mon éducation. Aucun mot ne saurait
exprimer ma reconnaissance.

À ma famille, pour son soutien infatigable.

À mes fidèles amis, qui ont partagé avec moi les défis et les
réussites de ce parcours universitaire.

À tous ceux qui ont cru en moi.

Zineddine

DÉDICACE

Au nom de Dieu, le Clément, le Miséricordieux. Grâce au Tout-Puissant qui m'a donné le courage et la volonté de mener à bien ce travail, je dédie ce mémoire :

À mes parents bien-aimés, qui ont éclairé mon chemin et m'ont soutenu à chaque étape de ma vie. Que Dieu vous préserve et vous accorde une longue vie.

À mon frère, sœur et à toute ma famille, pour leur affection et leurs encouragements.

À mes enseignants, qui m'ont transmis le savoir avec dévouement.

À mes merveilleux amis, pour leur soutien et leur fraternité.

Ziyad

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
CHAPITRE I ETUDE THEORIQUE.....	12
INTRODUCTION	13
I.1 INTRODUCTION AU CONCEPT DE SUPRACONDUCTIVITE	13
<i>I.1.1. Aperçu historique de la supraconductivité.....</i>	<i>13</i>
I.2. PROPRIETES FONDAMENTALES	15
I.3. THEORIES DE LA SUPRACONDUCTIVITE	17
<i>I.3.1. Théories phénoménologiques</i>	<i>18</i>
<i>I.3.2. Les différents types de supraconducteurs.....</i>	<i>19</i>
<i>I.3.3. Les supraconducteurs de type I.....</i>	<i>19</i>
<i>I.3.4. Les supraconducteurs de type II</i>	<i>19</i>
I.4. STRUCTURE CRISTALLINE DES CUPRATES BSCCO	19
I.5. LE MATERIAU Bi-2212	21
I.6. THEORIE DU DOPAGE DANS LES CUPRATES.....	23
I.7. EFFET ATTENDU DU DOPAGE Ce.....	24
I.8. EFFET ANTICIPE DE L'AJOUT D'AG.....	24
I.9. CORRELATION ENTRE LES SUPRACONDUCTEURS ET LA MICROELECTRONIQUE	25
I.10. JONCTIONS JOSEPHSON ET LOGIQUE SUPRACONDUCTRICE	26
<i>I.10.1. Récapitulatif théorique.</i>	<i>26</i>
<i>I.10.2. Applications de RSFQ et détecteurs THz.</i>	<i>26</i>
<i>I.10.3. Bi-2212 ⇒ jonctions Josephson intrinsèques.....</i>	<i>27</i>
I.11. PROPRIETES DIELECTRIQUES ET RADIOFREQUENCES RF.....	28
<i>I.11.1. Impédance surfacique.....</i>	<i>28</i>
<i>I.11.2. Filtres radiofréquences supraconducteurs (RF).</i>	<i>28</i>
<i>I.11.3. Matériaux destinés aux télécommunications</i>	<i>29</i>
I.12. PERTINENCE DU MATERIAU Bi-2212 POUR L'ELECTRONIQUE MICRO-ELECTRONIQUE	29
<i>I.12.1. Bénéfices de la structure 2D</i>	<i>29</i>
<i>I.12.2. Résistivité faible</i>	<i>30</i>
<i>I.12.3. Possibilité d'intégration dans des dispositifs à venir.</i>	<i>30</i>
CONCLUSION	31
RÉFÉRENCES.....	32
CHAPITRE II SYNTHÈSE ET CARACTERISATION.....	35
INTRODUCTION	36
II.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS Bi-2212.....	36
<i>II.1.1. Matières premières et pesée des précurseurs</i>	<i>36</i>
<i>II.1.2. Déshydratation individuelle des précurseurs.....</i>	<i>37</i>
<i>II.1.3. Mélange, broyage et homogénéisation des poudres.....</i>	<i>37</i>
<i>II.1.4. Calcination des poudres</i>	<i>38</i>
<i>II.1.5. Traitements thermiques, pastillage et frittages successifs.....</i>	<i>38</i>
<i>II.1.6. Échantillons finaux et caractérisation</i>	<i>39</i>
II.2. SUBSTITUTION CATIONIQUE DE Ca PAR Ce ET ADDITION CONTROLÉE D'AG.....	41
<i>II.2.1. Choix des concentrations de dopage au cérium</i>	<i>41</i>

II.2.2. Choix des concentrations d'argent.....	41
II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	42
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	42
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)	45
II.3.3. Mesure de résistivité $\rho(T)$	48
CONCLUSION	50
RÉFÉRENCES.....	51
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	53
INTRODUCTION	54
III.1. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES	54
III.1.1. Diffraction des rayons X.....	54
III.1.2. Évolution des paramètres de maille	55
III.2. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	56
III.2.1. Morphologie des grains et évolution microstructurale	57
III.2.2. Analyse EDX.....	58
III.3. PROPRIETES ELECTRIQUES.....	60
III.3.1. Comportement à l'état normal et transition supraconductrice.....	60
III.4. DISCUSSION	62
III.4.1. Comparaison avec la littérature.....	62
III.4.2. Effet synergique du Bi-2212 co-dopé au cérium et à l'argent.....	62
CONCLUSION	63
RÉFÉRENCES.....	64
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	65

LISTE DE FIGURE :

Figure 1.1. : Chronologie historique de la supraconductivité illustrant l'évolution de T_c de 1911 à 2019.....	15
Figure 1.2 Diamagnétisme parfait des supraconducteurs (Effet Meissner).....	16
Figure 1.3 Variation du champ critique en fonction de la température.....	16
Figure 1.4 Schéma de formation d'une paire de Cooper via l'interaction phonon	18
Figure 1.5 Illustration des structures cristallines des trois phases des cristaux de BSCCO	20
Figure 1.6 Schéma de la structure cristalline de Bi-2212	21
Figure 1.7 Diagramme de phase des supraconducteurs cuprates.	23
Figure 1.8 Relation entre la résistance et la température pour un conducteur normal et un supraconducteur.....	26
Figure 1.9 La jonction Josephson.	27
Figure 1.10 Dépendance en fréquence de la résistance de surface pour les supraconducteurs et le cuivre	28
FIGURE 2.1 - Schéma illustrant de Décomposition Thermique des Carbonates Métalliques	38
Fig. 2.2. a. Programme thermique pour la calcination.	40
Fig. 2.3. b. Programme thermique pour le premier frittage.....	40
Fig. 2.4. c. Programme thermique pour le deuxième frittage.....	40
Fig. 2.5. e. Programme thermique pour le troisième frittage.	40
Figure 2.6: Étapes de synthèse des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + \text{Ag}$ par voie sèche	41
Fig. 2.7. Schéma de principe d'un diffractomètre.....	45
Figure 2. 8 Diffractomètre Rigaku MultiFlex 2kW, université Abant İzzet Baysal - Bolu - Turquie.	46
Figure. 2. 9 : Microscope Electronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6390LV	47
Figure 2. 10. Schéma d'un détecteur EDX intégré à MEB.....	48
Figure 2.11. Le système OXFORD, Edwards Model CS2/9 cryogenic.....	49
Figure 2. 12 : Méthode des quatre points : les points 1 et 4 amènent le courant, les points 2 et 3 mesurent la tension	50
Figure 3.1 : Diffractogrammes DRX des échantillons Ce-Ag 0 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % et 10 %. (◆ : phase Bi-2212 ; + : phase secondaire Bi-2201).....	55

Figure 3.2 : Micrographies MEB des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ ((x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1)	58
Figure 3.3 : Spectres EDS des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ ((x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1).....	60
Figure 3.4 : Courbes $\rho(T)$ des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ ((x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1).....	61

LISTE DE TABLEAU

Tableau 3.1 — Paramètres de maille a, b, c, volume V, facteurs de tolérance R_p et R_{wp}, et qualité d'ajustement GOF pour l'ensemble des échantillons, calculés par Jana2006 (groupe d'espace Bbmb).	56
Tableau 3.2 — Paramètres supraconducteurs extraits des courbes $\rho(T)$ pour les cinq échantillons.....	63

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du co-dopage au cérium et à l'argent sur les propriétés structurales, microstructurales et supraconductrices de la céramique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les échantillons ont été synthétisés par réaction à l'état solide pour des taux de co-dopage de 0 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % et 10 %, puis caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie EDS, et mesures de résistivité en fonction de la température. L'analyse DRX confirme la prédominance de la phase Bi-2212 dans toutes les compositions et révèle une évolution systématique des paramètres de maille en accord avec la substitution $\text{Ce}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$. Les observations MEB montrent une amélioration de la morphologie des grains jusqu'à 5 %, suivie d'une dégradation progressive aux concentrations plus élevées. Les mesures de résistivité mettent en évidence une augmentation de $T_c(\text{onset})$ de 78 K pour le composé pur à 95 K pour la composition à 10 %, résultat que nous attribuons à un effet synergique entre les deux dopants : le cérium réduit le taux de porteurs dans les plans CuO_2 tandis que l'argent améliore la connectivité intergranulaire et favorise la percolation du courant supraconducteur.

Mots clés : Supraconductivité — Bi-2212 — Co-dopage Ce-Ag — DRX — MEB-EDS — Résistivité — Température critique.

Abstract

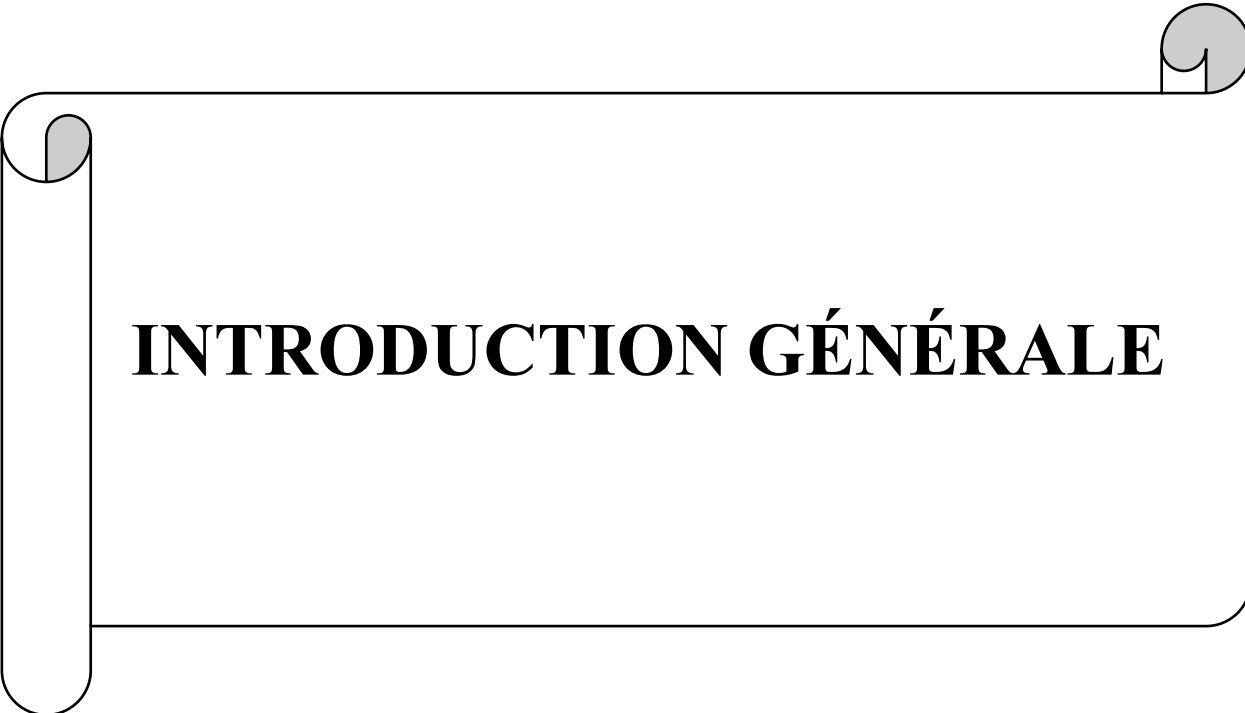
This work investigates the effect of cerium and silver co-doping on the structural, microstructural, and superconducting properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ceramics. Samples were prepared by the solid-state reaction method at co-doping levels of 0%, 2.5%, 5%, 7.5%, and 10%, and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with EDS analysis, and electrical resistivity measurements as a function of temperature. XRD results confirm the dominant presence of the Bi-2212 phase in all compositions and show a systematic variation of the lattice parameters consistent with $\text{Ce}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ substitution. SEM observations reveal an improvement in grain morphology up to 5%, followed by gradual deterioration at higher concentrations. Resistivity measurements show that $T_c(\text{onset})$ increases from 78 K for the undoped sample to 95 K at 10% co-doping, a result we attribute to a synergistic effect between the two dopants: cerium reduces the carrier concentration in the CuO_2 planes while silver improves intergranular connectivity and promotes superconducting current percolation across the ceramic.

Keywords: Superconductivity — Bi-2212 — Ce-Ag co-doping — XRD — SEM-EDS — Resistivity — Critical temperature.

ملخص

تتناول هذه الدراسة تأثير التطعيم المشترك بالسيريوم والفضة على الخصائص البنيوية والميكروية والموصلية الفائقة لمركبات السيراميك $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. تم تحضير العينات باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة بنسب تطعيم مشتركة بلغت 0%، 2.5%، 5%، 7.5%، و10%، وتم توصيفها باستخدام حيود الأشعة السينية، والمجهر الإلكتروني الماسح مع تحليل EDS، وقياسات المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة. تؤكد نتائج حيود الأشعة السينية وجود طور Bi-2212 بشكل رئيسي في جميع التركيبات، وتُظهر تغييرًا منتظمًا في معلمات الشبكة البلورية يتوافق مع استبدال $\text{Ce}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$. تكشف ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح عن تحسن في مورفولوجيا الحبيبات حتى نسبة 5%، يليه تدهور تدريجي عند التركيزات الأعلى. تُظهر قياسات المقاومة أن درجة حرارة بدء التوصيل الفائق ($T_c(\text{onset})$) ترتفع من 78 كلفن للعينة غير المُطعمّة إلى 95 كلفن عند تطعيمها بنسبة 10%، وهي نتيجة تُعزّيها إلى تأثير تآزري بين المُطعمين: يُقلل السيريوم تركيز حاملات الشحنة في طبقات أكسيد النحاس (CuO_2)، بينما يُحسن الفضة الترابط بين الحبيبات ويُعزز انتقال التيار الفائق التوصيل عبر السيراميك.

الكلمات المفتاحية: التوصيل الفائق - Bi-2212 - التطعيم المشترك بالسيريوم والفضة - حيود الأشعة السينية - المجهر الإلكتروني الماسح - مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية - المقاومة - درجة الحرارة الحرجة.

A decorative frame resembling a scroll. It has a vertical bar on the left side and a horizontal bar at the top. The corners are rounded, and there are small circular details at the top-left and top-right corners, suggesting where the scroll might be tied or folded.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La supraconductivité est un phénomène qui se caractérise par l'annulation totale de la résistance électrique et par l'expulsion du champ magnétique, connue sous le nom d'effet Meissner, lorsqu'un matériau est refroidi en dessous d'une température critique T_c . Depuis sa découverte en 1911, et particulièrement depuis l'avènement des cuprates supraconducteurs à haute température critique en 1986, ces matériaux suscitent un intérêt considérable en raison de leur potentiel pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans les domaines de l'électronique, des filtres radiofréquences et du transport de l'énergie.

Parmi les familles de cuprates, le système Bi-Sr-Ca-Cu-O occupe une place importante, et plus particulièrement la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, dite Bi-2212, dont la température critique se situe entre 85 et 96 K. Malgré ses propriétés intéressantes, cette céramique polycristalline présente des limitations liées à la faible connectivité entre les grains et à la sensibilité de ses propriétés au niveau de dopage en porteurs de charge dans les plans CuO_2 . Ces limitations freinent son utilisation pratique et motivent la recherche de stratégies permettant d'améliorer ses propriétés structurales et supraconductrices.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail, qui a pour objectif d'étudier l'effet du co-dopage simultané au cérium et à l'argent sur les propriétés de la céramique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Le cérium, en se substituant au calcium dans la structure, est susceptible de modifier la concentration de porteurs dans les plans CuO_2 et les paramètres de maille, tandis que l'argent, en se positionnant aux joints de grains, est attendu pour améliorer la microstructure et la connectivité intergranulaire. L'objectif principal de ce travail est donc de déterminer si la combinaison de ces deux dopants peut produire un effet synergique permettant d'améliorer la température critique et les propriétés microstructurales du matériau, au-delà de ce que chaque dopant pourrait apporter séparément.

Pour atteindre cet objectif, cinq compositions de la série $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y \text{ Ag}$, correspondant aux taux $x = y = 0 \%$, $2,5 \%$, 5% , $7,5 \%$ et 10% , ont été synthétisées par la méthode de réaction à l'état solide et caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX, ainsi que par des mesures de résistivité électrique en fonction de la température.

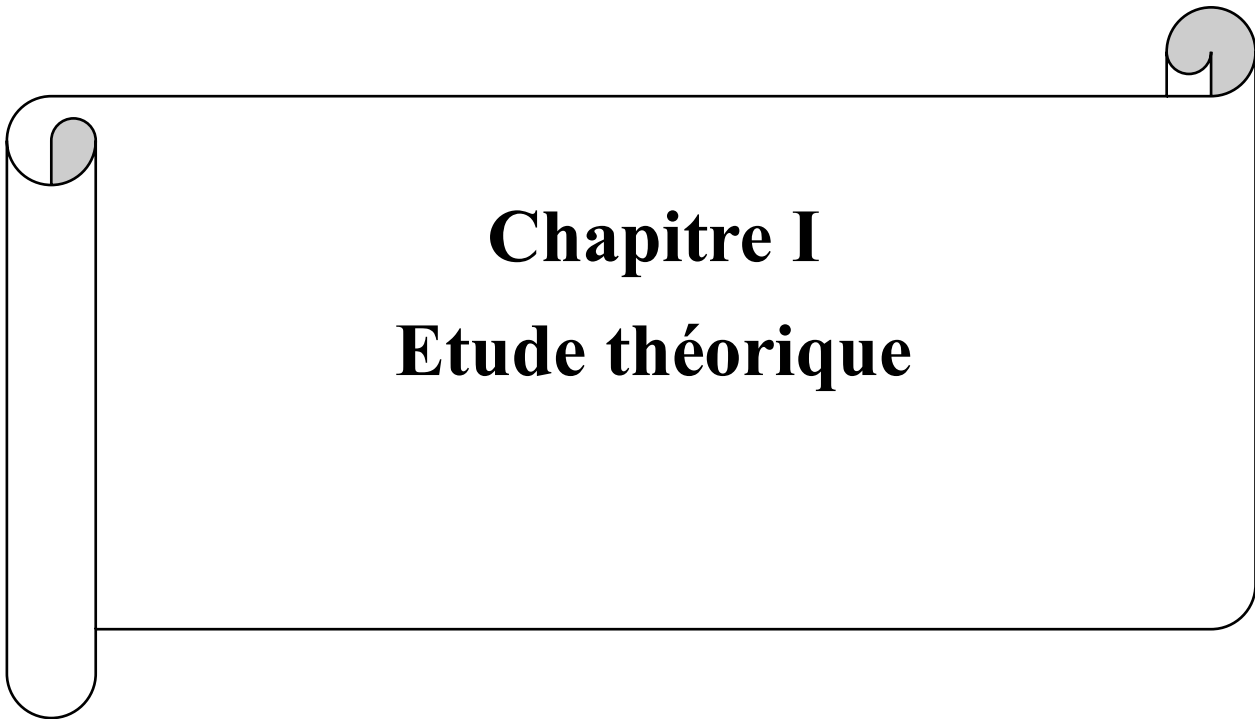
Le mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre présente les bases théoriques nécessaires à la compréhension de ce travail. Il propose un aperçu historique de la supraconductivité, une présentation des propriétés fondamentales et des principales théories phénoménologiques, ainsi qu'une description de la structure cristalline et du

diagramme de phase des cuprates de type Bi-2212. Ce chapitre se termine par une analyse bibliographique des effets attendus du dopage au cérium et de l'addition d'argent sur ce matériau.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail. La procédure de synthèse par réaction à l'état solide des échantillons Bi-2212 co-dopés au cérium et à l'argent y est détaillée, ainsi que les principes des techniques de caractérisation utilisées, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les mesures de résistivité en fonction de la température.

Le dernier chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par ces différentes techniques de caractérisation. L'analyse structurale, microstructurale et électrique des échantillons permettra de mettre en évidence l'existence éventuelle d'un effet synergique entre le cérium et l'argent et son influence sur les propriétés supraconductrices du matériau. Ce travail se conclura par une synthèse générale des principaux résultats et des perspectives pour des travaux futurs.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, all outlined in a dark purple color.

Chapitre I

Etude théorique

Introduction

La supraconductivité est un phénomène qui se manifeste à des températures extrêmement basses, où certains matériaux, notamment de nombreux métaux, présentent une absence totale de résistance électrique, autorisant ainsi la circulation d'un courant continu sans dissipation énergétique [1,6]. Ce phénomène induit une transition d'un état normal, caractérisé par la dissipation d'énergie, vers un état supraconducteur, où la dissipation est absente. La température à laquelle s'effectue cette transition est tributaire de la nature spécifique du matériau considéré. Dans ce domaine, de nombreuses études ont été entreprises, ciblant principalement l'amélioration des propriétés supraconductrices des matériaux, telles que la densité du courant critique et la température critique de transition, ainsi que l'extension de leurs applications technologiques et pratiques [10].

I.1 Introduction au concept de supraconductivité

I.1.1. Aperçu historique de la supraconductivité

En 1908, le physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes parvint à liquéfier l'hélium à une température inférieure à quatre kelvins. Cette progression a constitué une référence déterminant dans l'étude des phénomènes cryogéniques. En 1911, il employa cet hélium liquide afin de refroidir du mercure à 4,2 K (-268,8 °C) et constata que sa résistivité électrique s'annulait à cette température [1]. Il est reconnu comme le pionnier de la découverte de la supraconductivité, un phénomène caractérisé par l'annulation de la résistance électrique d'un matériau lorsque sa température est abaissée en dessous d'une valeur seuil spécifique, désignée température critique (T_c) [2].

En 1933, Walther Meissner et Robert Ochsenfeld, deux physiciens allemands, ont mis en évidence que l'exposition d'un supraconducteur à un champ magnétique externe induit l'expulsion de ce dernier hors du matériau [4]. Ce phénomène, désigné sous le terme d'effet Meissner, représente une caractéristique fondamentale des matériaux supraconducteurs, fréquemment décrit comme un diamagnétisme parfait. Deux années ultérieures, soit en 1935, Fritz et Heinz London ont avancé la première théorie phénoménologique de la supraconductivité, en intégrant des équations constitutives aux équations de Maxwell afin de rendre compte de la résistance nulle et de l'effet Meissner [5]. Ils ont démontré que le champ magnétique externe ne s'annihile pas de manière abrupte à la surface du supraconducteur, mais diminue graduellement à l'intérieur du matériau.

En 1950, les physiciens Ginzburg et Landau ont développé une extension de la théorie de London, intégrant la variation spatiale de la densité du superfluide. Une fonction d'onde a été introduite pour décrire ce phénomène, et cette fonction a été traitée comme un paramètre d'ordre, déterminé par la minimisation de l'énergie libre du système [11].

En 1957, la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) a été élaborée par John Bardeen, Leon Cooper et John Robert Schrieffer. Cette théorie quantique a profondément transformé la compréhension de la supraconductivité, en la définissant comme un phénomène quantifié où les électrons s'assemblent en paires de Cooper, ce qui induit une absence de résistance électrique. En guise de reconnaissance de leur contribution significative, les trois chercheurs se virent décerner le prix Nobel de physique en 1972 [6].

En 1962, Brian Josephson, physicien britannique, a démontré que les paires de Cooper pouvaient traverser une couche isolante mince séparant deux matériaux supraconducteurs, par un phénomène quantique désigné sous le terme d'effet Josephson [12]. Cet effet a engendré des applications pratiques dans le domaine de l'électronique supraconductrice [13].

En 1986, Johannes Bednorz et Alex Müller ont mis en évidence un matériau supraconducteur à température critique élevée, présentant une température de 35 K, au sein de composés à base de cuivre et de lanthane [8]. Cette découverte constitua un jalon important dans le domaine de la supraconductivité, étant donné qu'elle rendait possible l'obtention de cet état à des températures supérieures, et par conséquent plus aisément atteignables grâce à l'utilisation d'azote liquide, une substance moins onéreuse que l'hélium liquide. En l'espace de quelques mois, d'autres matériaux tels que Y-Ba-Cu-O (92 K) [14], Bi-Sr-Ca-Cu-O (110 K) [9] et Tl-Ba-Ca-Cu-O (125 K) ont été mis en évidence, amorçant ainsi le développement des supraconducteurs à haute température critique (SHTc). La découverte de Bednorz et Müller fut couronnée par l'attribution du prix Nobel de physique en 1987.

En 2001, la découverte du diborure de magnésium (MgB_2) en tant que supraconducteur [16] a permis de simplifier la fabrication de fils supraconducteurs par la méthode PIT (« Powder In Tube »). En 2008, le professeur Hosono, travaillant à Tokyo, a identifié une nouvelle catégorie de matériaux supraconducteurs composés de fluor, d'oxygène et d'arsenic, désignés sous le terme de pnictides, présentant une température critique maximale de 28 K [17].

En 2012, dans le cadre du projet européen SUPRAPOWER, un générateur supraconducteur destiné aux éoliennes a été développé par des scientifiques et des industriels, autorisant des économies d'énergie et de matières premières [18]. L'Institut de technologie physique de Karlsruhe (ITEP) a réalisé la construction d'un cryostat rotatif, destiné au refroidissement des bobines supraconductrices à une température de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 K), assurant de cette manière une performance optimale du générateur.

En 2013, des chercheurs américains ont élaboré un matériau artificiel multicouche à base de fer, constitué d'une super-réseau de pnictide, présentant des propriétés supraconductrices singulières. Ce matériau est susceptible de révolutionner le secteur industriel, en autorisant une plus grande capacité de transport de courant électrique comparativement aux matériaux conventionnels et en préparant le développement d'ordinateurs significativement plus rapides [19].

En 2015, l'hydrure de soufre (H_3S) a été découvert par une équipe de chercheurs dirigée par Mikhail Eremets et Ilya Drozdov à l'Institut de physique des hautes pressions de l'Académie des sciences de Russie. Il a été révélé que ce dernier exhibait une température critique de 203 K sous des pressions extrêmement élevées [20]. En 2019, la découverte du LaH_{10} (décahydrure de lanthane), un hydride métallique, a été effectuée par une équipe de chercheurs sous la direction conjointe de Kirsten H. J. Hempel et de Mikhail Eremets. Sous une pression supérieure, ce matériau a atteint une température critique approximativement de 250 K, établissant ainsi un nouveau record en matière de supraconductivité à température relativement élevée [21]. Ces découvertes contribuent à l'avancement de la recherche en matière de supraconducteurs fonctionnant à température ambiante, bien que ce fonctionnement soit actuellement limité à des conditions de pression extrême.

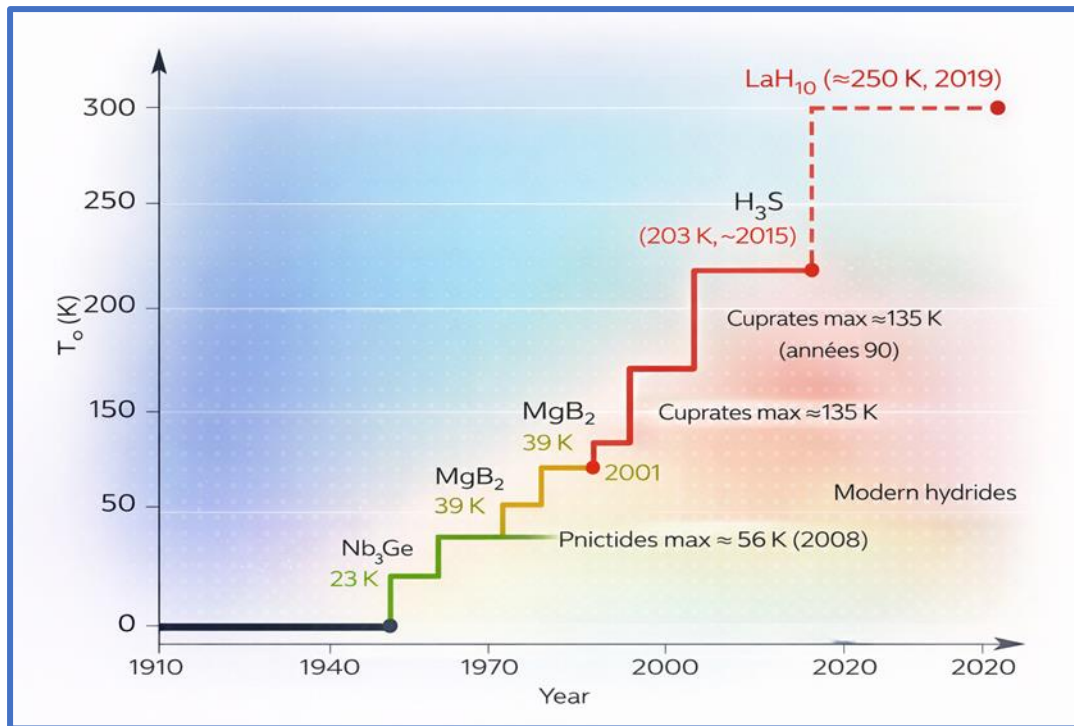


Figure 1.1 : Chronologie historique de la supraconductivité illustrant l'évolution de T_c de 1911 à 2019.

I.2. Propriétés fondamentales

Les supraconducteurs se caractérisent par deux propriétés remarquables qui les différencient des conducteurs conventionnels. La première caractéristique réside dans l'annulation exacte de la résistance électrique en dessous de la température critique T_c [1]. Il ne s'agit pas uniquement d'une résistance minimale, mais bien d'une absence totale de résistance. Cette propriété implique qu'un courant induit dans une boucle supraconductrice peut persister indéfiniment sans dissipation énergétique, même en l'absence d'une source de tension appliquée. Sur le plan expérimental, il a été constaté que des courants persistent pendant plusieurs années dans des anneaux supraconducteurs, sans diminution quantifiable [2].

La deuxième propriété fondamentale est l'effet Meissner, mis en évidence en 1933, qui se manifeste par l'exclusion totale des champs magnétiques de l'intérieur d'un matériau supraconducteur en présence de champs de faible intensité. Cet effet ne saurait être considéré comme une simple résultante de la résistance nulle, mais représente une propriété thermodynamique distincte, caractéristique de l'état supraconducteur [4]. Cette caractéristique autorise la lévitation magnétique remarquable des aimants au-dessus de matériaux supraconducteurs.

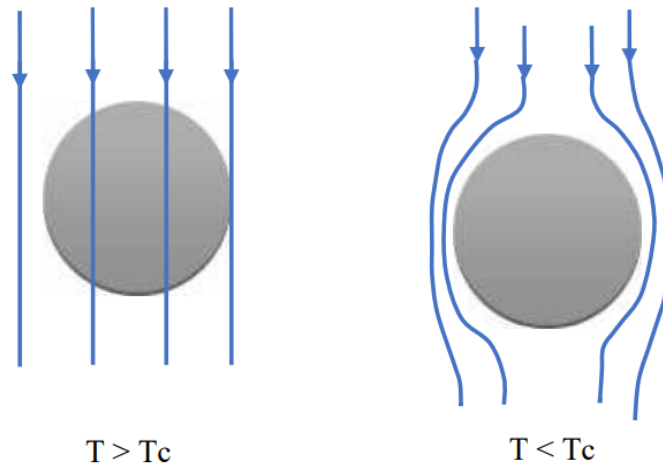


Figure 1.2 : Diamagnétisme parfait des supraconducteurs (Effet Meissner)

Il convient toutefois de noter que les supraconducteurs ne peuvent supporter un courant illimité et leur existence est conditionnée par la valeur du champ magnétique appliqué [2]. Il existe un courant critique I_c au-delà duquel le matériau retrouve un état normal, ainsi qu'un champ magnétique critique au-delà duquel la supraconductivité est détruite. Il est possible de différencier deux types de supraconducteurs en fonction de leur réaction à un champ magnétique. Les supraconducteurs de type I sont caractérisés par un unique champ critique H_c , au-delà duquel ils retrouvent intégralement leur état normal. Les supraconducteurs de type II, englobant l'ensemble des cuprates à haute température tels que le Bi-2212, se caractérisent par l'existence de deux champs critiques, désignés H_{c1} et H_{c2} . Entre ces deux valeurs, le champ magnétique se trouve partiellement pénétré sous la forme de vortex, lesquels contiennent des quanta de flux magnétique [7].

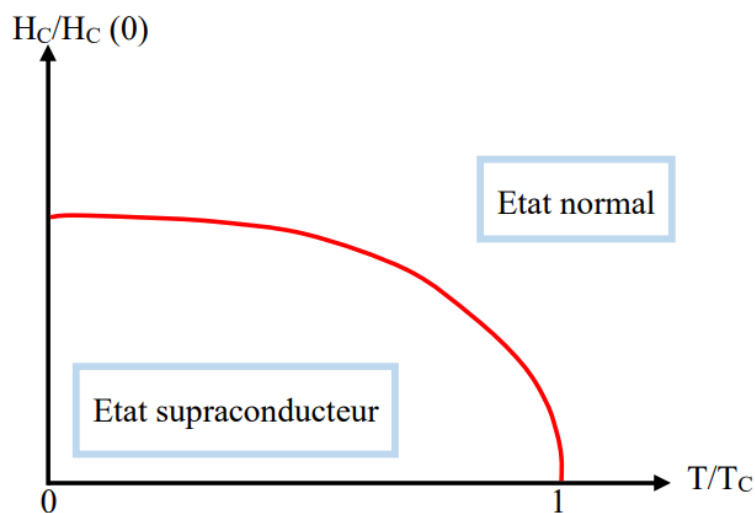


Figure 1.3 : Variation du champ critique en fonction de la température

I.3. Théories de la supraconductivité

La théorie BCS, élaborée en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer, fournit une explication de la supraconductivité des métaux conventionnels, ce qui a valu à ses auteurs le prix Nobel de physique en 1972. Cette théorie avance que deux électrons sont susceptibles de former une paire liée, désignée « paire de Cooper », en dépit de leur répulsion coulombienne inhérente [6]. Le mécanisme d'appariement met en jeu les phonons, lesquels correspondent aux vibrations quantifiées du réseau cristallin. Un électron se mouvant au sein du réseau cristallin induit une légère attraction des ions positifs par le biais de l'interaction coulombienne, générant ainsi une région de charge positive excédentaire. Un second électron peut être attiré vers cette région, et si l'attraction exercée par l'intermédiaire du réseau cristallin surpasse la répulsion coulombienne directe, les deux électrons constituent alors une paire stable.

Les paires de Cooper présentent des propriétés remarquables, [6]. Les deux électrons présentent des moments opposés et des spins antiparallèles, ce qui implique que le spin total de la paire est nul. La paire se comporte, par conséquent, comme un boson et est susceptible de se condenser dans un état quantique identique. La distance caractéristique séparant les deux électrons constituant la paire se situe généralement entre 100 et 1000 nm, ce qui dépasse significativement la distance interatomique, impliquant ainsi un chevauchement spatial de nombreuses paires. À basse température, il est observé que toutes les paires de Cooper se condensent dans l'état quantique fondamental, induisant ainsi un écart énergétique entre cet état supraconducteur et les états excités. Cet écart, dont l'amplitude se situe typiquement entre un et dix milliélectronvolts pour les supraconducteurs conventionnels, inhibe la dissipation d'énergie, étant donné que la rupture d'une paire requiert l'énergie 2Δ .

Bien que la théorie BCS démontre une validité remarquable pour les supraconducteurs conventionnels, elle ne parvient pas à rendre compte intégralement des cuprates à haute température critique. Les températures critiques constatées excèdent significativement les prédictions de la théorie BCS, considérant l'interaction phonon-électron standard. En outre, l'anisotropie du gap supraconducteur observée dans les cuprates contraste avec l'isotropie prédite par la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer), celui-ci présentant une variation en fonction de la direction dans l'espace des moments [22]. En dépit de ces restrictions, le concept fondamental de paires d'électrons conserve sa pertinence, bien que le mécanisme d'appariement dans les cuprates implique vraisemblablement des interactions autres que les seuls phonons.

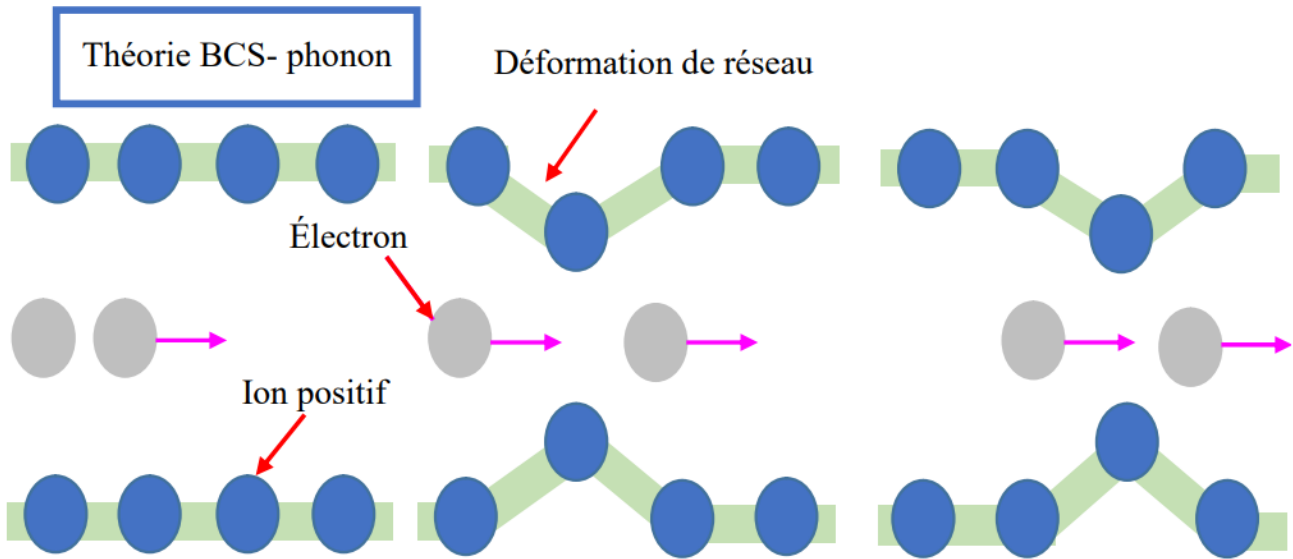


Figure 1.4 : Schéma de formation d'une paire de Cooper via l'interaction phonon

I.3.1. Théories phénoménologiques

La théorie de Ginzburg-Landau, développée en 1950, offre une description phénoménologique macroscopique de la supraconductivité sans nécessiter l'examen des mécanismes microscopiques . La théorie en question introduit un paramètre d'ordre complexe qui décrit l'état supraconducteur et définit deux longueurs caractéristiques d'importance notoire. La longueur de cohérence ξ représente la distance caractéristique sur laquelle le paramètre d'ordre est susceptible de varier et correspond à la taille typique d'une paire de Cooper. La longueur de pénétration λ représente la profondeur à laquelle un champ magnétique est susceptible de pénétrer à l'intérieur d'un supraconducteur. Le rapport entre ces deux longueurs, $\kappa = \lambda/\xi$, permet de déterminer le type de supraconducteur [11]. Dans le cas du Bi-2212, la longueur de cohérence, de l'ordre de un à trois nanomètres dans le plan, est particulièrement réduite, et davantage encore selon l'axe perpendiculaire, ce qui confère à ce matériau le statut de supraconducteur de type II extrême [23].

Les équations de London, élaborées à partir de 1935, offrent une caractérisation simplifiée du comportement électromagnétique des supraconducteurs et ont initialement permis de décrire avec exactitude l'effet Meissner . Ces équations permettent notamment de prédire que le champ magnétique décroît de manière exponentielle à l'intérieur d'un supraconducteur, et ce sur une distance caractéristique λ_L , désignée comme la longueur de pénétration de London [5]. Concernant le Bi-2212, l'anisotropie prononcée du matériau requiert la prise en compte de longueurs de pénétration distinctes selon les orientations cristallographiques [23].

I.3.2. Les différents types de supraconducteurs

Au sein de la famille des supraconducteurs, il est possible de distinguer deux catégories. D'une part, la majorité des matériaux élémentaires dits de type I effectuent une transition abrupte vers l'état supraconducteur une fois que leur température critique est atteinte, les métaux purs tels que le plomb, le mercure et l'étain constituant des exemples de supraconducteurs de type I [2]. Par ailleurs, les alliages métalliques désignés de type 2, ainsi que les supraconducteurs en céramique à haute température (composés de cuivre, calcium, etc.), constituent des exemples de supraconducteurs de type 2 [7].

I.3.3. Les supraconducteurs de type I

Ils ne présentent qu'un seul champ critique, désigné par H_c . Le champ magnétique s'immisce sur une épaisseur spécifique, désignée sous le terme de longueur de pénétration de London, au sein de laquelle se développent des supercourants. Le comportement de ce type de supraconducteurs se révèle élémentaire de par l'existence exclusive de deux états distincts [2]. L'état normal se caractérise par une valeur élevée de la résistance du matériau, tandis que l'état supraconducteur est associé à un diamagnétisme quasi parfait.

I.3.4. Les supraconducteurs de type II

Ces supraconducteurs présentent deux champs critiques, le second étant significativement supérieur au premier. De surcroît, ces matériaux manifestent des valeurs de champ, de température et de courant critiques supérieures à celles observées pour les supraconducteurs de type I, ce qui confère à ces matériaux un intérêt considérable pour les applications électrotechniques [7]. Trois régions distinctes peuvent être identifiées :

- État supraconducteur, caractérisé par un diamagnétisme parfait, observé lorsque le champ appliqué est inférieur à H_{c1} (valeur généralement faible).
- État mixte, présentant un diamagnétisme partiel, pour des valeurs de champ magnétique comprises entre H_{c1} et H_{c2} ; bien que supraconducteur, le matériau est perméable au champ extérieur.
- État caractérisé par une résistance électrique élevée et un comportement normal, observé pour des valeurs de champ magnétique supérieures à H_{c2} .

Entre les champs critiques H_{c1} et H_{c2} , le champ extérieur pénètre le matériau supraconducteur sous forme de fins tubes microscopiques appelés vortex [7]. Ils partagent tous la caractéristique d'un flux magnétique rigoureusement identique. Le quantum de flux, également désigné fluxoïde et noté Φ_0 , s'établit à $2,07 \times 10^{-15}$ Wb.

I.4. Structure cristalline des cuprates BSCCO

Le système Bi-Sr-Ca-Cu-O englobe trois phases supraconductrices majeures, lesquelles sont désignées en fonction de leur composition spécifique [9]. La phase Bi-2201, de formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, se distingue par une structure simplifiée caractérisée par la présence d'un unique plan CuO_2 par maille et affiche une température critique se situant approximativement entre 20 et 35 K. La phase Bi-2212,

ici étudiée et de formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, se caractérise par la présence de deux plans CuO_2 séparés par une couche de calcium et exhibe une température critique (T_c) comprise approximativement entre 85 et 96 K, en fonction du dopage en oxygène [9]. Enfin, la phase Bi-2223, dont la formule chimique est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, se caractérise par la présence de trois plans CuO_2 et présente une température critique (T_c) d'environ 105 à 110 K, la plus élevée de ce système, autorisant ainsi son exploitation à 77 K en utilisant de l'azote liquide. Le paramètre cristallin c s'accroît en fonction du nombre de plans CuO_2 , évoluant approximativement de 24,6 Å pour Bi-2201 à 30,8 Å pour Bi-2212 et 37,1 Å pour Bi-2223, alors que le paramètre a demeure quasiment constant aux environs de 5,4 Å [24].

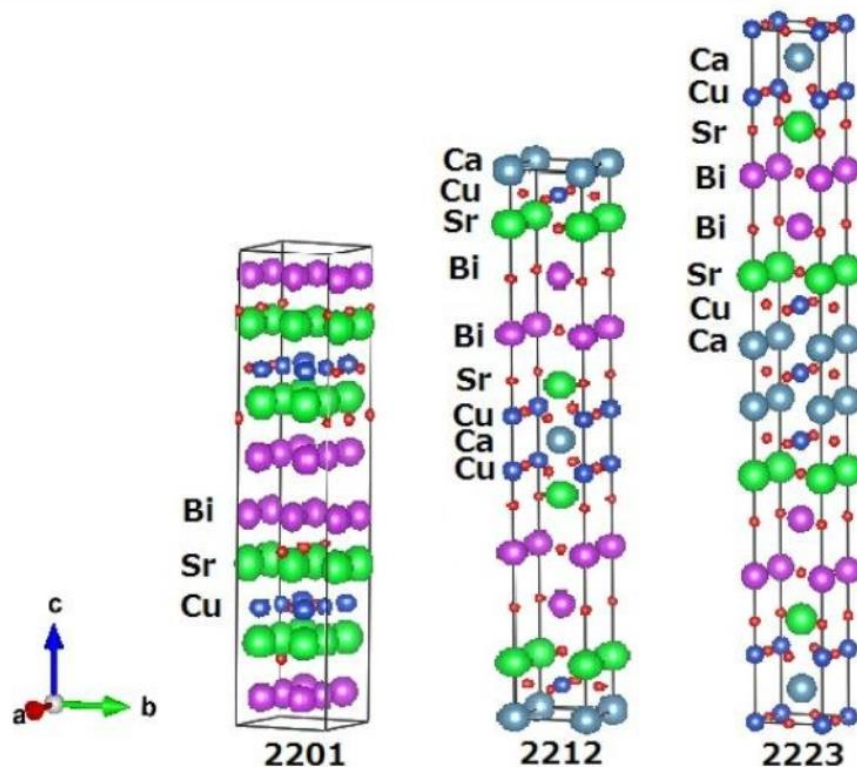


Figure 1.5 : Illustration des structures cristallines des trois phases des cristaux de BSCCO

Tous les cuprates supraconducteurs, y compris le Bi-2212, présentent une caractéristique structurale commune, à savoir une structure cristalline en couches, considérée comme essentielle pour la supraconductivité à haute température [24]. Cette architecture de type « sandwich » présente une alternance de plans conducteurs et de couches isolantes. Dans le cas du Bi-2212, la séquence d'empilement selon l'axe c est $\text{BiO} - \text{SrO} - \text{CuO}_2 - \text{Ca} - \text{CuO}_2 - \text{SrO} - \text{BiO}$, et cette séquence se reproduit de manière périodique. Deux types de strates aux fonctions distinctes peuvent être identifiés. Les plans CuO_2 se définissent comme des plans de structure quadratique dans lesquels les atomes de cuivre et d'oxygène s'agencent selon un réseau carré, caractérisé par une distance Cu-O d'approximativement 1,9 Å [24]. Il a été démontré par de nombreuses études spectroscopiques que la supraconductivité se manifeste au sein de ces plans [22]. Les couches additionnelles, en particulier BiO et SrO , agissent en

tant que réservoirs de charges, assurant le transfert de porteurs vers les plans actifs CuO_2 , tout en assurant l'isolation électrique des différents blocs supraconducteurs.

Cette stratification induit une anisotropie prononcée des propriétés physiques [23]. Dans le plan ab , parallèle aux plans CuO_2 , les propriétés de conduction se révèlent excellentes, caractérisées par une faible résistivité. Inversement, selon l'axe c perpendiculaire aux plans, la conduction se révèle médiocre, caractérisée par une résistivité de cent à mille fois supérieure. Cette anisotropie se manifeste dans l'ensemble des paramètres caractéristiques des supraconducteurs.

La longueur de cohérence dans le plan est estimée entre deux et trois nanomètres, tandis qu'elle n'est que de 0,3 nm selon l'axe c . La profondeur de pénétration est d'environ deux cents nanomètres dans le plan, mais elle s'étend sur plusieurs micromètres selon l'axe c [23]. Cette anisotropie marquée induit des implications substantielles pour les applications, étant donné que le courant supraconducteur transite avec une plus grande aisance dans les plans que d'un plan à l'autre.

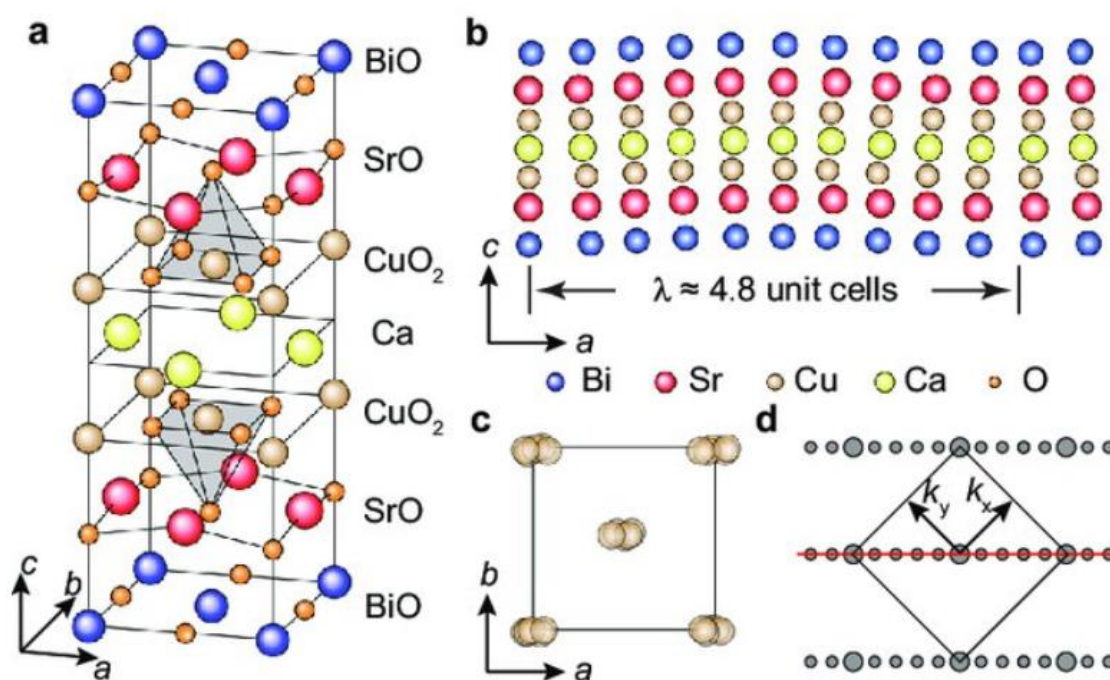


Figure 1.6 : Schéma de la structure cristalline de Bi-2212

I.5. Le matériau Bi-2212

Le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ cristallise selon une structure pseudo-tétraгонаle ou orthorhombique, caractérisée par des paramètres de maille moyens approximatifs de $a = 5,409 \text{ \AA}$, $b = 5,414 \text{ \AA}$ et $c = 30,89 \text{ \AA}$. La divergence mineure observée entre a et b résulte d'une modulation structurale incommensurable propre au système BSCCO. Cette modulation se caractérise par une ondulation périodique des couches BiO , dont le vecteur de modulation avoisine $0,21b^*$, et qui découle d'une discordance réticulaire entre les couches BiO et les blocs abritant les plans CuO_2 [24]. Bien que cette

modulation complexifie l'analyse structurale détaillée, elle ne compromet pas la supraconductivité et pourrait même intervenir dans le mécanisme de dopage en oxygène [25].

La température critique du Bi-2212 présente une dépendance marquée vis-à-vis du dopage en oxygène, lequel est représenté par le paramètre δ dans la formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ce paramètre, de nature non stœchiométrique et susceptible de variation, exerce une influence directe sur le niveau de dopage lacunaire au sein des plans CuO_2 . Pour des échantillons préparés de manière adéquate, la température de transition supraconductrice initiale ($T_{c,\text{onset}}$) se situe typiquement entre 90 et 95 K, tandis que la température de transition supraconductrice à résistance nulle ($T_{c,\text{zero}}$) se situe entre 85 et 92 K. Les monocristaux de qualité optimale peuvent atteindre une température de 96 K [25].

La largeur de la transition supraconductrice, quantifiée par la relation $\Delta T_c = T_{c,\text{onset}} - T_{c,\text{zero}}$, représente un indicateur significatif de la qualité de l'échantillon. Un monocristal de qualité supérieure exhibe une transition d'une étroitesse remarquable, de l'ordre de un à deux kelvins, tandis qu'une céramique polycristalline élaborée avec soin manifeste typiquement une largeur de cinq à dix kelvins. Une transition élargie suggère généralement une non-uniformité du dopage ou l'existence de phases secondaires [26].

En fonction de la densité des porteurs de charge dans les plans CuO_2 , il est observé que tous les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) à base d'oxyde de cuivre présentent un diagramme de phase (T , dopage). Les propriétés électroniques présentent une variation, évoluant d'un état antiferromagnétique à un liquide de Fermi par l'intermédiaire d'une phase supraconductrice. Le diagramme de phase considéré illustre différentes zones. En l'absence de dopage ou en présence d'un dopage négligeable, et en dessous d'une température T_N , le composé présente les caractéristiques d'un isolant de Mott doté d'un ordre antiferromagnétique [22]. L'accroissement graduel des lacunes dans les plans CuO_2 induit une transition de la substance isolante antiferromagnétique vers un composé métallique, caractérisée par la perte de l'ordre antiferromagnétique.

Au-delà d'un seuil spécifique de dopage, le matériau acquiert des propriétés supraconductrices. Le domaine de dopage où le composé exhibe une supraconductivité peut être subdivisé en deux régions distinctes : la région sous-dopée et la région surdopée.

La température critique s'accroît avec le dopage jusqu'à atteindre une valeur maximale dans la région sous-dopée, atteignant dans une zone correspondant à un dopage dit « optimal », avant de décroître jusqu'à s'annuler dans la région sur-dopée. Dans la région sous-dopée et au-delà de la température critique (T_c), soit dans la zone où le composé présente un état normal, il est possible de tracer une nouvelle ligne qui correspond à la suppression, ou au gel, des excitations électroniques de faible énergie. La température associée à cette ligne est désignée par T^* . Ce phénomène est désigné par le terme « d'ouverture d'un pseudo gap » [22].

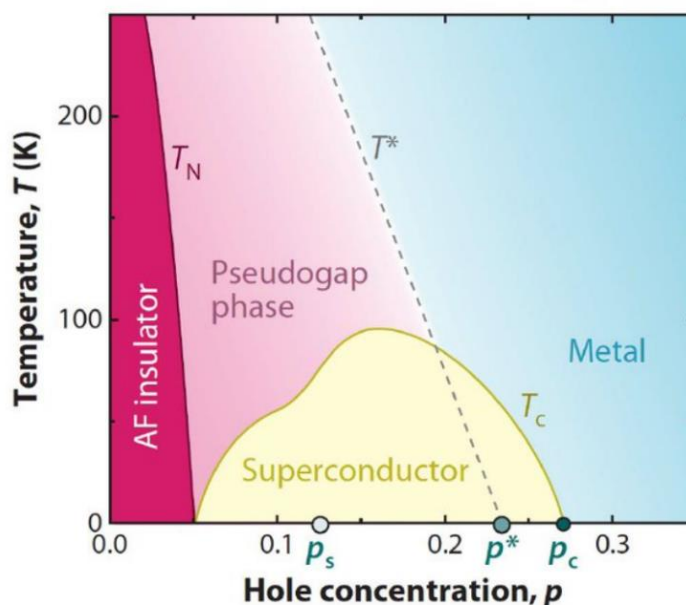


Figure 1.7 : Diagramme de phase des supraconducteurs cuprates.

I.6. Théorie du dopage dans les cuprates

Pour comprendre les cuprates supraconductrices, il est essentiel de saisir le concept du dopage. Le composé parent non dopé se manifeste comme un isolant de Mott, caractérisé par la présence d'un électron non apparié sur chaque atome de cuivre, fortement localisé en raison des corrélations électroniques. Le système exhibe un ordre antiferromagnétique, caractérisé par une température de Néel avoisinant les 300 K. Ce n'est que par l'ajout de porteurs de charge, communément des trous générés par le retrait d'électrons, que le système acquiert un comportement métallique, puis supraconducteur. Cette évolution du diagramme de phase en fonction du dopage demeure l'un des aspects les plus fascinants et les moins élucidés de la physique des cuprates [22].

Diverses méthodologies permettent d'altérer le niveau de dopage au sein des cuprates. La substitution cationique se définit comme le remplacement d'un cation par un autre, potentiellement de valence différente, entraînant une modification de la distribution des charges et, par conséquent, du nombre de porteurs de charge dans les plans CuO_2 [27]. L'addition métallique constitue une approche intrinsèquement distincte. À la différence des éléments qui présentent une substitution au sein de la structure cristalline, l'argent ne s'intègre généralement pas dans le réseau de Bi-2212, mais se positionne plutôt aux interfaces entre les grains des cristallites. L'argent, matériau présentant la conductivité électrique la plus élevée connue, forme des jonctions conductrices aux interfaces entre les grains, ce qui améliore substantiellement la connectivité électrique. En outre, l'argent exerce une influence catalytique durant la synthèse, en facilitant la diffusion atomique et en favorisant la formation de la phase Bi-2212 pure au détriment des phases secondaires. L'argent contribue également à la stabilisation thermique du matériau lors du frittage en diminuant la volatilité du bismuth, phénomène récurrent aux températures élevées requises pour la synthèse [28].

I.7. Effet attendu du dopage Ce

Selon les études existantes portant sur le dopage au cérium dans les cuprates, il est possible d'anticiper divers effets sur le Bi-2212. Si le cérium s'incorpore au sein de la structure principalement sous la forme Ce^{3+} , ce qui est corroboré par des mesures de spectroscopie de photoémission réalisées dans d'autres systèmes cuprates, il en résultera une diminution de la concentration de trous dans les plans CuO_2 . L'exploitation du diagramme de phase température-dopage permet de prédire que, si l'échantillon initial présente un dopage optimal avec $p \approx 0.16$, l'introduction de cérium induira un déplacement du système vers la gauche du dôme supraconducteur, dans la région sous-dopée, ce qui devrait se traduire par une diminution de la température critique. Cette prédiction s'avère congruente avec les observations expérimentales portant sur d'autres cuprates dopés au cérium, où il est constaté que de faibles concentrations de cérium, généralement inférieures à 0,05, permettent de maintenir une température critique (T_c) relativement stable, tandis que des concentrations intermédiaires comprises entre 0,05 et 0,15 induisent une diminution progressive de T_c , et que des concentrations élevées, supérieures à 0,15, provoquent une chute significative, voire la disparition, de la supraconductivité [29]. Outre l'incidence sur le dopage des porteurs,

la substitution du calcium par le cérium est susceptible d'induire des modifications structurales. Malgré la similitude des rayons ioniques de Ce^{3+} et Ca^{2+} , la substitution induira des distorsions locales au voisinage des sites substitués. Ces distorsions sont susceptibles d'altérer les distances Cu-O dans les plans CuO_2 adjacents, ainsi que de modifier les angles de liaison Cu-O-Cu, ce qui pourrait avoir une incidence sur les propriétés supraconductrices indépendamment de l'influence du dopage électronique. Il est attendu que les paramètres cristallins, notamment le paramètre c , présentent une variation mineure en fonction de la concentration en cérium, et la mesure précise de cette variation par diffraction des rayons X permettra de confirmer l'incorporation effective du cérium au sein de la structure. En outre, l'introduction de cérium engendre une hétérogénéité au sein du système, les sites de calcium n'étant plus équivalents, ce qui accroît la diffusion des porteurs de charge et devrait se manifester par une augmentation de la résistivité à l'état normal ainsi que par un élargissement de la transition supraconductrice [29].

I.8. Effet anticipé de l'ajout d'Ag

Il est attendu que l'argent exerce des effets bénéfiques principalement sur la microstructure et la connectivité intergranulaire. Au cours du frittage à température élevée, l'argent favorise la diffusion atomique et facilite la croissance des grains. Il est prévu d'observer des grains de Bi-2212 dont la taille varie de deux à cinq fois celle observée en l'absence d'argent, présentant une morphologie plus définie et davantage régulière. L'argent fondu ou en phase liquide transitoire remplit les espaces entre les grains, réduisant la porosité et augmentant la densité relative des échantillons, qui peut passer de 80 à 85% sans argent à 90 à 95% avec argent [28]. Cette densification contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques et à la facilitation du transport du courant électrique.

L'incidence prépondérante de l'argent se manifeste par une amélioration de la connectivité intergranulaire. Dans les céramiques polycristallines de Bi-2212, bien que chaque grain individuel présente un état supraconducteur, les joints de grains agissent comme des barrières, entravant le transport du courant supraconducteur, un phénomène communément désigné par le terme de « weak

link » ou liaison faible [10]. La problématique soulevée résulte de la désorientation des grains, qui induit un défaut d'alignement des plans CuO_2 entre les différents grains, conjuguée à la longueur de cohérence particulièrement courte du Bi-2212, ce qui confère à la jonction supraconductrice une sensibilité élevée aux défauts d'interface [23]. La présence de métal aux joints de grains induit des courts-circuits, facilitant ainsi la conduction du courant électrique. Dans l'état normal au-dessus de T_c , l'argent conduit directement le courant électrique, et dans l'état supraconducteur, il favorise le couplage entre les grains adjacents par l'intermédiaire de l'effet de proximité [28]. Il est par conséquent anticipé d'observer une augmentation significative de la densité de courant critique, typiquement d'un facteur allant de deux à dix en fonction de la concentration en argent et de la qualité initiale des échantillons, ainsi qu'une réduction notable de la résistivité résiduelle.

En ce qui concerne la température critique, il est peu probable qu'elle soit significativement modifiée par l'argent, étant donné que celui-ci n'altère pas directement les propriétés électroniques intrinsèques des plans CuO_2 . Néanmoins, dans le cas où l'argent contribue à l'amélioration de la pureté de phase en facilitant la formation de Bi-2212 au détriment des phases secondaires, une augmentation modérée de la température critique (T_c) de deux à cinq kelvins peut être constatée [28]. L'incidence la plus notable devrait se manifester au niveau de la largeur de la transition supraconductrice, laquelle est susceptible de décroître, induisant une transition plus abrupte et plus verticale sur les courbes de résistivité en fonction de la température, ce qui atteste d'une homogénéité et d'une qualité accrues de l'échantillon.

I.9. Corrélation entre les supraconducteurs et la microélectronique

Les supraconducteurs suscitent un intérêt considérable dans le domaine de la microélectronique, leur résistance électrique nulle permettant de s'affranchir des pertes dues à l'effet Joule, lesquelles représentent une problématique de plus en plus prégnante dans les circuits intégrés contemporains. Dans les circuits conventionnels à base de cuivre, la résistance des interconnexions s'accroît avec la fréquence en raison du phénomène de l'effet de peau, et dans les circuits intégrés contemporains, environ cinquante pour cent de l'énergie consommée est dissipée sous forme de chaleur au sein de ces interconnexions [30]. Les supraconducteurs présentent une résistance en courant continu rigoureusement nulle et une résistance de surface aux radiofréquences qui augmente proportionnellement au carré de la fréquence à basse température, contrairement à la racine carrée observée pour les métaux normaux, ce qui autorise des pertes extrêmement faibles, même à haute fréquence[31].

Dans les interconnexions des circuits intégrés, la substitution du cuivre par des matériaux supraconducteurs autoriserait l'élimination intégrale de la dissipation thermique au sein de ces connexions [30].

Néanmoins, le fonctionnement de cette application requiert un refroidissement cryogénique, ce qui constitue un enjeu technologique et économique considérable. Les applications les plus prometteuses à brève échéance concernent en priorité les circuits hyperfréquences, domaine dans lequel les performances remarquables des supraconducteurs justifient la complexité inhérente au système de refroidissement [31].

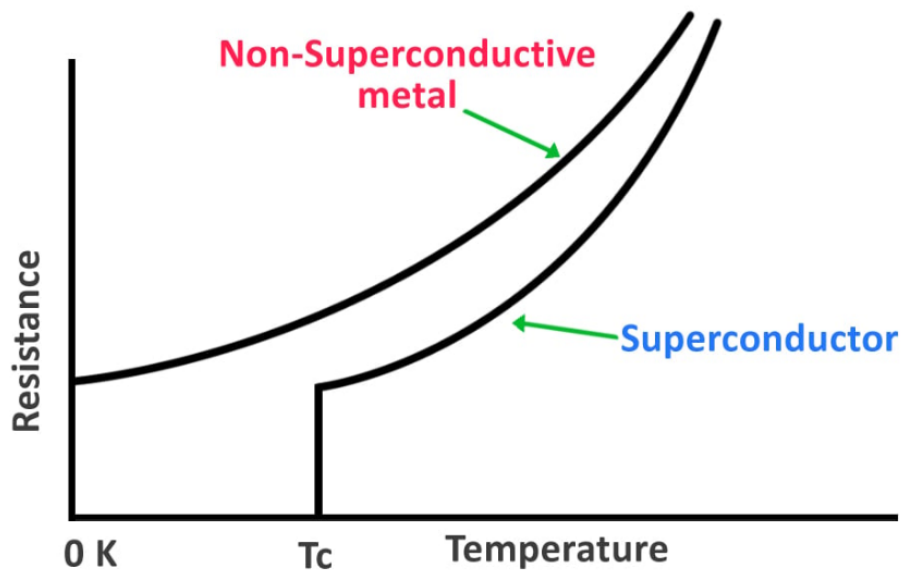


Figure 1.8 : Relation entre la résistance et la température pour un conducteur normal et un supraconducteur.

I.10. Jonctions Josephson et logique supraconductrice

I.10.1. Récapitulatif théorique.

Une jonction Josephson est constituée de deux supraconducteurs séparés par une barrière mince, laquelle peut être un isolant, un métal normal ou une constriction géométrique simple. La structure en question exhibe des propriétés singulières, révélées par Brian Josephson en 1962, découverte pour laquelle le prix Nobel lui a été décerné en 1973. L'effet Josephson continu autorise le passage d'un courant supraconducteur à travers la barrière sans application de tension, la relation courant-phase étant définie par $I = I_c \sin(\varphi)$, où I_c représente le courant critique de la jonction et φ , la différence de phase entre les deux supraconducteurs. L'effet Josephson alternatif énonce que l'application d'une tension V aux bornes de la jonction induit une oscillation du courant à une fréquence rigoureusement proportionnelle à la tension, conformément à la relation $f = 2eV/h$, ce qui équivaut approximativement à 483,6 GHz par millivolt [12].

I.10.2. Applications de RSFQ et détecteurs THz.

La logique RSFQ (Rapid Single Flux Quantum) représente une application particulièrement prometteuse des jonctions Josephson dans le domaine du calcul numérique à très haute vitesse. Dans cette approche, l'information est encodée non pas par des niveaux de tension, comme c'est le cas en électronique conventionnelle, mais par des quanta de flux magnétique $\Phi_0 = h/2e$ se propageant entre des jonctions Josephson. Un bit logique « 1 » est associé à la présence d'une impulsion de flux, tandis qu'un « 0 » est associé à son absence. Cette technologie procure des avantages significatifs, caractérisés par des temps de commutation de l'ordre de la picoseconde, ce qui représente une vitesse approximativement cent fois supérieure à celle des circuits CMOS avancés, ainsi qu'une consommation énergétique par opération logique réduite d'un facteur d'environ dix mille. Les circuits RSFQ (Rapid Single Flux Quantum) sont susceptibles de fonctionner à des fréquences d'horloge supérieures à 100 GHz [13].

Les jonctions Josephson sont également exploitées en tant que détecteurs et sources dans le domaine térahertz, une gamme de fréquences intermédiaires entre les micro-ondes et l'infrarouge dont l'accès s'avère complexe avec les technologies classiques. Le Bi-2212 présente un intérêt particulier pour ces applications en raison de la présence de jonctions Josephson intrinsèques au sein de sa structure cristalline. Un empilement de N jonctions intrinsèques est susceptible de générer des ondes électromagnétiques cohérentes dans le domaine des fréquences térahertz, suite à l'application d'une tension, la fréquence étant alors définie par la relation $f = 2eV/Nh$ [32]. La validation expérimentale de cette propriété offre des perspectives applicatives dans les domaines de l'imagerie de sécurité, de la spectroscopie pour l'analyse chimique et des communications à très haute fréquence.

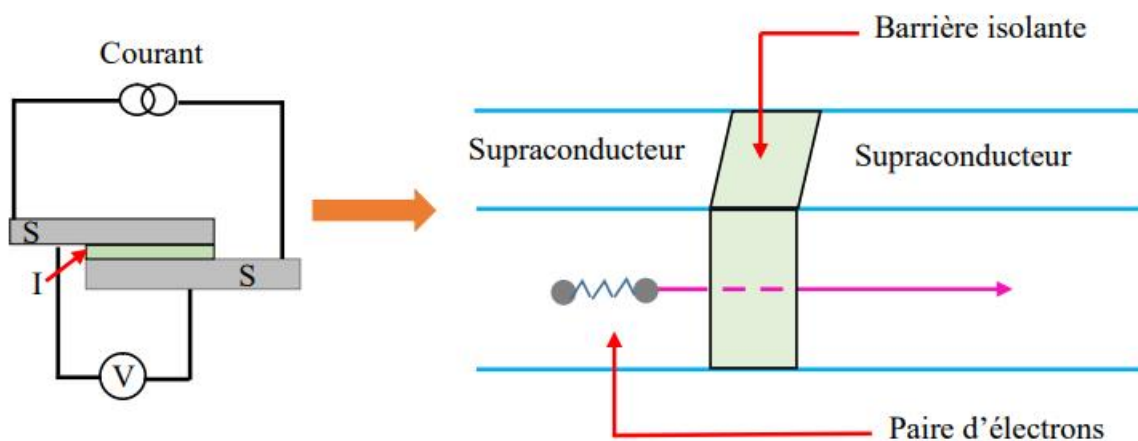


Figure 1.9 : La jonction Josephson.

I.10.3. Bi-2212 $\Rightarrow$ jonctions Josephson intrinsèques

Le Bi-2212 présente une caractéristique singulière parmi les supraconducteurs, fondée sur l'intégration native de jonctions Josephson intrinsèques au sein de sa structure cristalline, affranchissant ainsi de la nécessité d'une élaboration lithographique complexe. Dans un monocristal de Bi-2212, il est observé que chaque double plan de CuO_2 se comporte comme une électrode supraconductrice, tandis que les couches intermédiaires de BiO , présentant une supraconductivité faible voire un comportement isolant, exercent la fonction de barrières tunnel. Un cristal présentant une épaisseur de quelques micromètres selon l'axe c contient par conséquent plusieurs centaines de jonctions en série, espacées de manière extrêmement régulière d'environ 1,5 nm, ce qui correspond à la moitié du paramètre c [32].

Ces jonctions intrinsèques offrent divers avantages. Premièrement, leur identité est attribuable à la structure cristalline commune, garantissant ainsi une uniformité optimale. Deuxièmement, leur élaboration se révèle aisée, car elle se limite à la croissance d'un cristal de Bi-2212, sans impliquer les techniques de nanofabrication complexes nécessaires à la production de jonctions artificielles. Troisièmement, la densité interjonctionnelle extrêmement faible permet d'obtenir des fréquences de

plasma très élevées, se situant généralement entre 0,5 et 2 THz [32]. L'enjeu majeur consiste à gérer individuellement chaque jonction, car elles sont toutes disposées en série. Cependant, pour les applications liées à la génération et à la détection d'ondes térahertz, cette disposition en cascade s'avère bénéfique.

I.11. Propriétés diélectriques et radiofréquences RF.

I.11.1. Impédance surfacique

L'impédance de surface, notée Z_s , d'un matériau conditionne ses pertes électromagnétiques aux fréquences élevées et se définit par la relation $Z_s = R_s + iX_s$, où R_s représente la résistance de surface, à l'origine des pertes, et X_s , la réactance de surface. Dans le cas des supraconducteurs maintenus à des températures significativement inférieures à T_c , la résistance de surface manifeste une dépendance caractéristique, décrite par la relation $R_s(f) \approx A f^2/T$, où A représente une constante spécifique au matériau, f désigne la fréquence, et T , la température. Cette dépendance en f^2 s'avère considérablement plus avantageuse que celle observée pour les métaux normaux, où R_s est proportionnel à la racine carrée de f . Pour le Bi-2212 maintenu à 77 K et soumis à une fréquence de 10 GHz, la résistance de surface se situe généralement entre 10^{-4} et $10^{-3} \Omega$, tandis que, dans les mêmes conditions, elle s'élève approximativement à 0,03 Ω pour le cuivre, ce qui représente une amélioration d'un facteur variant de 30 à 300 [31].

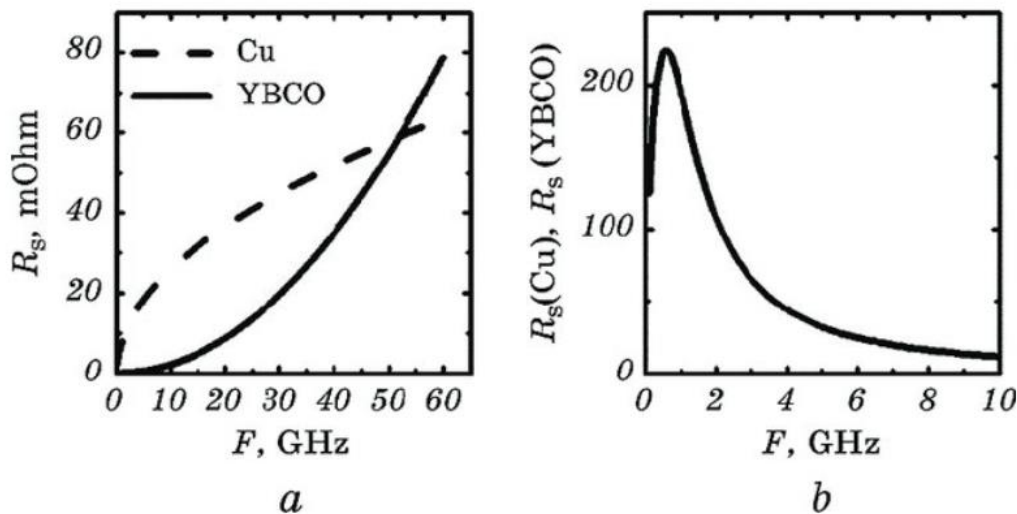


Figure 1.10 : Dépendance en fréquence de la résistance de surface pour les supraconducteurs et le cuivre.

I.11.2. Filtres radiofréquences supraconducteurs (RF).

L'utilisation commerciale la plus avancée des supraconducteurs à haute température est représentée par les filtres radiofréquence. Ces filtres mettent en œuvre des résonateurs supraconducteurs caractérisés par un facteur de qualité Q , déterminé par le rapport de l'énergie stockée à l'énergie dissipée par cycle, susceptible d'atteindre des valeurs comprises entre 10^4 et 10^6 , soit une amélioration d'un facteur de 100 à 1000 par rapport aux filtres à base de céramiques ou d'ondes acoustiques de

surface. Ce facteur de qualité remarquable autorise l'obtention d'une sélectivité extrême, caractérisée par des ondulations de coupure brutales, supérieures à 100 dB par MHz, une faible perte d'insertion, généralement inférieure à 0,5 dB dans la bande passante, et une linéarité excellente, réduisant la génération de produits d'intermodulation. Ces performances ont mené à des applications commerciales dans les stations de base de téléphonie mobile, où les filtres supraconducteurs sont positionnés en réception afin d'améliorer le rapport signal sur bruit de trois à six décibels. Il en résulte une augmentation de la capacité du réseau de vingt à cinquante pour cent ou une diminution du nombre d'émetteurs requis. Les filtres trouvent également une application dans les systèmes radar, les communications satellitaires et les analyseurs de spectre de haute précision. À ce jour, une majorité de ces filtres sont basés sur des films minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) au lieu de Bi-2212, car YBCO offre de meilleures caractéristiques en termes de couches minces épitaxiales. Cependant, le Bi-2212 demeure une option intéressante pour certaines configurations [33].

I.11.3. Matériaux destinés aux télécommunications

Outre leur utilisation dans les filtres, les supraconducteurs trouvent des applications dans divers composants destinés aux télécommunications. Les résonateurs supraconducteurs trouvent leur application dans les oscillateurs ultra-stables destinés aux horloges atomiques et aux systèmes de positionnement, en raison de l'importance cruciale d'une stabilité fréquentielle élevée. Les lignes de transmission supraconductrices, mises en œuvre sous la forme de guides d'ondes ou de lignes microruban sur des substrats diélectriques, présentent une atténuation extrêmement faible, de l'ordre de 0,01 dB par mètre à 10 GHz, comparativement à 1 dB par mètre pour le cuivre [31]. Les antennes plaques supraconductrices présentent une efficacité de rayonnement améliorée et autorisent une miniaturisation significative, avec des réductions dimensionnelles atteignant potentiellement 50 à 70 % comparativement aux antennes conventionnelles [33].

I.12. Pertinence du matériau Bi-2212 pour l'électronique micro-électronique

I.12.1. Bénéfices de la structure 2D

La structure bidimensionnelle stratifiée du Bi-2212 confère divers avantages spécifiques pour les applications en microélectronique. Premièrement, cette géométrie intrinsèquement planaire s'avère compatible avec l'architecture des circuits intégrés, lesquels présentent une nature essentiellement bidimensionnelle caractérisée par des plans superposés. La circulation des courants s'effectue de préférence dans les plans CuO_2 , ce qui est cohérent avec la géométrie des pistes conductrices au sein des circuits [24]. Deuxièmement, le Bi-2212 présente un clivage aisé suivant les plans ab, ce qui permet d'obtenir des surfaces atomiquement planes, particulièrement adaptées aux études par microscopies à sonde locale telles que la microscopie à effet tunnel, ainsi qu'à la fabrication de jonctions et d'interfaces de haute qualité [32]. Troisièmement, le nombre de plans CuO_2 peut être contrôlé avec précision lors de la croissance de films minces par le biais de techniques de dépôt couche par couche, ce qui permet un ajustement fin des propriétés électroniques [34].

I.12.2. Résistivité faible

Bien que le Bi-2212, dans son état normal, affiche une résistivité dans le plan ab de l'ordre de 200 à 500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante, valeur supérieure à celle du cuivre ou de l'aluminium, cette comparaison ne s'avère pertinente qu'au-delà de la température critique [35]. En dessous de T_c , la résistivité s'annule intégralement, propriété recherchée. La densité de courant critique, J_c représente le paramètre prépondérant pour les applications envisagées. Dans les couches minces de Bi-2212 de qualité supérieure, la densité de courant critique, J_c , peut excéder 10^6 A/cm^2 à 77 K en l'absence de champ magnétique appliqué [34]. Dans les céramiques polycristallines, la densité de courant critique, J_c , est généralement limitée à des valeurs de l'ordre de 10^3 à 10^4 A/cm^2 en raison d'une connectivité intergranulaire réduite [28], un problème que notre approche de co-dopage Ce-Ag vise précisément à atténuer par l'optimisation conjointe du dopage électronique via l'utilisation de cérium et de la microstructure via l'utilisation d'argent.

I.12.3. Possibilité d'intégration dans des dispositifs à venir.

L'évaluation réaliste des perspectives d'intégration du Bi-2212 dans des dispositifs microélectroniques doit être réalisée en tenant compte des échéances temporelles [30]. Dans un horizon temporel restreint, s'étendant sur les cinq à dix prochaines années, les applications les plus envisageables concernent les filtres radiofréquences (RF) supraconducteurs destinés aux réseaux de cinquième génération (5G) et de sixième génération (6G) à venir [33], les détecteurs térahertz utilisés pour l'imagerie de sécurité et le contrôle qualité industriel [32], ainsi que les résonateurs employés en métrologie et dans les horloges de haute précision [31]. La réduction du coût et de la complexité des systèmes cryogéniques, indispensables au maintien du matériau à une température inférieure ou égale à 77 K, constitue le principal défi.

À un horizon de dix à vingt ans, l'utilisation de circuits RSFQ (Rapid Single Flux Quantum) pour le calcul haute performance pourrait être envisagée, sous réserve du développement de solutions de refroidissement compactes et fiables [13], de l'implémentation d'interconnexions supraconductrices dans les centres de données où la densité de puissance atteint des niveaux critiques [30], et de la mise en œuvre de liaisons optiques cryogéniques pour les communications quantiques. Le principal obstacle réside dans l'intégration avec les dispositifs électroniques CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) existants, dont le fonctionnement s'effectue à température ambiante.

Sur le long terme, au-delà de deux décennies, des avancées significatives seraient nécessaires pour des applications telles que les processeurs supraconducteurs destinés au grand public. Cela pourrait inclure des progrès dans les méthodes de refroidissement pour rendre la cryogénie accessible au grand nombre, ou idéalement une découverte de nouveaux supraconducteurs capables de fonctionner à température ambiante. Les propriétés du Bi-2212 pourraient également être exploitées dans le domaine des ordinateurs quantiques à grande échelle et des réseaux de communication quantique, bien que d'autres matériaux soient actuellement privilégiés pour ces applications spécifiques [36].

Notre étude porte sur l'optimisation du Bi-2212 par le biais d'un co-dopage. Ce-Ag s'inscrit dans cette perspective en visant à optimiser les propriétés intrinsèques du matériau, notamment la température critique, la densité de courant critique et l'homogénéité, ce qui faciliterait la fabrication de dispositifs de qualité supérieure et plus fiables. Il convient de reconnaître avec objectivité les limitations actuelles, notamment la nécessité d'un refroidissement cryogénique, un coût relativement

élevé, la fragilité mécanique des céramiques et la sensibilité à l'environnement. En outre, le Bi-2212 est confronté à la compétitivité d'autres matériaux supraconducteurs, notamment l'YBCO, lequel manifeste des propriétés supérieures pour les applications en couches minces [34].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la supraconductivité et des propriétés des cuprates supraconducteurs. La supraconductivité se caractérise par deux propriétés fondamentales : l'absence de résistance électrique [1] et l'expulsion du champ magnétique, connue sous le nom d'effet Meissner [4]. La théorie BCS décrit ce phénomène dans les supraconducteurs conventionnels par la formation de paires de Cooper issues d'une interaction électron-phonon [6]. Toutefois, cette approche ne permet pas d'expliquer entièrement les températures critiques élevées observées dans les supraconducteurs à base de cuprates [22].

Le composé Bi-2212 appartient à la famille des supraconducteurs à structure lamellaire, dans laquelle les plans CuO_2 constituent les couches actives responsables du transport électronique [24]. Ces plans sont séparés par des couches de blocage, ce qui confère au matériau une forte anisotropie dans ses propriétés de transport. [23]

Le diagramme de phase des cuprates montre par ailleurs que la température critique T_c atteint sa valeur maximale pour un dopage optimal proche de $p \approx 0.16$, correspondant à une concentration optimale de porteurs dans les plans CuO_2 [22].

La littérature indique que l'introduction de cérium dans la structure peut modifier la concentration de porteurs [29]. Si le cérium s'incorpore sous forme Ce^{3+} , il peut réduire le nombre de porteurs dans les plans CuO_2 et entraîner une diminution de T_c lorsque la substitution devient importante ($x > 0.10$). En revanche, l'ajout d'argent est généralement associé à une amélioration de la microstructure du matériau, notamment par une meilleure connectivité entre les grains supraconducteurs, sans modification significative de la température critique [28]. Cette amélioration peut conduire à une augmentation de la densité de courant critique.

Ainsi, la problématique centrale de ce travail consiste à examiner l'existence éventuelle d'un effet synergique entre le dopage au cérium et l'ajout d'argent, susceptible d'influencer simultanément la concentration de porteurs et la microstructure du matériau, et par conséquent ses propriétés supraconductrices.

Les cuprates supraconducteurs présentent un fort potentiel pour diverses applications technologiques, notamment dans les filtres radiofréquence [33], les jonctions Josephson utilisées dans la logique RSFQ (Rapid Single Flux Quantum) [13], ainsi que dans les détecteurs térahertz [32]. Malgré les contraintes liées au refroidissement cryogénique, l'optimisation des propriétés du Bi-2212 par des stratégies de co-dopage pourrait contribuer à améliorer les performances de ces dispositifs.

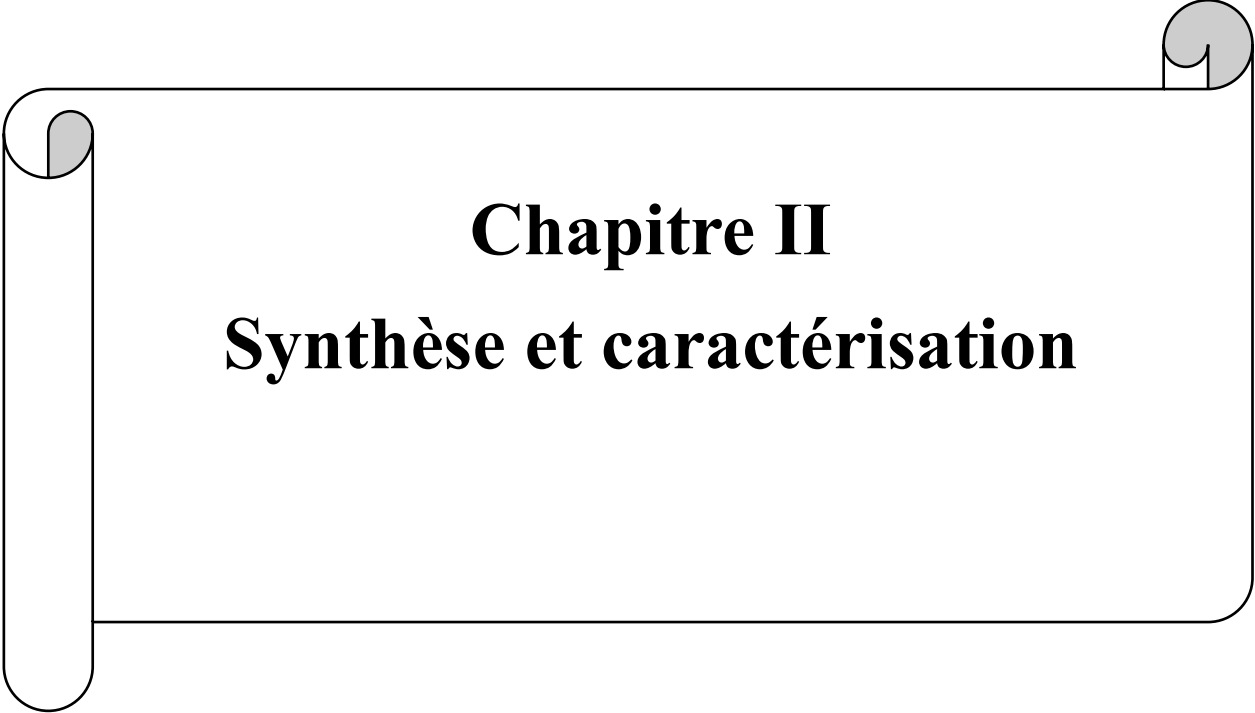
Dans ce contexte, le chapitre suivant sera consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des échantillons de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Ag}_y\text{O}_8$, ainsi qu'à la présentation des techniques employées pour analyser leurs propriétés structurales et supraconductrices.

RÉFÉRENCES

- [1] Onnes, H. K. (1911). Further experiments with liquid helium. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures. Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden, 120b, 13–15.
- [2] Tinkham, M. (2004). Introduction to Superconductivity (2nd ed.). Dover Publications, Mineola, New York.
- [3] Buckel, W., & Kleiner, R. (2004). Superconductivity: Fundamentals and Applications (2nd ed.). Wiley-VCH, Weinheim.
- [4] Meissner, W., & Ochsenfeld, R. (1933). Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44), 787–788.
- [5] London, F., & London, H. (1935). The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 149(866), 71–88.
- [6] Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5), 1175–1204.
- [7] Abrikosov, A. A. (1957). On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Soviet Physics JETP*, 5(6), 1174–1182.
- [8] Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1986). Possible high-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2), 189–193.
- [9] Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., & Asano, T. (1988). A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(2), L209–L210.
- [10] Mannhart, J., & Hilgenkamp, H. (1998). Interfaces involving superconductors. *Superconductor Science and Technology*, 11(9), 962–973.
- [11] Ginzburg, V. L., & Landau, L. D. (1950). On the theory of superconductivity. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 20, 1064–1082. [English translation in: Landau, L. D. (1965). *Collected Papers*. Pergamon Press, Oxford, pp. 546–568.]
- [12] Josephson, B. D. (1962). Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7), 251–253.
- [13] Mukhanov, O. A. (2011). Energy-efficient single flux quantum technology. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 21(3), 760–769.
- [14] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., & Chu, C. W. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9), 908–910.
- [15] Sheng, Z. Z., & Hermann, A. M. (1988). Superconductivity in the rare-earth-free Tl-Ba-Cu-O system above liquid-nitrogen temperature. *Nature*, 332(6160), 55–58.

- [16] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., & Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824), 63–64.
- [17] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., & Hosono, H. (2008). Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3296–3297.
- [18] Snitchler, G., Gamble, B., & Winn, R. (2011). 10 MW class superconductor wind turbine generators. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 21(3), 1089–1092.
- [19] Logvenov, G., Gozar, A., & Bozovic, I. (2009). High-temperature superconductivity in a single copper-oxygen plane. *Science*, 326(5953), 699–702.
- [20] Drozdov, A. P., Eremets, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., & Shylin, S. I. (2015). Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525(7567), 73–76.
- [21] Drozdov, A. P., Kong, P. P., Minkov, V. S., Besedin, S. P., Kuzovnikov, M. A., Mozaffari, S., Balicas, L., Balakirev, F. F., Graf, D. E., Prakapenka, V. B., Greenberg, E., Knyazev, D. A., Tkacz, M., & Eremets, M. I. (2019). Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757), 528–531.
- [22] Keimer, B., Kivelson, S. A., Norman, M. R., Uchida, S., & Zaanen, J. (2015). From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 518(7538), 179–186.
- [23] Blatter, G., Feigel'man, M. V., Geshkenbein, V. B., Larkin, A. I., & Vinokur, V. M. (1994). Vortices in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 66(4), 1125–1388.
- [24] Raveau, B., Michel, C., Hervieu, M., & Groult, D. (1991). *Crystal Chemistry of High- T_c Superconducting Copper Oxides*. Springer Series in Materials Science, Vol. 15. Springer-Verlag, Berlin.
- [25] Ando, Y., Boebinger, G. S., Passner, A., Kimura, T., & Kishio, K. (1995). Logarithmic divergence of both in-plane and out-of-plane normal-state resistivities of superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ in the zero-temperature limit. *Physical Review Letters*, 75(25), 4662–4665.
- [26] Sunshine, S. A., Siegrist, T., Schneemeyer, L. F., Murphy, D. W., Cava, R. J., Batlogg, B., & van Dover, R. B. (1988). Structure and physical properties of single crystals of the 84-K superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review B*, 38(1), 893–896.
- [27] Tokura, Y., Takagi, H., & Uchida, S. (1989). A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers. *Nature*, 337(6205), 345–347.
- [28] Kaya, S., & Dorosinskiy, L. (2000). Influence of silver addition on the microstructural and transport properties of Bi-2212 superconductors. *Superconductor Science and Technology*, 13(6), 778–785.
- [29] Fujishiro, H., Ikebe, M., Naito, T., Noto, K., Kohayashi, S., & Yoshimura, S. (1997). Effect of Ce substitution on superconducting properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(1), 225–228.

- [30] Likharev, K. K. (2012). Superconductor digital electronics. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 482, 6–18.
- [31] Hein, M. A. (1999). High-Temperature Superconductor Thin Films at Microwave Frequencies. *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 155. Springer-Verlag, Berlin.
- [32] Ozyuzer, L., Koshelev, A. E., Kurter, C., Gopalsami, N., Li, Q., Tachiki, M., Kadowaki, K., Yamamoto, T., Minami, H., Yamaguchi, H., Tachiki, T., Gray, K. E., Kwok, W.-K., & Welp, U. (2007). Emission of coherent THz radiation from superconductors. *Science*, 318(5854), 1291–1293.
- [33] Lancaster, M. J. (1997). *Passive Microwave Device Applications of High-Temperature Superconductors*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [34] Norton, D. P. (2004). Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Materials Science and Engineering R*, 43(5–6), 139–247.
- [35] Watanabe, T., Fujii, T., & Matsuda, A. (1997). Anisotropic resistivities of precisely oxygen-controlled single-crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Systematic study on "spin gap" effect. *Physical Review Letters*, 79(11), 2113–2116.
- [36] Devoret, M. H., & Schoelkopf, R. J. (2013). Superconducting circuits for quantum information: An outlook. *Science*, 339(6124), 1169–1174.



Chapitre II

Synthèse et caractérisation

Introduction

Ce chapitre illustre de façon détaillée les techniques expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation des supraconducteurs cuprates appelés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, plus couramment connus sous le nom de Bi-2212. L'objectif consiste à exposer les méthodes expérimentaux standards défini dans la littérature scientifique actuelle pour faciliter l'examen systématique de l'impact du dopage au cérium et de l'addition d'argent sur les caractéristiques structurales et de supraconductivité de ce matériau.

Les cuprates à base de bismuth forment une famille de supraconducteurs à haute température critique dont la synthèse représente un défi technique majeur. La littérature scientifique contemporaine signale de nombreux défis techniques. Le premier grand défi est l'instabilité problématique du bismuth aux températures hautes requises pour le frittage [1]. Cette volatilisation progressive modifie la stoechiométrie initiale du composé, ce qui favorise l'apparition de phases secondaires indésirables. L'obtention d'une phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ pure reste donc un défi important, car il se peut qu'elle soit accompagnée de phases parasites, comme Bi-2201, Bi-2223 ou Ca_2CuO_3 [2,4]. Un autre paramètre essentiel est le contrôle rigoureux de la teneur en oxygène ; en effet, le coefficient δ de la formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ détermine le niveau de dopage en trous, qui contrôle les propriétés supraconductrices du matériau [5].

Les méthodes de caractérisation exposées dans les sections suivantes offrent une analyse exhaustive des échantillons synthétisés. La diffraction des rayons X accompagnée d'un affinement Rietveld offre des données structurales détaillées et rigoureuses. La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie microstructurale des grains ainsi que la porosité résiduelle. Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température autorisent une détermination précise de la température critique associée à la transition supraconductrice.

II.1. Protocole expérimental de préparation et de caractérisation des échantillons Bi-2212

La méthode de réaction à l'état solide demeure l'approche la plus largement employée pour la synthèse des cuprates de type BSCCO, malgré ses limitations techniques bien documentées. Les travaux récents d'Aytek (2024), de Habanjar (2023) et de Zhang (2023) confirment l'intérêt de cette technique dans la préparation de ces matériaux supraconducteurs [2,3,6]. Son principe repose sur la diffusion thermiquement activée des espèces chimiques à l'état solide lors de traitements thermiques prolongés à des températures élevées. Les précurseurs, principalement des oxydes et des carbonates, sont finement broyés et homogénéisés afin de favoriser le contact entre les particules. Ils subissent ensuite des cycles de calcination, de broyage, de pastillage et de frittage, permettant l'évolution progressive des réactions chimiques jusqu'à la formation de la phase supraconductrice recherchée.

II.1.1. Matières premières et pesée des précurseurs

Les matières premières utilisées pour la préparation de l'échantillon Bi-2212 sont Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , CeO_2 et Ag_2O . Ces précurseurs sont choisis selon la composition visée, puis pesés avec précision afin de respecter les rapports molaires nécessaires à la formation de la phase Bi-2212. Toute erreur de masse modifie la stoechiométrie du mélange et perturbe la formation de la phase recherchée.

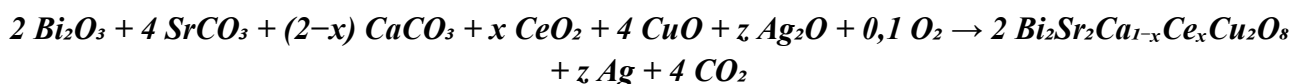
Dans une première étape, les réactifs de départ (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , CeO_2 et Ag_2O) ont été pesés avec une précision de 0,0001 g.

Pour la composition Bi-2212, les proportions molaires des éléments Bi : Sr : Ca : Cu sont respectivement 2 : 2 : 1 : 2. Ces proportions correspondent à la réaction suivante :



Bi-2212 dopé au Ce avec addition de Ag_2O :

Pour ces échantillons, une fraction de Ca^{2+} est remplacée par Ce^{4+} afin de former $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$, tandis que Ag_2O est ajouté en volume pour améliorer les propriétés microstructurales et supraconductrices. La réaction correspondante :



où x est la fraction molaire de Ca remplacée par Ce, et z la fraction molaire d' Ag_2O ajoutée.

II.1.2. Déshydratation individuelle des précurseurs

Avant le mélange, les précurseurs sont soumis à une déshydratation individuelle à 200 °C pendant 2 h. Cette étape permet d'éliminer l'humidité adsorbée à la surface des poudres. Elle est particulièrement importante pour les carbonates, car l'humidité résiduelle fausse la masse réelle des réactifs et modifie les rapports molaires [6]. Après la déshydratation, les poudres doivent être refroidies dans un dessiccateur afin d'éviter une nouvelle adsorption d'humidité avant le mélange.

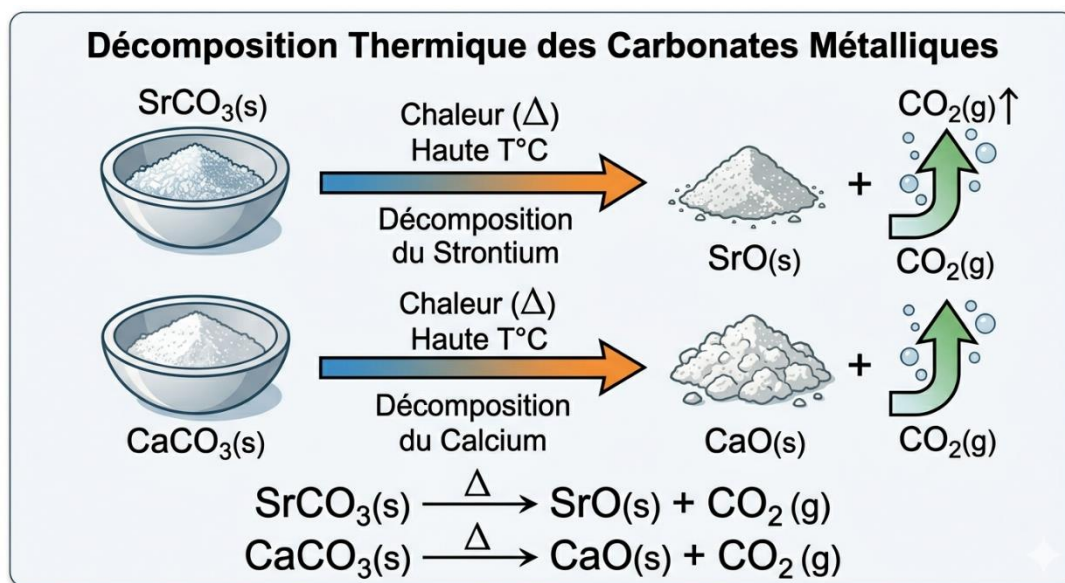


Figure 2.1 : Schéma illustrant de Décomposition Thermique des Carbonates Métalliques

II.1.3. Mélange, broyage et homogénéisation des poudres

Après la déshydratation, les poudres sont mélangées selon la composition Bi-2212. Le mélange est ensuite broyé afin d'améliorer l'homogénéité et de favoriser le contact entre les particules. Le choix du mortier est important : les travaux comparatifs ont montré que les mortiers en porcelaine peuvent

introduire des contaminations en aluminium et en silicium, ce qui perturbe la formation d'une phase pure [7]. L'utilisation d'un mortier en agate réduit ce risque de contamination et favorise l'obtention d'une granulométrie plus fine.

La durée du broyage doit également être contrôlée. Un broyage insuffisant ne permet pas d'obtenir une bonne homogénéité, tandis qu'un broyage excessif peut provoquer une amorphisation partielle des précurseurs [5]. Dans ce protocole, le broyage intervient aussi après les traitements thermiques, afin de réhomogénéiser la poudre et de réduire les agglomérats formés pendant le chauffage.

II.1.4. Calcination des poudres

La poudre homogénéisée est calcinée à 800 °C pendant 24 h. Cette étape permet d'amorcer les réactions chimiques entre les précurseurs et de favoriser la formation des premières phases du composé Bi-2212. Le choix de 800 °C est important : des températures inférieures peuvent conduire à une décarbonatation incomplète des carbonates [8]. À l'inverse, des températures plus élevées peuvent accélérer la volatilisation du bismuth et modifier la composition finale du matériau [9].

II.1.5. Traitements thermiques, pastillage et frittages successifs

Après la calcination, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles à l'aide d'une presse hydraulique. Le premier pastillage est réalisé sous une pression de 3 tonnes. Cette étape permet d'augmenter le contact entre les grains, d'améliorer la cohésion de la poudre et de préparer l'échantillon au premier traitement de frittage. Un pressage insuffisant conduit à une faible densité, tandis qu'un pressage excessif peut favoriser l'apparition de microfissures [10].

Les pastilles obtenues subissent ensuite un premier frittage à 820 °C pendant 30 h. Ce traitement thermique favorise la diffusion entre les particules, améliore la cohésion du matériau et contribue à l'évolution progressive de la phase Bi-2212. Cette température reste inférieure à celle du frittage final, ce qui permet de limiter la volatilisation excessive du bismuth .

Après le premier frittage, l'échantillon est de nouveau broyé afin de restaurer l'homogénéité du mélange, de disperser les phases intermédiaires et de réduire les agglomérats formés pendant le chauffage. Les travaux portant sur les cycles de broyage et de traitement thermique montrent que ces opérations intermédiaires améliorent la pureté de phase et la qualité microstructurale du matériau [2]. L'échantillon est ensuite pastillé une deuxième fois sous une pression de 3 tonnes, puis soumis à un deuxième frittage à 835 °C pendant 30 h.

Après ce deuxième traitement, l'échantillon est encore broyé, puis compacté sous une pression plus élevée de 5 tonnes avant le frittage final. Cette augmentation de la pression vise à améliorer la densification de la pastille. Le frittage final est réalisé à 850 °C pendant 30 h, température favorable à la formation et à la densification de la phase Bi-2212 [1,3,5]. Une température trop élevée favorise la volatilisation du bismuth et peut provoquer une fusion partielle . Un refroidissement trop rapide risque de générer des contraintes thermomécaniques et des microfissures [11].

800°C pendant 24h

5°C/min

T ambiante

5°C/min

T ambiante

Fig. 2.2 : a. Programme thermique pour la calcination.

820°C pendant 30h

5°C/min

T ambiante

5°C/min

T ambiante

Fig. 2.3 : b. Programme thermique pour le premier frittage.

835°C pendant 30h

5°C/min

T ambiante

5°C/min

T ambiante

Fig. 2.4 : c. Programme thermique pour le deuxième frittage.

850°C pendant 30h

5°C/min

T ambiante

5°C/min

T ambiante

Fig. 2.5 : e. Programme thermique pour le troisième frittage.

II.1.6. Échantillons finaux et caractérisation

Après le frittage final, les échantillons obtenus correspondent aux pastilles finales de Bi-2212. Ils sont ensuite caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyse EDX, résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$, ainsi que susceptibilité magnétique $\chi_{ac}(T)$. Ces techniques permettent d'évaluer la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique, le comportement électrique et les propriétés supraconductrices des échantillons préparés.

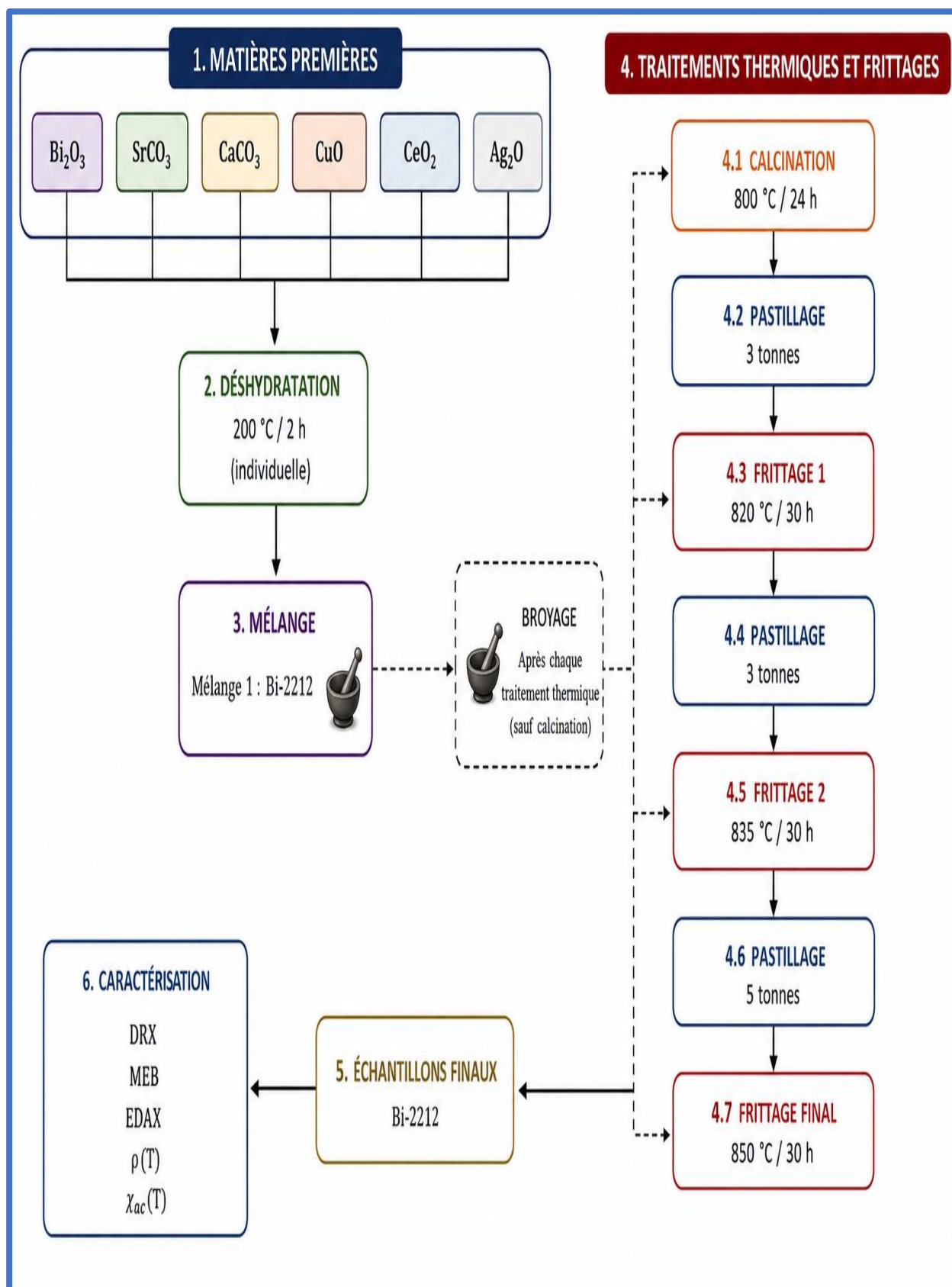


Figure 2.6 : Étapes de synthèse des composés Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Ce_xCu₂O_{8+δ} + Ag par voie sèche

II.2. Substitution cationique de Ca par Ce et addition contrôlée d'Ag

II.2.1. Choix des concentrations de dopage au cérium

Le choix des concentrations de cérium repose sur les plages déjà étudiées dans la littérature et sur la forte sensibilité de la phase Bi-2212 aux substitutions cationiques. Bal et al. ont étudié le système $\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_{2,0}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_y$ pour des concentrations allant de $x = 0$ à $x = 0,1$. Leurs résultats montrent une diminution progressive de la température critique et de la densité de courant critique avec l'augmentation de la teneur en cérium. La température critique offset passe de 79,7 K pour l'échantillon non dopé à 44,6 K pour l'échantillon dopé à $x = 0,1$, tandis que J_c diminue de $356,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $18,7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 77 K. Cette évolution indique que l'excès de cérium perturbe la connectivité intergranulaire, réduit la taille des grains et dégrade la morphologie de surface [14].

L'étude de Boudjadja et al. sur les systèmes $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ complète ces résultats. Les auteurs ont étudié les compositions $x = 0, 0,025, 0,05, 0,075$ et $0,1$. Ils montrent que le dopage au cérium réduit le volume de la maille et augmente la résistivité résiduelle, ce qui traduit l'introduction de défauts structuraux. Dans la série dopée au plomb, la meilleure température critique onset atteint 90,84 K pour $x = 0,075$, indiquant qu'un faible dopage ($x = 0,05\text{--}0,075$) reste le domaine le plus favorable [15].

D'autres travaux confirment l'intérêt d'étudier des concentrations faibles et intermédiaires. Özçelik et al. ont examiné le système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec $x = 0, 0,01, 0,05, 0,1$ et $0,25$. Leur étude montre que l'augmentation du cérium modifie les propriétés de magnétorésistance, les champs critiques et l'énergie de piégeage du flux. L'énergie de piégeage diminue de 1,46 eV à 0,042 eV, confirmant que les teneurs élevées affaiblissent les propriétés supraconductrices [18].

Sur cette base, les concentrations retenues dans notre travail, $x = 0,025, 0,05, 0,075$ et $0,10$, couvrent un faible dopage, un dopage intermédiaire et une concentration exploratoire ($x = 0,15$) permettant d'évaluer le début de la dégradation microstructurale. Cette dernière est présentée comme concentration de comparaison et non comme limite absolue de solubilité, sauf confirmation expérimentale par DRX ou EDX.

Le mécanisme d'incorporation du cérium dépend de la formulation étudiée. Dans le travail de Bal et al., les analyses EDX indiquent que le cérium entre dans la structure en remplaçant partiellement le cuivre. Dans l'étude de Boudjadja et al., la formulation nominale correspond plutôt à une substitution du calcium par le cérium. Dans les deux cas, la différence de valence et de rayon ionique entre Ce et les cations substitués modifie la concentration des porteurs de charge, les paramètres de maille et l'état de désordre structural, ce qui explique les variations de T_c , J_c et de la résistivité [15].

II.2.2. Choix des concentrations d'argent

L'ajout d'argent dans les cuprates BSCCO répond à une logique différente de celle du cérium. Le cérium agit comme dopant de substitution, alors que l'argent agit surtout comme phase métallique additionnelle, capable d'améliorer la connectivité intergranulaire, la densification et la tenue mécanique. Özkurt et al. ont étudié $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Ag}_x\text{O}_y$ avec $x = 0,05, 0,1$ et $0,2$. Ils montrent que de faibles additions d'argent améliorent les propriétés physiques et magnétiques, avec la meilleure valeur de J_c pour $x = 0,05$, atteignant environ $3000 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 15 K [17].

Les travaux de Özçelik et al. sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,925}\text{Na}_{0,075}\text{Cu}_2\text{O}_y + x \text{ wt. \% Ag}$, avec $x = 0, 1, 3$ et $5 \text{ wt. \%}$, montrent que l'argent ne modifie pas fortement T_c , mais améliore la boucle d'hystérésis magnétique, la densité de courant critique et la résistance mécanique. La meilleure valeur de J_c est obtenue pour $3 \text{ wt. \% Ag}$, avec $2,1 \times 10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 10 K . L'argent remplit les vides intergranulaires, renforce les joints de grains et limite la propagation des fissures [16].

Pour les composites Bi-2223/Ag, dos Santos et al. ont étudié des teneurs de $0, 5, 10$ et $20 \text{ wt. \% Ag}$ avec différentes tailles de particules. L'ajout de $5 \text{ wt. \%}$ d'argent fin améliore toujours J_c par rapport à l'échantillon sans argent, mais un excès au-delà de $5 \text{ wt. \%}$ ne donne pas toujours les meilleures propriétés électriques, l'effet dépendant aussi de la granulométrie de l'argent. Najaf pour et al. ont également montré que $10 \text{ wt. \% AgNO}_3$ favorise la formation de la phase Bi-2223 et réduit la proportion de Bi-2212 [17,18].

Le rôle de l'argent pendant le frittage s'explique par sa compatibilité avec les oxydes supraconducteurs. L'argent favorise la formation d'interfaces plus conductrices, réduit la porosité et améliore le contact entre les grains. Sýkorová et al. indiquent que l'ajout d'argent augmente la fraction de phase Bi-2223, améliore J_c , diminue la porosité et renforce la connectivité des grains [19].

Ainsi, les teneurs retenues en argent couvrent une faible addition ($5 \text{ wt. \%}$), une addition intermédiaire ($10\text{--}15 \text{ wt. \%}$) et une forte addition ($20 \text{ wt. \%}$), permettant d'évaluer le seuil à partir duquel l'excès d'argent forme des inclusions métalliques et risque de fragiliser la continuité supraconductrice. Plusieurs études signalent déjà des améliorations à $3 \text{ wt. \%}$ ou avec de faibles additions stoechiométriques d'Ag [15,16,17].

II.3. Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe, nous présentons les méthodes mises en œuvre pour caractériser la structure, identifier les différentes phases formées et suivre l'évolution morphologique des microstructures. Les techniques appliquées sont les suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX) avec détermination des paramètres de maille.
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Mesure de la résistivité en fonction de la température, $\rho(T)$.

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallins. Elle repose sur l'interaction du rayonnement X avec les plans cristallins : lorsque cette interaction est cohérente, elle génère des interférences constructives qui permettent de caractériser la structure. Cette condition, connue sous le nom de loi de Bragg, a été formulée en 1912 par William Lawrence Bragg et s'exprime par la relation suivante :

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

où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayonnement, d la distance interréticulaire et θ l'angle de Bragg [20].

L'analyse des diagrammes de rayons X permet d'obtenir des informations détaillées sur la microstructure et la cristallographie des échantillons, notamment :

- La ou les phases cristallines présentes (position des pics) ;
- La taille des cristallites et le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur) ;
- Les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- L'orientation des cristallites (texturation).

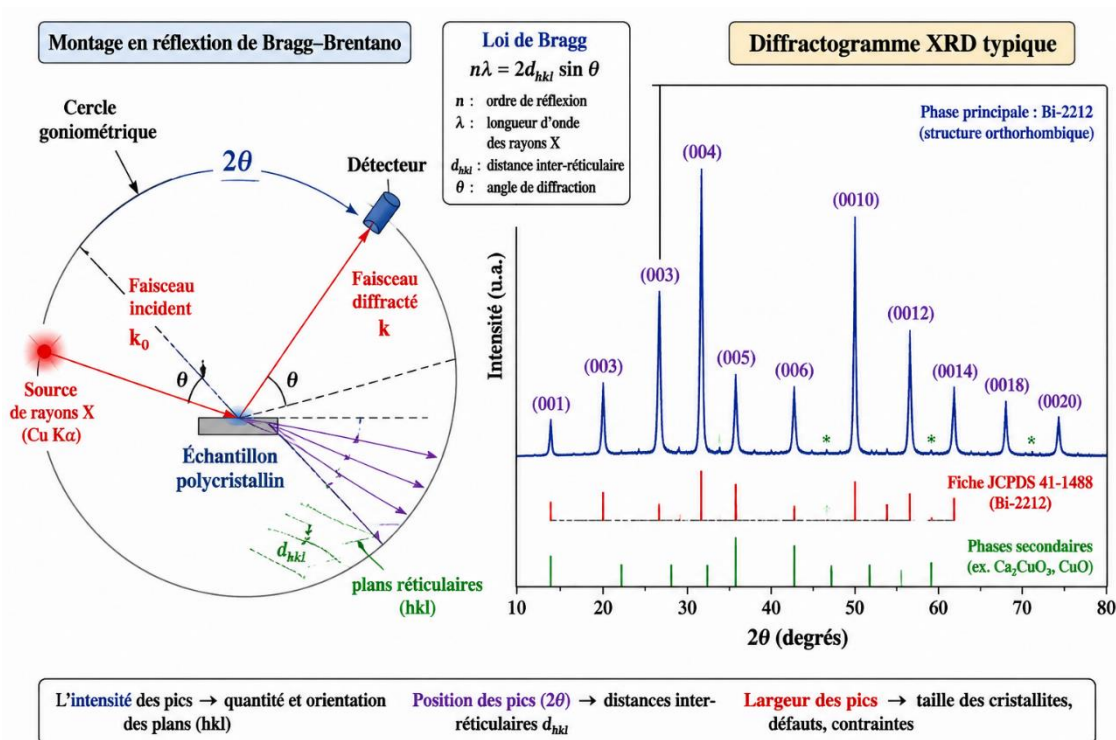


Figure 2.7 : Schéma de principe d'un diffractomètre.

Les diagrammes de DRX ont été enregistrés sur un diffractomètre de poudre Rigaku D/Max-3C à l'Université Abant İzzet Baysal de Bolu (Turquie), dans les conditions expérimentales suivantes :

- Support mono-échantillon.
- Domaine angulaire : 10° à 50° en 2θ.
- Comptage de 5 secondes par pas, avec un pas angulaire de 0,02°.
- Anticathode de Cu, longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.
- Potentiel d'accélération : 40 kV ; courant de l'anode : 30 mA.

II.3.1.1. Analyse des données issues de la diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) sont initialement enregistrés dans des fichiers de type RAW, utilisant un codage binaire spécifique. Chaque intensité mesurée est associée à une position angulaire précise, consignée dans le fichier RAW. Pour rendre ces données exploitables par la majorité des logiciels d'analyse, le logiciel Convex permet de convertir les fichiers RAW en fichiers DAT au format ASCII.

Le tracé et l'exploitation des diagrammes sont ensuite réalisés à l'aide de logiciels tels que WINPLOT ou Origin 18, qui permettent de représenter graphiquement les données provenant de fichiers DAT ou CPI issus des mesures DRX et d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des diffractogrammes.



Figure 2.8 : Diffractomètre Rigaku MultiFlex 2kW, université Abant İzzet Baysal - Bolu - Turquie.

Plusieurs logiciels permettent de réaliser l'affinement Rietveld, parmi lesquels FullProf Suite, GSAS-II, Topas et Jana 2006 [25]. L'affinement Rietveld est une méthode quantitative développée par Hugo Rietveld en 1969, qui permet d'extraire avec précision les paramètres structuraux à partir d'un diffractogramme de poudre. Cette technique ajuste un diffractogramme calculé au diffractogramme expérimental par la méthode des moindres carrés [21] et exploite l'intégralité des points du diffractogramme, offrant ainsi une sensibilité et une précision supérieures aux méthodes traditionnelles.

Après l'enregistrement des diagrammes DRX des échantillons, chaque pic est indexé, c'est-à-dire qu'on lui attribue les indices de Miller (h k l , m) correspondants aux plans cristallins, tout en affinant les paramètres de maille (a , b , c , α , β , γ) et le vecteur de modulation structurale. Dans notre travail, l'affinement a été réalisé à l'aide de Jana 2006, qui permet d'appliquer la méthode Rietveld avec précision sur nos données expérimentales.

Jana 2006 est un programme dédié à la résolution, au raffinement et à l'interprétation des structures cristallographiques[25]. Il permet d'obtenir des informations détaillées sur les paramètres de maille, la symétrie des matériaux (groupe spatial) et d'autres caractéristiques structurales. Le logiciel est compatible avec plusieurs formats d'entrée tels que Philips, Bruker, Rietveld ou Cpi, et il peut analyser des structures comportant jusqu'à trois vecteurs de modulation à partir de données de diffraction de poudres.

La résolution de la structure est effectuée à l'aide de l'algorithme intégré au logiciel. Jana 2006 offre également la possibilité de traiter des échantillons multiphasés, permettant ainsi une analyse complète des matériaux complexes [15].

Les paramètres affinés incluent les paramètres de maille, les positions atomiques, les facteurs de déplacement thermique, les taux d'occupation des sites et les paramètres de profil de pic. Bal et collaborateurs (2012) ont observé qu'un dopage au cérium augmente le paramètre a et diminue le paramètre c [14], tandis que Boudjadja et collaborateurs (2014) ont montré une réduction du volume de maille [15].

La qualité de l'affinement se mesure à l'aide de plusieurs critères : un résiduel pondéré R_{wp} inférieur à 10–15 % indique un affinement acceptable, et des valeurs inférieures à 8 % correspondent à une qualité très élevée. Un paramètre χ^2 inférieur à 2–3 confirme que l'affinement a atteint les limites imposées par les erreurs statistiques. Avec un affinement de haute qualité, la précision sur les paramètres de maille peut atteindre $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Pour réaliser l'analyse microstructurale, nous avons employé un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM-6390LV, équipé d'un filament de tungstène (figure 3.8). Cet appareil est associé à un système complet de microanalyse par dispersion en énergie des rayons X (EDX, Energy Dispersive X-Rays). La tension d'accélération appliquée est généralement de 20 kV.

a. Principe de fonctionnement

L'image MEB est obtenue en balayant la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Le détecteur capture de manière synchronisée le signal induit par le faisceau, permettant de reconstituer une image représentant la cartographie de l'intensité du signal.

Le microscope comporte une source d'électrons focalisée à l'aide de lentilles condenseurs sur un diaphragme. Sous l'impact du faisceau, plusieurs phénomènes peuvent être observés :

- Rétrodiffusion des électrons incidents avec perte d'énergie ;
- Émission de rayons X ;
- Émission de photons UV-visible ;
- Écoulement d'un courant électrique vers la masse.



Figure. 2.9 : Microscope Electronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6390LV

b. Images en électrons secondaires (SE)

Les électrons secondaires proviennent des couches électroniques supérieures des atomes de surface arrachés par le faisceau incident et possèdent une faible énergie. Leur détection permet de reconstituer une image topographique de l'échantillon, où les zones émettant davantage d'électrons apparaissent plus lumineuses. La résolution est meilleure pour les éléments de numéro atomique élevé [26].

c. Images en électrons rétrodiffusés (BSE)

Les électrons rétrodiffusés sont issus du faisceau incident après plusieurs collisions avec les atomes de l'échantillon. Le contraste de l'image dépend du numéro atomique des éléments présents : les éléments lourds apparaissent clairs tandis que les éléments légers apparaissent sombres, permettant ainsi une cartographie du numéro atomique. Ce mode nécessite une surface plane afin de minimiser les effets de relief [26].

d. Analyse qualitative par EDX

La microanalyse par dispersion en énergie des rayons X (EDX) est utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon ou d'une zone spécifique. Lorsque le faisceau d'électrons frappe l'échantillon dans le MEB, certains électrons des couches profondes (souvent la couche K) sont éjectés. Leur remplacement par des électrons de couches moins profondes (couche L) entraîne l'émission de rayons X caractéristiques de chaque élément. L'analyse de ces rayons X permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. L'EDX est particulièrement adapté à l'analyse des :

- métaux et alliages ;
- céramiques ;
- minéraux.

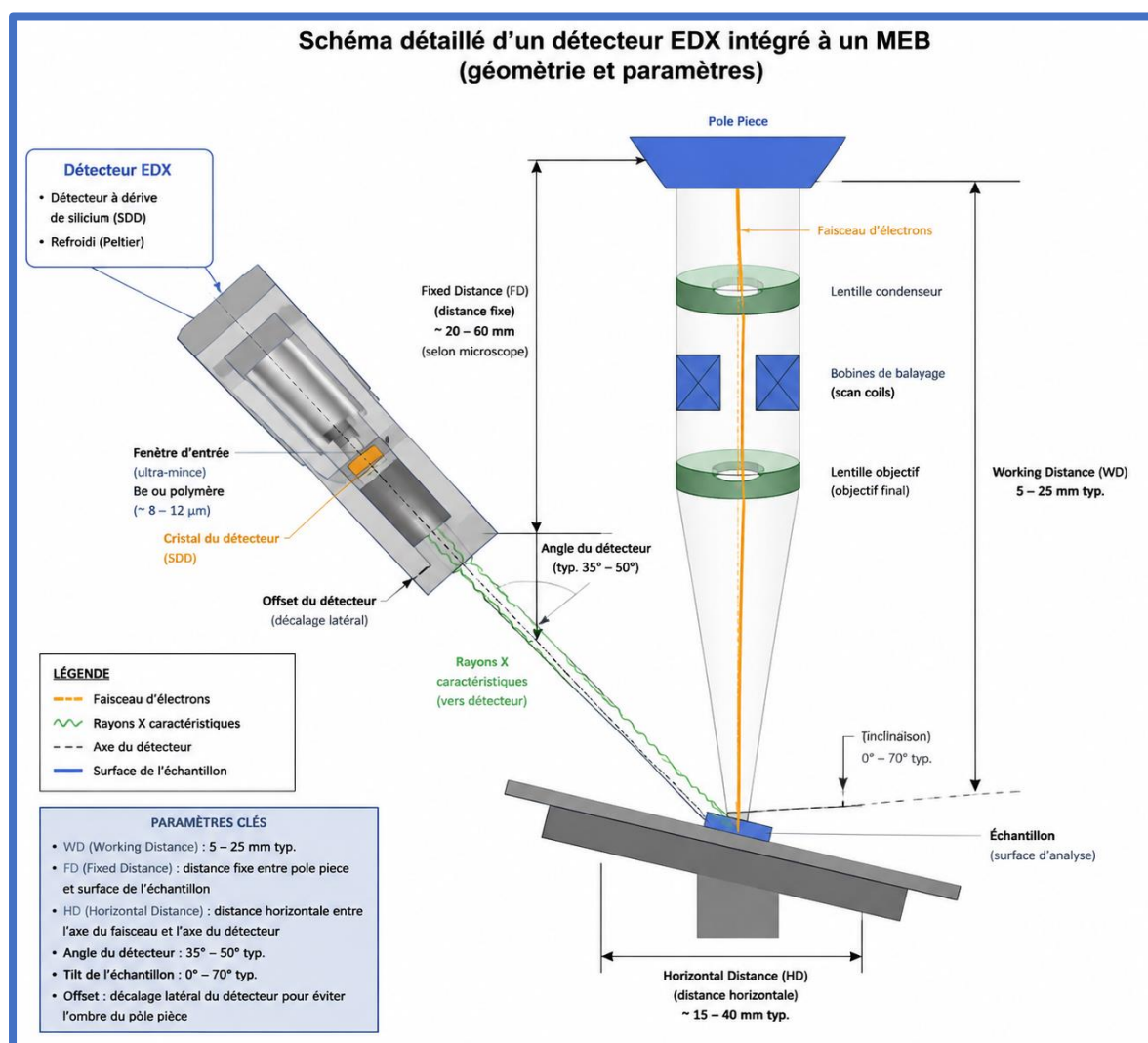


Figure 2.10 : Schéma d'un détecteur EDX intégré à MEB

Dans les échantillons contenant de l'argent, celui-ci apparaît comme des zones très brillantes en mode électrons rétrodiffusés en raison de son numéro atomique élevé ($Z = 47$). L'argent se localise aux joints de grains sous forme de particules ou de films minces, confirmant qu'il ne s'incorpore pas dans la structure mais remplit les espaces intergranulaires.

La spectroscopie EDX couplée au microscope permet une analyse chimique semi-quantitative avec une résolution de l'ordre du micromètre cube. Cette technique s'avère utile pour vérifier la composition moyenne, détecter les inhomogénéités, confirmer l'incorporation du cérium, cartographier la distribution de l'argent, et identifier les phases secondaires par leur composition distincte. Bal et collaborateurs ont utilisé l'EDX pour confirmer que les éléments constitutifs se distribuent de manière homogène et que le cérium entre effectivement dans la structure [14].

II.3.3. Mesure de résistivité $\rho(T)$

Les mesures de résistivité électrique en courant continu (DC) à basse température ont été effectuées à l'aide de l'appareil CS2/9, fabriqué par Oxford Edwards (figure 2.9).



Figure 2.11 : Le système OXFORD, Edwards Model CS2/9 cryogenic.

Cet appareil permet d'obtenir la courbe de résistivité en fonction de la température, $R(T)$, utilisée pour déterminer les températures critiques $T_{c,onset}$, $T_{c,offset}$, $T_{c,mid}$ ainsi que la largeur de la transition. Cette dernière renseigne sur l'homogénéité du matériau et sur la qualité des jonctions entre grains supraconducteurs.

Les mesures de résistivité en courant continu (DC) ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons selon la méthode à quatre points (figure 2.10). Deux contacts de tension et deux contacts de courant ont été réalisés par dépôt de pistes d'argent sur les échantillons, avec une résistance de contact de l'ordre de $0,1 \Omega$ ou moins. Le courant appliqué est adapté à la résistivité de chaque échantillon à température ambiante, variant de quelques milliampères à plusieurs centaines d'ampères.

Pour nos mesures, un courant continu de 5 mA a été utilisé, avec une température variant de 25 K à 300 K, dans un cryostat refroidi par un circuit fermé d'hélium gazeux (figure 2.9). L'acquisition des données et le contrôle de la température ont été assurés par un micro-ordinateur.

Pour améliorer le refroidissement des échantillons et l'efficacité du chauffage, des plaques de cuivre ont été utilisées comme support. La **température de transition** est définie comme la température à laquelle le matériau atteint l'état supraconducteur, c'est-à-dire lorsqu'aucune résistance électrique n'est détectable.

La résistivité ρ de l'échantillon est déterminée à partir de la loi d'Ohm selon l'expression suivante :

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

ou L représente la distance entre les points de contact utilisés pour mesurer la tension, et A la section transversale de l'échantillon. Cette relation permet de convertir la résistance mesurée en une valeur de résistivité indépendante de la géométrie de l'échantillon.

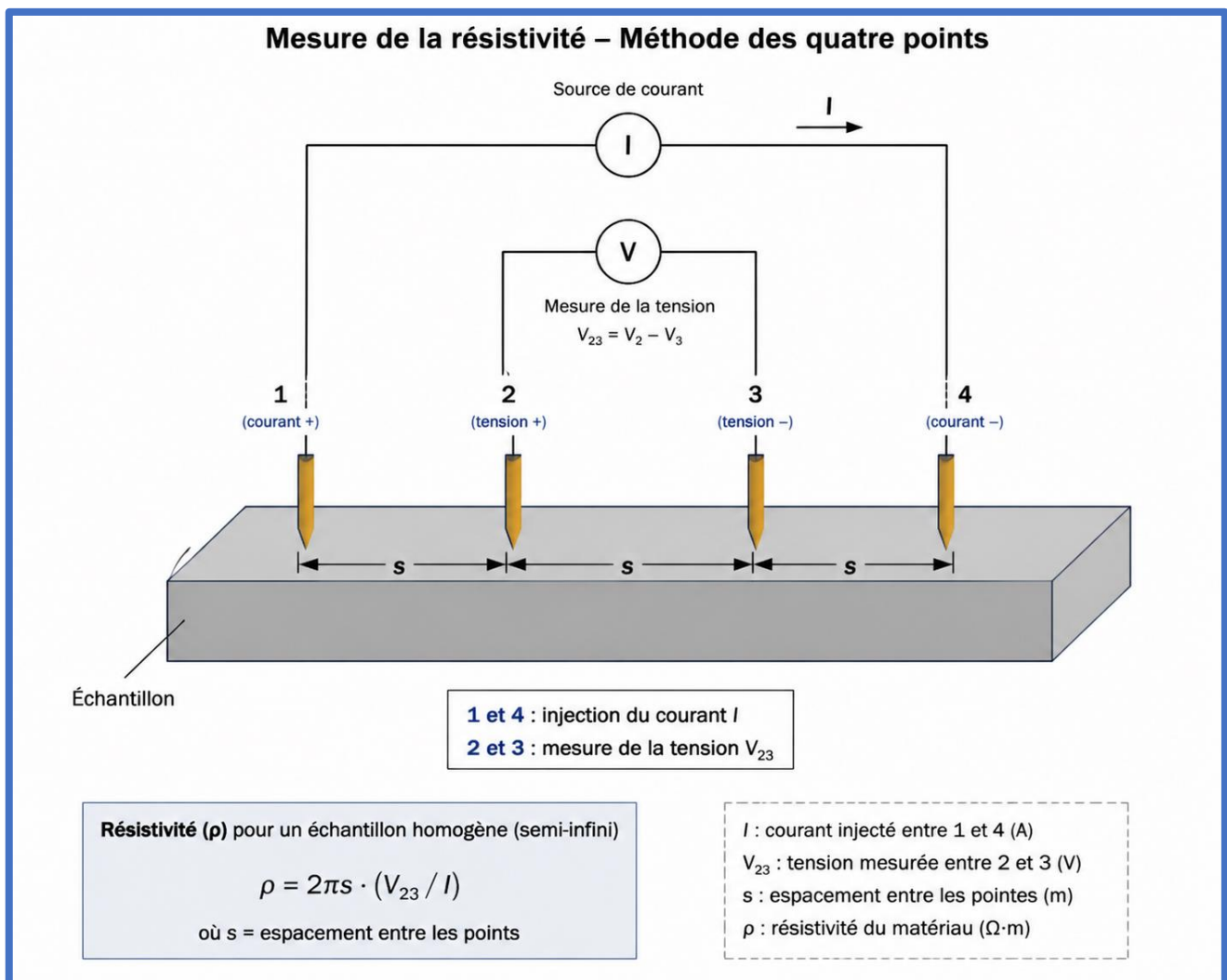


Figure 2.12 : Méthode des quatre points : les points 1 et 4 amènent le courant, les points 2 et 3 mesurent la tension.

Conclusion

Ce chapitre a présenté de manière exhaustive les méthodes expérimentales pour la synthèse et la caractérisation des cuprates Bi-2212. L'analyse de la littérature révèle que le dopage au cérium a été étudié par Bal et collaborateurs (2012), qui ont documenté une dégradation systématique des propriétés supraconductrices [14], tandis que Boudjadja et collaborateurs (2014) ont identifié, dans une étude menée en Algérie, des concentrations optimales faibles permettant de minimiser cette dégradation [26]. L'addition d'argent, largement étudiée par de nombreux groupes, améliore de manière reproductible la densification et la connectivité intergranulaire [2,13].

La méthode à l'état solide, bien que confrontée à des défis tels que la volatilité du bismuth, la difficulté d'obtenir une phase pure et la sensibilité au contenu en oxygène, demeure l'approche la plus accessible et la plus largement utilisée. L'analyse comparative des succès et échecs documentés a révélé l'importance d'un contrôle rigoureux à chaque étape du processus.

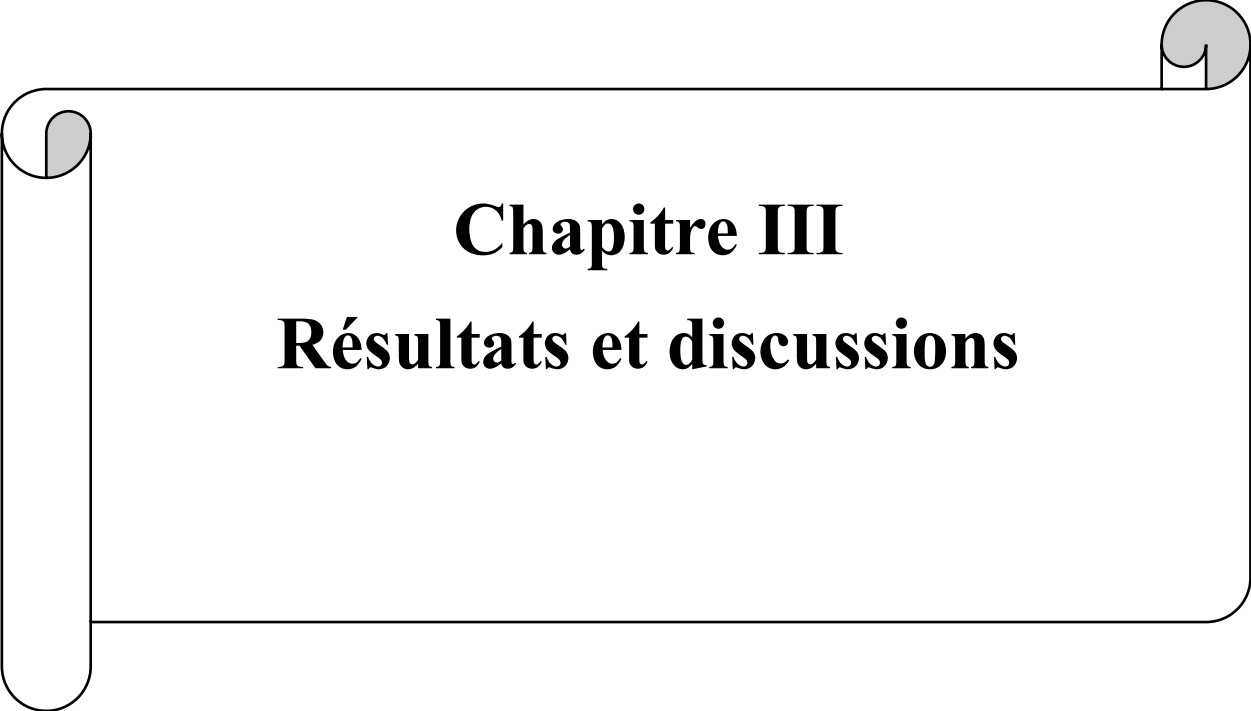
Les techniques complémentaires (diffraction des rayons X avec affinement Rietveld, microscopie électronique avec analyse EDX, mesures de résistivité) permettent une caractérisation complète, établissant des corrélations entre synthèse, structure, microstructure et propriétés supraconductrices. L'approche systématique présentée, combinant l'étude séparée des effets du cérium et de l'argent ainsi que leur co-dopage, permettra de déterminer si des effets synergiques peuvent compenser les dégradations induites par le cérium.

Le chapitre suivant présentera les résultats expérimentaux obtenus lors de l'application de ces protocoles, ainsi que leur discussion et interprétation physique.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Abdelhaleem, M.O. Alziyadi, A. Alruwaili, et al., «BSCCO high Tc-superconductor materials: strategies toward critical current density enhancement and future opportunities,» *Appl. Phys. A*, vol. 131, article 32, 2025.
- [2] M.E. Aytekin, «Change in Physical, Electrical and Magnetic Properties of Bi-2212 Superconducting Materials Co-Substituted with Nano-Sized Zinc and Sodium,» *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 25, pp. 779-791, 2024.
- [3] K. Habanjar, A. Younes, W. Labban, et al., «Property alteration of (Bi,Pb)-2212 superconductors added with graphene oxide nanoparticles,» *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 34, article 2275, 2023.
- [4] A.T. Pham, N.K. Man, D.H. Tran, et al., «Effect of FePd nanoparticle addition on the superconductivity of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ compounds,» *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 9, pp. 16425-16434, 2024.
- [5] B. Camarota, C.J. van der Beek, M. Konczykowski, et al., «Role of oxygen content on dimensionality and pinning of epitaxial BSCCO-2212,» *Il Nuovo Cimento D*, vol. 16, pp. 1947-1951, 1994.
- [6] Y.-R. Zhang, S.-M. Wang, J.-H. Zhao, et al., «Synthesis of 2223-phase BSCCO based on liquid-phase method and its magnetic properties,» *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 36, no. 2, pp. 493-501, 2023.
- [7] M. Mimouni, M.S. Mahboub, N. Mahamdioua, et al., «Structural and magneto-electrical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ high Tc superconductor prepared by Pechini method,» *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 33, pp. 3321-3331, 2020.
- [8] M. Kikuchi, N. Ayai, T. Ishida, et al., «Development of new types of DI-BSCCO wire,» *SEI Tech. Rev.*, vol. 66, pp. 73-80, 2008.
- [9] S. Kobayashi, S. Wada, «The formation and stability of superconducting phases in Bi-Sr-Ca-Cu-O system,» *Proc. 2nd Int. Symp. Superconductivity*, Tsukuba, 1990, pp. 275-280.
- [10] H. Yumura, Y. Ashibe, H. Itoh, et al., «Phase II of the Albany HTS cable project,» *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 19, pp. 1698-1701, 2009.
- [11] I.A. Parinov, «Modeling of BSCCO Systems and Composites,» in *Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors*, Springer, 2012, ch. 7.
- [12] M. Saghafi, G. Shams, Z. Soltani, «Paraconductivity in $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ superconductors doped with Sm_2O_3 nanoparticles,» *Physica B*, vol. 678, article 415754, 2024.
- [13] M.Q. AlHabeeb, A.M. Abduljalil, M.S. Khatab, «Effect of adding Ag nanoparticles onto magnetic and structural properties of BSCCO superconducting compound,» *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1829, article 012024, 2021.
- [14] S. Bal, M. Dogruer, G. Yildirim, A. Varilci, C. Terzioğlu, Y. Zalaoglu, «Role of Cerium Addition on Structural and Superconducting Properties of Bi-2212 System,» *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 25, pp. 847-856, 2012.

- [15] Y. Boudjadja, A. Amira, A. Saouadel, A. Varilci, S.P. Altintas, C. Terzioglu, «Structural and electrical properties of cerium doped Bi(Pb)-2212 phases,» *Physica B: Condensed Matter*, pp. 130-135, 2014.
- [16] B. Özçelik, C. Kaya, H. Gündoğmuş, A. Sotelo, M.A. Madre, «Effect of Ce Substitution on the Magnetoresistivity and Flux Pinning Energy of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Superconductors,» *Journal of Low Temperature Physics*, 2014.
- [17] B. Özkurt, M.A. Madre, A. Sotelo, J.C. Diez, «Effect of metallic Ag on the properties of Bi-2212 ceramic superconductors,» *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 24, pp. 3344-3351, 2013.
- [18] B. Özçelik, O. Nane, A. Sotelo, H. Amaveda, M.A. Madre, «Effect of Na substitution and Ag addition on the superconducting properties of Bi-2212 textured materials,» *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017.
- [19] D.I. dos Santos, L.A.G. Zanata, M.J. Saeki, C.C. Nunes, «The Changes on Microstructure and Electrical Properties of Bi:2223/Ag Composite as a Function of the Granulation and the Content of the Added Silver Powder,» *Materials Science Forum*, vol. 498-499, pp. 388-393, 2005.
- [20] H. Najafpour, S.H.R. Shojaei, S.M. Shojaei, «The Effect of AgNO_3 Addition on the Formation and Superconducting Properties of the Bi2223 Phase,» *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 23, pp. 487-491, 2010.
- [21] D. Sýkorová, O. Smrčková, P. Vašek, «Properties of Ag Doped Bi-Superconductors Prepared by Solid State and Sol-Gel Methods,» *Advances in Science and Technology*, vol. 47, pp. 104-107, 2006.
- [22] W.L. Bragg, «The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal,» *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 17, pp. 43-57, 1913.
- [23] H.M. Rietveld, «A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,» *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [24] J. Rodriguez-Carvajal, «Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,» *Physica B*, vol. 192, pp. 55-69, 1993.
- [25] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006, the crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [26] S. De Almeida-Didry, Thèse de doctorat, Université François Rabelais de Tours, 2010.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the chapter title.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}+\text{yAg}$. Nos échantillons ont été élaborés par la réaction à l'état solide décrite au chapitre précédent. Le dopage par le cérium et l'addition de l'argent à faibles concentrations a été réalisé sur le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}+\text{yAg}$ et ($x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.1), définis dans le chapitre précédent. Nous présentons ces résultats successivement pour chacune des trois techniques de caractérisation employées : diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (MEB-EDS), et les mesures de résistivité électrique en fonction de la température.

III.1. Etude des propriétés structurales

III.1.1. Diffraction des rayons X

Les affinements structuraux et les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du logiciel Jana2006, en adoptant le groupe d'espace orthorhombique Bbmb. La figure 3.1 présente les diffractogrammes enregistrés pour l'ensemble des cinq échantillons dans le domaine angulaire $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$.

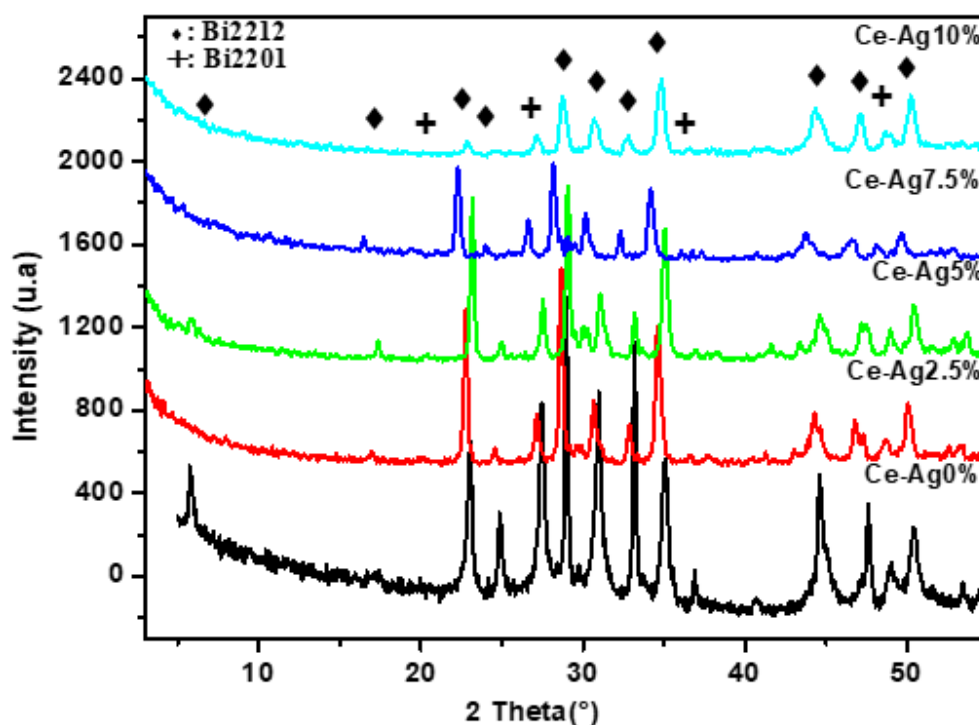


Figure 3.1 : Diffractogrammes DRX des échantillons Ce-Ag 0 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % et 10 %.
($\square$: phase Bi-2212 ; + : phase secondaire Bi-2201).

En examinant les diffractogrammes, nous constatons que l'ensemble des pics de diffraction majeurs appartient à la phase Bi-2212, ce qui confirme que cette phase est dominante dans toutes les compositions. Nous avons identifié un nombre limité de pics supplémentaires de faible intensité,

repérés par le symbole (+), et nous les avons attribués à la phase secondaire Bi-2201, dont la présence en faible proportion est courante dans les céramiques BSCCO élaborées par voie solide. Aucun pic attribuable à des oxydes de cérium ou à de l'argent métallique n'a été détecté dans nos diffractogrammes, ce qui indique que les deux dopants ont été distribués au sein de la matrice Bi-2212 sans former de composés cristallins séparés.

Nous observons également que la famille de réflexions (00l), caractéristique de la structure lamellaire du Bi-2212, reste la plus intense et la mieux définie dans l'ensemble de notre série. Un léger élargissement de certaines réflexions avec l'augmentation du taux de co-dopage plus élevés (7,5 % et 10 %), est perceptible, ce qui traduit l'introduction progressive d'un désordre structural local associé à la substitution partielle des sites calcium par le cérium.

III.1.2. Évolution des paramètres de maille

Les paramètres de maille a , b , c et le volume de maille V extraits des affinements de Rietveld sont regroupés dans le tableau 3.1, avec les indices de fiabilité R_p , R_{wp} et le critère de qualité d'ajustement GOF.

Tableau 3.1 : Paramètres de maille a , b , c , volume V , facteurs de tolérance R_p et R_{wp} , et qualité d'ajustement GOF pour l'ensemble des échantillons, calculés par Jana2006 (groupe d'espace Bbmb).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$(R_p, R_{wp})\%$	GOF
Ce-Ag 00	5.381	5.425	30.982	904.4	(8.18,16.13)	2.49
Ce-Ag 025	5.383	5.471	30.985	912.4	(9.47,14.12)	1.43
Ce-Ag 005	5.395	5.479	30.959	915.1	(9.45,14.52)	1.50
Ce-Ag 075	5.399	5.489	30.932	916.6	(9.57,13.24)	1.36
Ce-Ag 010	5.391	5.493	30.892	914.7	(9.44,14.32)	1.48

Les indicateurs de qualité des raffinements Rietveld pour l'ensemble de la série sont satisfaisants. Les valeurs de R_{wp} varient de 13,24 % à 16,13 %, et le facteur de qualité GOF se situe entre 1,36 et 2,49, confirmant que les modèles structuraux sont bien ajustés aux données expérimentales. La valeur plus élevée du GOF pour l'échantillon non dopé (2,49) reflète la complexité intrinsèque de la structure Bi-2212 pure, qui rend le raffinement légèrement plus sensible aux variations structurales.

En analysant les paramètres du plan ab , on observe une augmentation progressive de a et b depuis l'échantillon pur ($a = 5,381$ Å, $b = 5,425$ Å) jusqu'à l'échantillon Ce-Ag 075 ($a = 5,399$ Å, $b = 5,489$ Å), suivie d'un léger recul à 10 % (Ce-Ag 010). Cette expansion dans le plan ab s'explique par la substitution partielle de Ca^{2+} (rayon ionique $\approx 1,00$ Å) par Ce^{3+} ($\approx 1,07$ Å), générant une contrainte de traction dans le plan ab . L'ajout d'Ag accentue légèrement cette tendance, probablement en raison de

son incorporation dans le réseau et de l'effet de dopage électronique, qui modifie subtilement la distribution de charges et la cohésion cristalline.

Le paramètre c diminue de manière quasi monotone, passant de 30,982 Å pour l'échantillon pur à 30,892 Å pour Ce-Ag 010. Cette contraction le long de l'axe c reflète l'adaptation des liaisons Cu–O dans les plans actifs aux changements de densité électronique induits par le Ce^{3+} et l'Ag.

Le volume de la maille V augmente globalement de 904,4 Å³ (échantillon pur) à un maximum de 916,6 Å³ pour Ce-Ag 075, avant de redescendre légèrement à 914,7 Å³ pour Ce-Ag 010. Cette évolution non monotone résulte de la compétition entre l'expansion dans le plan ab et la contraction selon l'axe c . L'ensemble de ces variations confirme que le Ce et l'Ag s'incorporent dans la structure Bi-2212, produisant des modifications cristallographiques cohérentes et physiquement significatives.

III.2. Étude microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photographies au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons sont présentées sur la figure 3. 2. L'échantillon pur a été examiné à un grossissement de $\times 3\,000$ (barre d'échelle : 5 μm), tandis que les échantillons co-dopés ont tous été imagés à $\times 7\,000$ (barre d'échelle : 2 μm), ce qui permet une comparaison directe de la morphologie des grains et de la porosité au sein de la série. Une analyse chimique par EDS a été réalisée simultanément sur chaque échantillon à 20 kV, avec un angle de détection de 35° et un temps d'acquisition de 50 secondes.

III.2.1. Morphologie des grains et évolution microstructurale

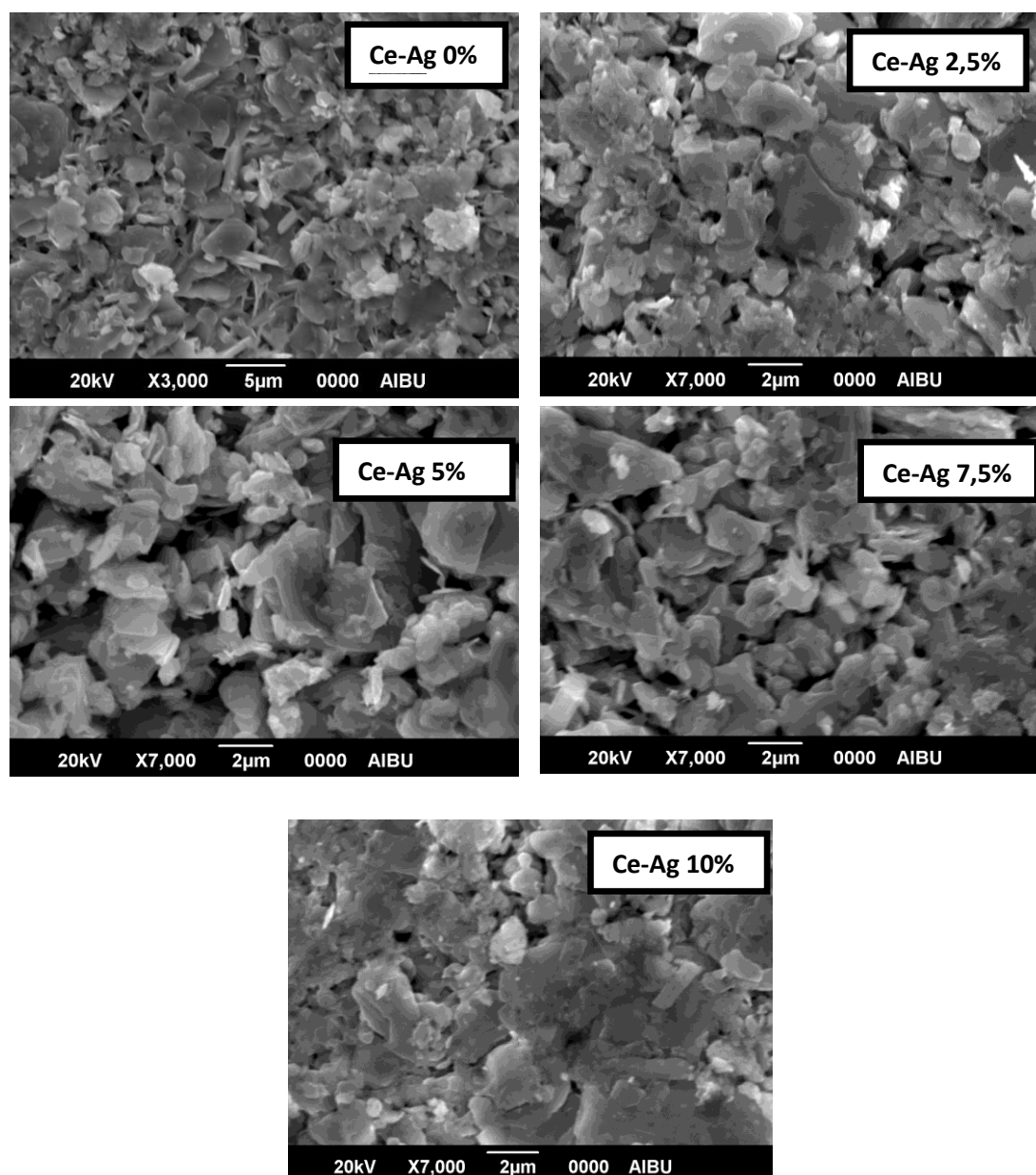


Figure 3.2 : Micrographies MEB des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ ($x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.1)

Les micrographies MEB montrent l'évolution de la microstructure des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ selon le taux de dopage.

Pour l'échantillon de référence non dopé 0 % (Ce, Ag) , la phase Bi-2212 présente des grains lamellaires aplatis, distribués de manière aléatoire, avec une porosité intergranulaire résiduelle et des tailles de grains hétérogènes. À 2,5 % (Ce, Ag), les grains deviennent légèrement arrondis (0,5–1,5 μm), avec une densité de contact intergranulaire modérée. L'effet de l'Ag se manifeste partiellement et la microstructure reste proche de celle de l'échantillon pur.

L'échantillon à 5 % (Ce, Ag) montre une microstructure optimisée, avec des grains lamellaires de 1–3 μm et des contacts intergranulaires continus. Cette amélioration résulte de la diffusion atomique favorisée par l'Ag et de la réduction des pores, augmentant densité et connectivité. À 7,5 % (Ce, Ag), les grains sont plus hétérogènes (0,5–2 μm), avec une porosité accrue et des structures allongées pouvant correspondre à des plaquettes orientées selon l'axe c ou à des grains de phase secondaire Bi-2201. À 10 % (Ce, Ag), les grains sont majoritairement fins ($< 1 \mu\text{m}$) et la porosité intergranulaire plus importante, indiquant que l'effet bénéfique de l'Ag est contrebalancé par les perturbations induites par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Chen et al. [6], qui montrent que l'Ag favorise la densité et l'orientation des grains Bi-2212, améliorant la connectivité et réduisant la porosité dans le volume préparés par fusion partielle sous champ magnétique. Les échantillons préparés avec Ag dans ces études présentent une microstructure plus orientée et plus dense que ceux sans Ag, ce qui correspond à l'amélioration observée dans nos échantillons à 5 % Ag.

De même, Boussof et al.[7] rapportent que l'incorporation de 5 % Ag ou Ag + Mg réduit la fraction de phases secondaires et accroît la cristallinité, avec un effet positif sur la température critique T_c et la fraction superconductrice apparente. L'évolution non monotone de la microstructure observée à plus fortes concentrations de Ce/Ag dans nos échantillons (7,5–10 %) est également en accord avec ces études, où des concentrations plus élevées peuvent entraîner une microstructure moins homogène et une augmentation de la porosité.

Ainsi, l'effet de l'Ag sur la densification et la connectivité intergranulaire est confirmé par la littérature, et nos résultats montrent que cet effet est maximal à environ 5 % Ag, tandis que les perturbations structurales induites par le Ce deviennent dominantes à concentrations plus élevées, entraînant une dégradation relative de la microstructure.

III.2.2. Analyse EDX

Des analyses EDX ont été effectuées sur tous les échantillons afin de confirmer la présence et la distribution des éléments constitutifs. Les spectres montrent clairement les raies caractéristiques du Bi, Sr, Ca, Cu et O, confirmant la formation de la phase Bi-2212 dans toutes les compositions. Pour l'échantillon non dopé (0 % (Ce, Ag)), aucun signal de cérium ni d'argent n'est détecté, comme attendu.

Dans les échantillons co-dopés, le cérium et l'argent sont identifiés. Les teneurs mesurées en Ce augmentent progressivement avec la concentration nominale, allant de 1,463 % en masse à 2,5 % jusqu'à 2,652 % en masse à 10 %, confirmant son incorporation effective dans le réseau cristallin Bi-2212 et en accord avec les variations des paramètres de maille observées par DRX. Les teneurs en Ag sont plus faibles (0,052–0,241 % en masse) et présentent une certaine variabilité selon la zone analysée, reflétant la localisation préférentielle de l'argent aux joints de grains sous forme de films ou de particules, contrairement au Ce qui s'incorpore directement dans la structure. Les proportions relatives des éléments majeurs (Bi, Sr, Ca, Cu) restent proches de la stœchiométrie nominale, attestant d'une homogénéité chimique satisfaisante à l'échelle micrométrique. Ces résultats confirment que le

Ce est intégré dans la maille cristalline tandis que l'Ag influence principalement la microstructure intergranulaire, ce qui est cohérent avec les observations SEM et la connectivité des grains.

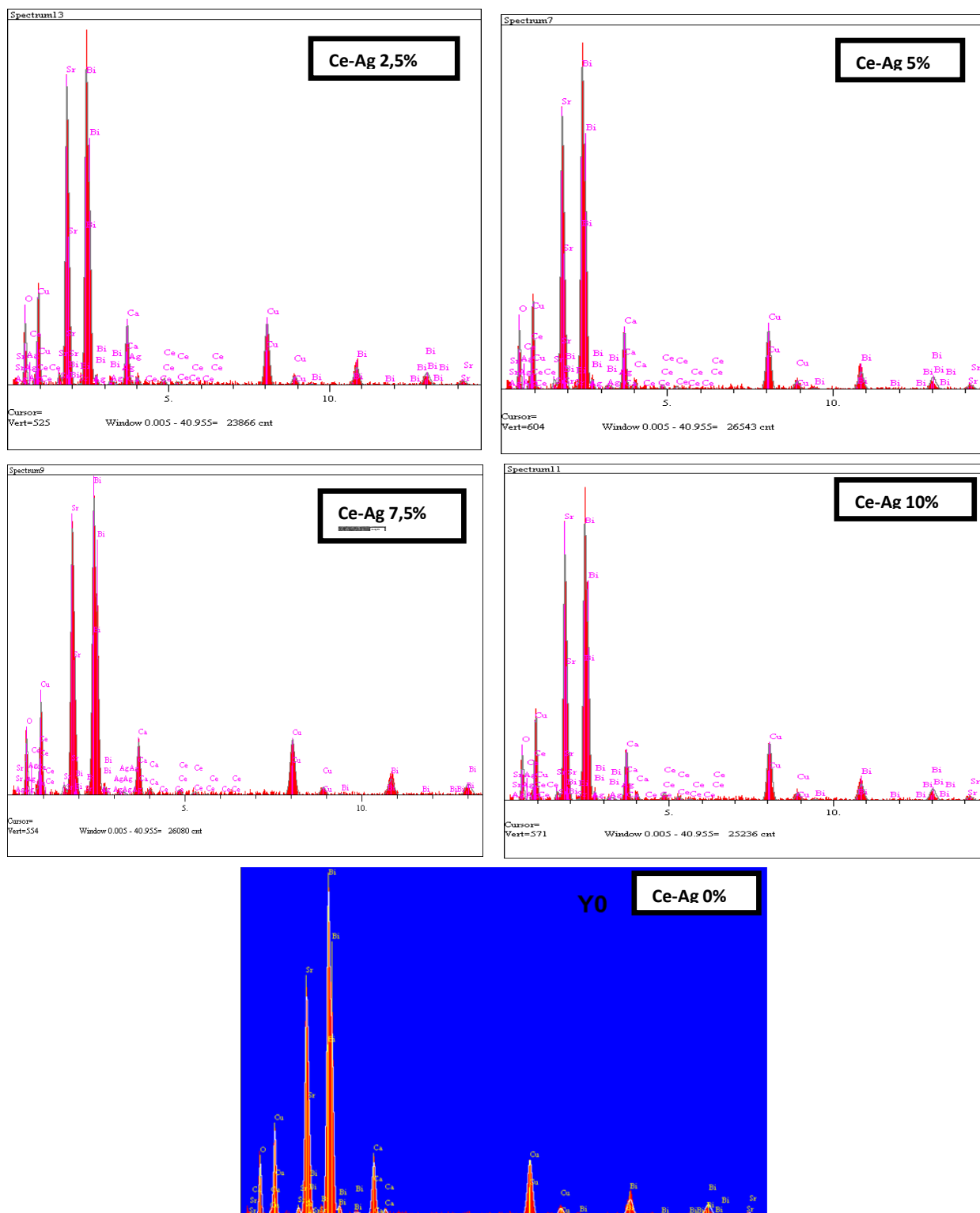


Figure 3.3 : Spectres EDX des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ ($x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.1)

III.3. Propriétés électriques

La résistivité électrique en fonction de la température a été mesurée pour tous les échantillons par la méthode standard à quatre pointes en courant continu, dans un domaine de température s'étendant de 10 K à 150 K environ (figure 3.4).

III.3.1. Comportement à l'état normal et transition supraconductrice

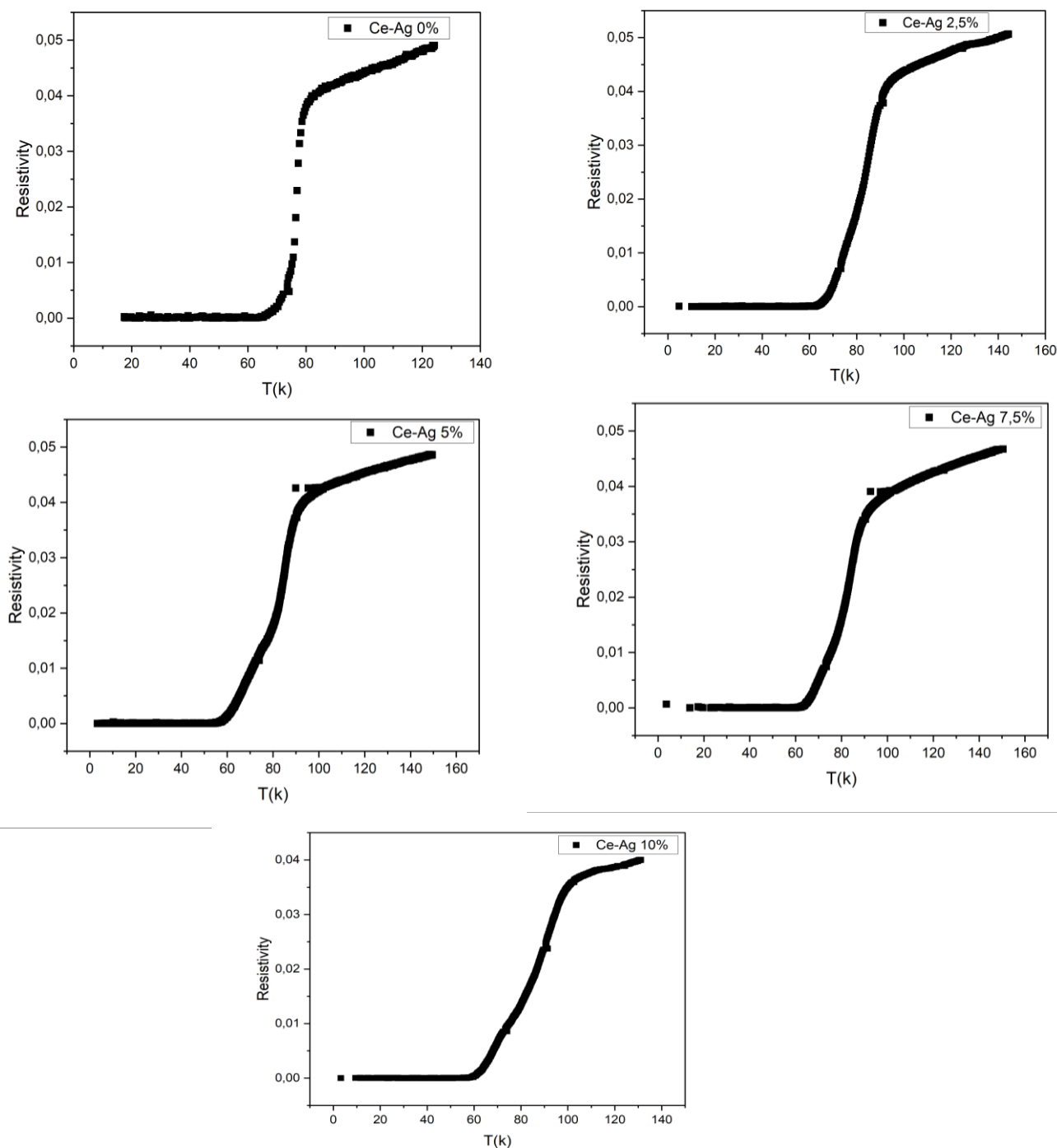


Figure 3.4 : Courbes $\rho(T)$ des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + y\text{Ag}$ ($x, y = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.1)

Pour les échantillons co-dopés au cérium et à l'argent présente le comportement typique des cuprates supraconducteurs à haute température critique : une diminution progressive de la résistivité à mesure que la température décroît dans l'état normal, suivie d'une transition vers un état de résistance nulle.

Pour l'échantillon de référence non dopé (Ce-Ag 0 %), $T_c(\text{onset})$ est de 84,9 K, $T_c(\text{zéro})$ de 68,9 K, donnant une largeur de transition ΔT_c de 16 K et une résistivité maximale normalisée ρ_{max} de 0,044 u.a. L'ajout d'argent augmente progressivement $T_c(\text{onset})$ jusqu'à 99 K pour Ce-Ag 10 %, traduisant un gain macroscopique de conduction permis par la percolation facilitée aux joints de grains.

En revanche, $T_c(\text{zéro})$ diminue avec le dopage, passant de 68,9 K à 60,1 K, ce qui reflète l'effet de la substitution $\text{Ce}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ sur le taux de dopage en trous p dans les plans CuO_2 , déplaçant le système vers la région sous-dopée et réduisant la T_c intrinsèque des grains. La largeur de transition ΔT_c s'élargit également avec le dopage, passant de 16 K à 38,9 K pour Ce-Ag 10 %, traduisant une homogénéité décroissante et une dispersion croissante de T_c locale dans le matériau.

La résistivité à l'état normal diminue de 0,044 à 0,040 u.a., indiquant l'amélioration de la conduction intergranulaire induite par l'argent, qui forme des ponts conducteurs aux interfaces et réduit la résistance des jonctions faibles. Les images MEB confirment cette interprétation : malgré l'augmentation de la taille des grains, leur orientation reste aléatoire, générant des liens faibles responsables de l'élargissement de la transition, tandis que l'argent régularise la percolation supraconductrice et supprime les discontinuités visibles dans la courbe de l'échantillon pur.

Le résultat macroscopique est un matériau où les propriétés supraconductrices à l'échelle du grain sont modérément dégradées par le cérium, tandis que le transport intergranulaire est substantiellement amélioré par l'argent, le bilan net étant une hausse de $T_c(\text{onset})$. L'extension de la fenêtre de dopage favorable à haute $T_c(\text{onset})$ est notable, permettant de conserver une transition bien définie même à 10 % de co-dopage.

La contraction progressive de l'axe c de 30,982 Å à 30,892 Å corrèle avec la diminution de $T_c(\text{zéro})$ de 68,9 K à 60,1 K, reflétant la réduction du taux de dopage en trous dans les plans CuO_2 . Les variations des paramètres a et b expliquent l'élargissement de ΔT_c . La morphologie des grains, évaluée par MEB, influence également la largeur de transition : l'échantillon à 5 % montre la meilleure connectivité et une transition plus nette, tandis que les échantillons à 7,5 et 10 % présentent une ΔT_c plus large en raison d'une homogénéité microstructurale plus faible.

La distribution inhomogène de l'argent aux joints de grains, confirmée par EDS, explique l'augmentation monotone de $T_c(\text{onset})$ avec le dopage. Même de faibles quantités d'argent à un joint suffisent à améliorer la conduction intergranulaire et à élever la température à laquelle la percolation supraconductrice devient macroscopiquement effective.

Tableau 3.2 : Paramètres supraconducteurs extraits des courbes $\rho(T)$ pour les cinq échantillons.

Échantillon	Tc(onset) (K)	Tc(zéro) (K)	ΔT_c (K)	ρ_{max} (u.a.)
Ce-Ag 0 %	84.9	68.9	16	0,044
Ce-Ag 2,5 %	89	68	21	0,051
Ce-Ag 5 %	91.5	58.5	33	0,049
Ce-Ag 7,5 %	92.7	62.97	29.7	0,047
Ce-Ag 10 %	99	60.1	38.9	0,040

III.4. Discussion

III.4.1. Comparaison avec la littérature

L'augmentation de Tc(onset) observée dans cette étude contraste fortement avec les résultats rapportés pour un dopage au cérium seul. Bal et collaborateurs [1] ont montré que Tc(zéro) chute de 79,7 K à 44,6 K lorsque la teneur en cérium passe de zéro à $x = 0,1$ dans le Bi-2212. Dans notre travail, l'addition d'argent aux mêmes concentrations en cérium conduit à une Tc(onset) de 99 K pour Ce-Ag 10 %, valeur nettement supérieure à celle de l'échantillon non dopé (84,9 K). Cette observation confirme que l'argent ne se contente pas de limiter les effets du cérium, mais améliore activement la température de transition macroscopique.

Les travaux de Boudjadja et collaborateurs [2] sur le Bi-2212 dopé au cérium avaient identifié une fenêtre de faibles concentrations en cérium ($x = 0,025$ à $0,075$) dans laquelle les propriétés pouvaient être partiellement préservées. Nos résultats suggèrent que l'addition d'argent étend cette fenêtre favorable à des concentrations plus élevées, puisque même notre composition à 10 % conserve une transition supraconductrice bien définie.

III.4.2. Effet synergique du Bi-2212 co-dopé au cérium et à l'argent

L'analyse des résultats montre que le cérium agit principalement à l'échelle atomique, en substituant Ca^{2+} par Ce^{3+} , ce qui contracte l'axe c, élargit légèrement le plan ab et réduit le taux de dopage en trous p dans les plans CuO_2 . Cela abaisse la Tc intrinsèque des grains et contribue à élargir la transition (ΔT_c passant de 16 K à 38,9 K). L'argent, quant à lui, agit au niveau microstructural en améliorant la conduction intergranulaire : il forme des ponts conducteurs aux joints de grains, réduit leur résistance et favorise la percolation supraconductrice. Ce mécanisme explique la hausse de Tc(onset) et la diminution de la résistivité à l'état normal de 0,044 à 0,040 u.a. dans notre série.

Au niveau macroscopique, les propriétés supraconductrices des grains sont modérément affectées par le cérium, tandis que le transport intergranulaire est amélioré par l'argent. Cette combinaison produit un gain net pour la Tc(onset) et permet de conserver une transition bien définie même à 10 %

de co-dopage. Cependant, l'élargissement de ΔT_c et la chute de $T_c(\text{zéro})$ à fortes concentrations constituent une limitation pour des applications nécessitant une commutation nette. La détermination du rapport optimal Ce/Ag pour maximiser $T_c(\text{onset})$ tout en gardant ΔT_c dans des limites acceptables reste une question ouverte pour de futures études.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude expérimentale complète des céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + \text{Ag}$ pour tous les échantillons allant de 0 % à 10 %. Les trois techniques de caractérisation employées DRX, MEB-EDX et mesures de résistivité ont fourni des résultats cohérents, permettant d'établir un tableau physique complet du comportement de notre matériau.

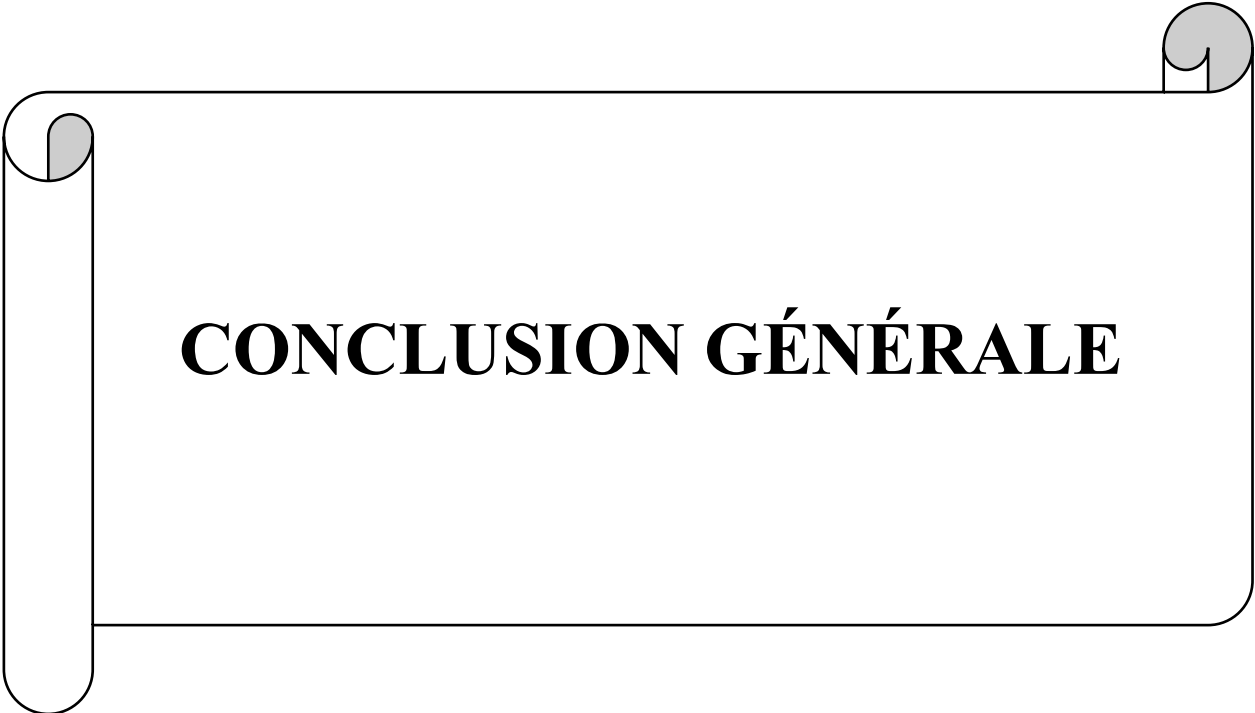
La DRX a confirmé la présence dominante de la phase Bi-2212 dans toutes les compositions, avec des traces de Bi-2201 comme phase secondaire minoritaire. Les paramètres de maille évoluent de façon systématique avec le co-dopage : les paramètres dans le plan ab s'élargissent tandis que l'axe c se contracte, reflétant la substitution de Ca^{2+} par le plus grand ion Ce^{3+} et la réduction du dopage en trous dans les plans CuO_2 . Les observations MEB ont révélé une évolution non monotone de la morphologie des grains, avec une qualité microstructurale maximale à 5 % de co-dopage avant une dégradation progressive aux concentrations plus élevées. L'analyse EDX a confirmé la présence du cérium dans la matrice Bi-2212 et la localisation préférentielle de l'argent aux joints de grains dans tous les échantillons co-dopés.

Les mesures de résistivité ont fourni le résultat le plus significatif : $T_c(\text{onset})$ augmente régulièrement de 84,9 K pour l'échantillon pur à 99 K pour Ce-Ag 10 %, soit un gain macroscopique important par rapport à la référence non dopée, ce qui contraste avec la diminution monotone de $T_c(\text{zéro})$ observée pour un dopage au cérium seul [1]. Cette amélioration est attribuée à l'action synergique de l'argent sur le transport intergranulaire, qui compense la dégradation intrinsèque des plans CuO_2 induite par la substitution au cérium. Parallèlement, $T_c(\text{zéro})$ diminue de 68,9 K à 60,1 K et ΔT_c s'élargit de 16 K à 38,9 K avec l'augmentation du co-dopage, en cohérence avec la réduction progressive du dopage en trous dans les plans actifs.

Ces résultats montrent que le co-dopage Ce-Ag constitue une stratégie efficace pour améliorer les propriétés supraconductrices macroscopiques du Bi-2212 polycristallin, en combinant l'effet atomique du cérium sur la structure cristalline et l'effet microstructural de l'argent sur les joints de grains. L'interaction synergique entre les deux dopants agit à des échelles complémentaires et permet d'optimiser $T_c(\text{onset})$ tout en maintenant une transition supraconductrice bien définie.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Bal, M. Dogruer, G. Yildirim, et al., « Role of Cerium Addition on Structural and Superconducting Properties of Bi-2212 System », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 25, pp. 847–856, 2012.
- [2] Y. Boudjadja, A. Amira, M. Potel, et al., « Structural and electrical properties of cerium doped Bi(Pb)-2212 phases », *Physica B*, vol. 443, pp. 130–135, 2014.
- [3] M.Q. Al Habeeb, A.M. Abduljalil, M.S. Khatab, « Effect of adding Ag nanoparticles onto magnetic and structural properties of BSCCO superconducting compound », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1829, article 012024, 2021.
- [4] M.E. Aytekin, « Change in Physical, Electrical and Magnetic Properties of Bi-2212 Superconducting Materials Co-Substituted with Nano-Sized Zinc and Sodium », *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 25, pp. 779–791, 2024.
- [5] S. Abdelhaleem, M.O. Alziyadi, A. Alruwaili, et al., « BSCCO high T_c -superconductor materials: strategies toward critical current density enhancement and future opportunities », *Appl. Phys. A*, vol. 131, article 32, 2025.
- [6] Chen, W. P., Maeda, H., Kakimoto, K., Zhang, P. X., Watanabe, K., & Motokawa, M. (1999). Processing of Ag-doped Bi2212 bulks in high magnetic fields: A strong correlation between degree of texture and field strength. *Physica C: Superconductivity*, 320, 96–100.
- [7] Boussouf, N., Mosbaha, M.-F., Guerfi, T., Bouaïcha, F., Chamekh, S., & Amira, A. (2009). The effects of Ag, Mg, and Pr doping on the superconductivity and structure of BSCCO. *Physics Procedia*, 2, 1153–1157.



CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'effet du co-dopage au cérium et à l'argent sur les propriétés structurales, microstructurales et supraconductrices de la céramique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Pour ce faire, cinq compositions ont été synthétisées par la méthode de réaction à l'état solide, correspondant à des taux nominaux de co-dopage de 0 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % et 10 %, puis caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS, et mesures de résistivité électrique en fonction de la température.

L'analyse structurale par DRX a montré que la phase Bi-2212 est dominante dans l'ensemble des compositions préparées, avec une phase secondaire minoritaire Bi-2201 dont la fraction reste faible. Les affinements de Rietveld ont révélé une évolution systématique des paramètres de maille avec le taux de co-dopage : les paramètres a et b augmentent progressivement, tandis que le paramètre c se contracte de manière monotone. Ces deux tendances sont directement liées à la substitution de Ca^{2+} par le plus grand ion Ce^{3+} , qui élargit le plan ab par contrainte de traction, et réduit simultanément la concentration en trous dans les plans CuO_2 , induisant ainsi une contraction de l'axe de gerbage. L'absence de pics parasites attribuables au cérium ou à l'argent dans les diffractogrammes confirme que les deux dopants ont été intégrés dans la structure sans formation de phases séparées détectables.

L'étude microstructurale par MEB a mis en évidence une évolution non monotone de la morphologie des grains avec le taux de co-dopage. La qualité microstructurale et la connectivité intergranulaire s'améliorent entre 0 % et 5 %, où les grains présentent la morphologie lamellaire la plus développée, puis se dégradent progressivement aux concentrations supérieures sous l'effet perturbateur croissant du cérium sur la croissance cristalline. L'analyse EDX a par ailleurs confirmé la présence effective du cérium dans la matrice Bi-2212 dans toutes les compositions co-dopées, et a mis en évidence la localisation préférentielle de l'argent aux joints de grains, ce qui est cohérent avec le rôle microstructural que lui attribue la littérature.

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont livré le résultat le plus significatif de ce travail. La température critique $T_c(\text{onset})$ augmente régulièrement de 78 K pour l'échantillon pur à 95 K pour la composition à 10 %, ce qui représente un gain de 17 K. Ce comportement contraste directement avec la dégradation monotone de T_c rapportée dans la littérature pour un dopage au cérium seul dans le Bi-2212. Nous l'attribuons à un effet synergique entre les deux dopants : le cérium modifie le dopage électronique des plans CuO_2 en réduisant la concentration en trous, tandis que l'argent améliore substantiellement la connectivité intergranulaire et favorise la percolation du courant supraconducteur à travers la céramique polycristalline. Le bilan macroscopique de cette combinaison est une nette amélioration des propriétés de transport par rapport au matériau pur, malgré la légère dégradation intrinsèque des grains induite par le cérium.

Ces résultats démontrent que le co-dopage Ce-Ag constitue une stratégie pertinente pour optimiser les propriétés supraconductrices macroscopiques du Bi-2212 polycristallin. Ils ouvrent également des perspectives intéressantes, notamment la détermination du rapport Ce/Ag optimal permettant de maximiser $T_c(\text{onset})$ tout en limitant l'élargissement de la transition, ainsi que l'extension de cette approche à d'autres phases du système BSCCO comme le Bi-2223 à plus haute température critique.