

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :50/D3C/2019**

**Série :02/Phy/2019**

**THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT LMD**

**EN PHYSIQUE**

**OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX ET APPLICATIONS**

**INTITULE**

**ELABORATION ET CARACTERISATIONS  
D'ECHANTILLONS SUPRACONDUCTEURS DE LA  
PHASE Bi2212  
DOPEE AU BARYUM**

**PAR : SAM chouaib**

Soutenu le : 13/06/2019

Président :	R. BENSAHA	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur :	Med F. MOSBAH	Prof. Ecole Nationale Polytechnique de Constantine
Examineurs :		
	Z. OULI	Prof. Université Frères Mentouri-Constantine 1
	M. BOUDISSA	Prof. Université Ferhat Abbas-Sétif
	S. KHENE	Prof. Université Badji Mokhtar-Annaba



# *Dédicace*



*Je dédie ce travail*

*À l'esprit de ma chère mère décédée, je prie Dieu tout puissant l'accueille dans son vaste paradis.*

❖ *À mon cher père Que Dieu le bénisse à son âge.*

❖ *Ma femme et à ma princesse Yasmine.*

❖ *Mes sœurs.*



## **Remerciements**

*Ce travail s'est déroulé dans le département de physique de l'université Mentouri de Constantine1. Je remercie mon directeur de thèse M.-F. Mosbah, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, pour avoir assuré la continuité de la direction de mes travaux. Ses compétences, son dynamisme et sa grande disponibilité ont été capitaux dans l'avancement de ce travail.*

*Je remercie aussi les membres de mon jury de thèse : Monsieur R. Bensaha Professeur à l'Université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ; Monsieur Z. Ouili Professeur à l'Université de Constantine, Monsieur M. Boudissa Professeur à l'Université de Sétif et Monsieur S. Khene Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je remercie tout particulièrement Monsieur Lahsène Ouaheb Directeur de recherche CNRS, membre de l'Académie européenne des sciences Inst. Sci. Chim. Rennes, Université de Rennes 1, pour son aide dans les mesures de susceptibilité magnétique AC. Madame S. Attaf pour son aide précieuse et Madame N. Benbellat qui m'a aidé au-delà de ce que je pouvais espérer surtout à un moment crucial de mon parcours lorsque entre autre, j'avais failli trébucher. Je remercie également Monsieur D. Hamana qui m'a aidé à faire la caractérisation MEB.*

*Enfin merci à toutes celles et tous ceux que j'ai involontairement oublié et que je n'aurais jamais dû oublier.*

# Sommaire

Introduction général.....	I
<b>Chapitre I</b>	
<b>I-Généralités sur les supraconducteurs.....</b>	<b>4</b>
<b>II- Caractéristiques des supraconducteurs.....</b>	<b>6</b>
<b>II-1-Température critique et résistivité.....</b>	<b>6</b>
<b>II-2-l'effet Meissner.....</b>	<b>6</b>
<b>II-3-l'effet Josephson.....</b>	<b>7</b>
<b>II-4-Le champ magnétique critique.....</b>	<b>8</b>
<b>II-5-Densité de courant critique.....</b>	<b>10</b>
<b>II-6-Surface et volume critiques .....</b>	<b>10</b>
<b>III-Classification des Supraconducteurs.....</b>	<b>12</b>
<b>III-1-Supraconducteurs de type I.....</b>	<b>12</b>
<b>III-2- Supraconducteurs de type II.....</b>	<b>14</b>
<b>IV- Théories expliquant la physique des supraconducteurs .....</b>	<b>15</b>
<b>IV-2-la théorie de London.....</b>	<b>15</b>
<b>IV-1 La théorie BCS.....</b>	<b>17</b>
<b>IV-3-La théorie de Ginzburg-Landau .....</b>	<b>19</b>
<b>V-Supraconducteurs à haute température critique (SHTC).....</b>	<b>20</b>
<b>V-1-Propriétés générales .....</b>	<b>20</b>
<b>V-1-1 structure .....</b>	<b>20</b>
<b>V-1-2 Anisotropie.....</b>	<b>21</b>
<b>V-2- Structure cristallographique des BSCCO .....</b>	<b>22</b>
<b>VI- L'effet de substitution dans BSCCO .....</b>	<b>25</b>
<b>VI-1 Études de substitution dans Bi-2212.....</b>	<b>25</b>
<b>VIII -Applications des supraconducteurs.....</b>	<b>27</b>
<b>VIII-1En électrotechnique.....</b>	<b>27</b>
<b>1-Le transport d'énergie.....</b>	<b>27</b>
<b>2-Le stockage d'énergie.....</b>	<b>27</b>
<b>3-La conversion des énergies.....</b>	<b>27</b>
<b>VIII-2En magnétisme.....</b>	<b>28</b>
<b>Les SMES (Stockages magnétique supraconducteurs) .....</b>	<b>28</b>

## Chapitre II

I-Introduction.....	30
II-Les techniques d'élaborations.....	30
II-1-Élaboration des poudres.....	30
1-La voie solide.....	30
2-Sol gel.....	30
3-Coprécipitation.....	31
4-La microémulsion.....	31
5-Voie citrate.....	32
6-Monocristaux.....	32
II-2- Élaboration de couches minces.....	33
1-Le dépôt par centrifugation-évaporation ou « spin-coating ».....	34
2-La pulvérisation cathodique.....	34
3-L'ablation laser.....	35
4-Le dépôt par évaporation sous vide.....	36
III-Elaboration et techniques des caractérisations.....	36
III-1-Elaboration des échantillons.....	36
III-2-Techniques de caractérisation.....	40
1-Diffraction des rayons X.....	40
2-Microscope électronique à balayage (MEB).....	41
3-la spectroscopie raman.....	43
4-Magnétomètre à SQUID.....	46

## Chapitre III

I-Etude structural du Composés $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .....	51
I-1-Diffraction de rayons X(DRX).....	51
I-2-Microscope électronique à balayage (MEB).....	53
I-3-Spectroscopie Raman.....	56
I-4-La susceptibilité.....	57

## Introduction générale

La découverte de la supraconductivité, c'est-à-dire le phénomène par lequel l'écoulement du courant électrique se produit dans le matériau sans dissipation d'énergie notable, a été reconnue l'un des plus grands événements scientifiques du XXe siècle. Ce phénomène se manifeste par une baisse soudaine à la valeur zéro de la résistance électrique en refroidissant en dessous d'une température [1]. Cette température est appelée température critique. Au-dessus de cette température, les matériaux présentent un comportement métallique. A cette température, il y a une transition de phase de métallique à supraconducteur. La transition n'est pas due à un changement dans la structure cristalline ou propriétés du réseau cristallin [2]. En 1933, les travaux de Meissner et d'Ochsenfeld mettent en évidence le caractère diamagnétique des supraconducteurs : lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un échantillon supraconducteur, ce dernier expulse totalement le flux magnétique hors de son volume (Figure I-4). Ce phénomène appelé effet Meissner se manifeste uniquement pour des champs  $H$  inférieurs au champ critique thermodynamique  $H_c$ . Plusieurs modèles ont permis de comprendre l'origine microscopique de ces propriétés remarquables : à partir du modèle bi-fluide de Gorter et Casimir (1934) qui suppose l'existence de deux classes d'électrons de conduction dans l'état supraconducteur (électrons normaux et électrons supraconducteurs), les frères London introduisent en 1935 la notion de longueur de pénétration du champ magnétique  $\lambda$  [3]. Les années suivantes, la supraconductivité a été également découverte dans d'autres métaux, de nombreux alliages et composés intermétalliques (figure I) avec, cependant, des températures critiques très basses, certaines supérieures à la température de l'hélium liquide (valeur maximale  $T_c = 23,2K$  pour  $Nb_3Ge$ ). Cette circonstance a entravé les applications pratiques des

supraconducteurs en raison du coût élevé de l'hélium liquide (~ 25 \$ par litre) et des difficultés dans sa préparation. La longue absence de succès notables dans l'augmentation de la température critique (le dernier record avait été atteint avec Nb<sub>3</sub>Ge) a poussé un groupe très restreint de scientifiques à travailler dans ce domaine au milieu des années 1980. Ainsi, les expérimentateurs ont discuté les perspectives d'augmenter la T<sub>c</sub> en le faisant pour Nb<sub>3</sub>Sn jusqu'à une valeur de 30K avec l'application de techniques très exotiques [4], et les théoriciens ont prédit un plafond de 40K [5]. La situation a changé radicalement en 1986 avec la découverte de la supraconductivité dite à haute température (HTSC) et non-traditionnelle. Le principal pic de découvertes a eu lieu entre décembre 1986 et mars 1987 avec la confirmation d'une température critique T<sub>c</sub> > 30K par les groupes Chu et Kitazawa, de manière indépendante [6], puis la supraconductivité dans YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> à 93K, atteinte conjointement par les groupes Chu et Wu [7].

Par la suite, Maeda et al [8] découvrent la supraconductivité dans le système BSCCO (Abréviation des atomes du composé : Bi, Sr, Ca, Cu et o). Les recherches successives ont été basées sur la synthèse avec l'utilisation de divers dopants pour augmenter la T<sub>c</sub> de ces céramiques et en plus augmenter, dans ces céramiques multi phases, la fraction volumique des phases ayant une température critique élevée.

La substitution partielle de Bi par Pb, améliore la formation des phases BSCCO ayant une température critique élevée. De nombreux travaux sur ces céramiques indiquent que le dopage par Pb augmente aussi la fraction volumique de la phase à température critique élevée. D'autres études se sont intéressées à la substitution par des éléments de terres rares ou à l'incorporation des impuretés magnétiques ou non magnétiques dans les différents sites des atomes du composé.

Le travail, présenté dans cette thèse, est consacré à l'étude de la substitution du Baryum (Ba) dans le site Strontium (Sr)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-n}\text{Ba}_n\text{CaCu}_{208+d}$  (Bi-2212) et de son effet sur les propriétés structurales et supraconductrices. Il comprend en plus de cette introduction trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre passe en revue les propriétés physiques particulières des supraconducteurs et donne une idée sur les différentes théories expliquant la physique de la supraconductivité classique. Dans le même chapitre, un aperçu est donné sur la cristallographie des composés appartenant au système BSCCO et sur les applications pratiques des supraconducteurs.

Le deuxième chapitre donne une description succincte des différents appareillages utilisés pour les caractérisations structurelles et magnétiques des échantillons. Le même chapitre décrit la méthode Sol-Gel utilisée pour préparer les échantillons.

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus et les discute. Le dopage par le baryum a un effet sur les propriétés structurales mais aussi sur les propriétés magnétiques en diminuant la largeur de transition et en augmentant la température correspondant au passage du régime intra-granulaire vers celui inter-granulaire.

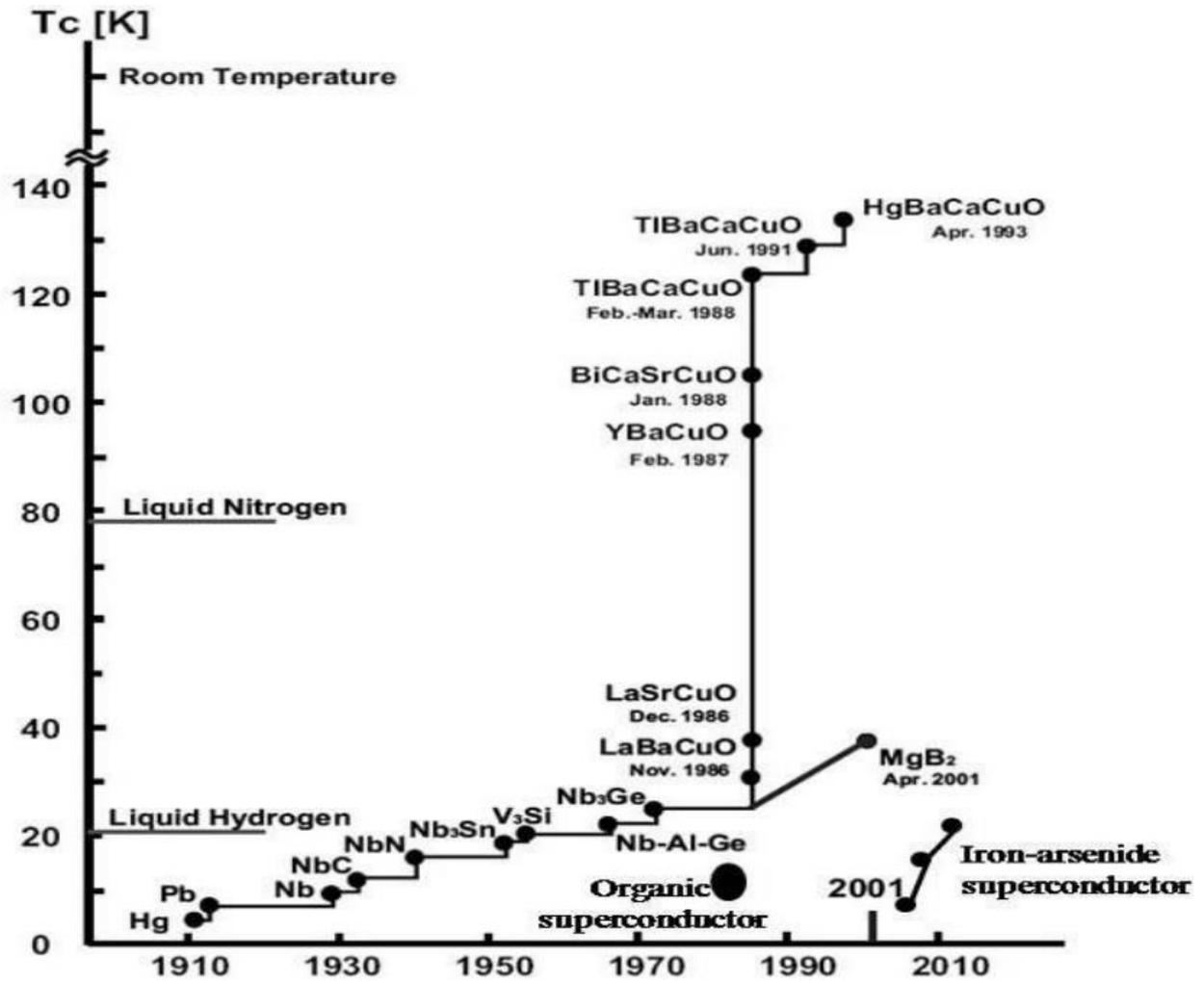


Figure-I- Développement historique des températures critiques dans les matériaux supraconducteurs (pas dans l'échelle exacte) [1]

# *Chapitre I*

## *Généralités*

## I-Généralités sur les supraconducteurs :

À l'heure actuelle, il y a plus de 150 composés supraconducteurs avec une  $T_c$  supérieure à 23 K pour les supraconducteurs intermétalliques classiques [9]. Cependant, seuls les cuprates peuvent être qualifiés de vrais supraconducteurs car ils ont une  $T_c$  supérieure au point d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et beaucoup d'entre eux ont même  $T_c > 100$  K.

La composition et les températures de transition  $T_c$  des cuprates sont indiquées dans le tableau I.1. Ils sont subdivisés en plusieurs classes : le type  $La_{2-x}M_xCuO_4$  (LMCO), le type  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (YBCO) et les composés de type Bi, Tl et Hg décrit par une formule générale  $A_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ , où  $A = Bi, Tl, Hg$  et  $M = Ba, Sr$ . Ce sont des matériaux où la conduction est à base de trous. Les composés à base de Nd,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ , ont une conduction à base d'électrons. La  $T_c$  dépend fortement de la concentration d'oxygène, du dopage des ions, des divers types de désordres comme les impuretés, de la non-stœchiométrie, etc. Dans le tableau I.1, les valeurs maximales de  $T_{c_{max}}$  sont montrées au dopage optimal et à la pression atmosphérique. Une liste complète de  $T_{c_{max}}$  a été présentée par Eisaki [10]. Tous les cuprates supraconducteurs ont une structure stratifiée formée par un empilement d'une séquence de plans de  $CuO_2$  et de blocs de réservoirs de charges. Le nombre  $n$  des plans  $CuO_2$  est généralement inférieur à quatre. Il est possible de synthétiser des composés avec un plus grand nombre  $n$  de plans  $CuO_2$  et obtenir, sous haute pression, une augmentation de  $T_c$ . Le maximum de  $T_c$  est atteint pour  $n=3$ . Les valeurs vont de  $T_c = 38$  K dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  avec un seul plan  $CuO_2$  à  $T_c = 134$  K dans les composés Hg-1223 avec trois plans  $CuO_2$ . La  $T_c$  la plus élevée (164 K) a été obtenue dans Hg-1223 en appliquant pression

externe de 30 GPa [11]. Il a été suggéré que les composés au mercure ont les plus grandes  $T_c$  (même le composé monocouche Hg-1201 à un  $T_c$  de 97 K) parce que leurs couches cuivre-oxygène ont une structure tétragonale sans distorsion prononcée par rapport aux autres cuprates. Ils ont également la plus grande distance apicale Cu-O et donc l'oxygène de l'apex produit seulement une petite perturbation sur la structure électronique du plan  $\text{CuO}_2$ .

Cuprates	Plans $\text{CuO}_2$	$T_c$ (K)	Abréviation
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	1	38	LSCO
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	1	24	NCCO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$	2	93	Y123
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	1	12	Bi2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	95	Bi2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	110	Bi2223
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	1	95	Tl2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	105	Tl2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3	125	Tl2223
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	4	128	Tl1224
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	1	98	Hg1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2	128	Hg1212

**Tableau-I-1-** Composés supraconducteurs et leur température de transition  $T_c$  [12].

## II- Caractéristiques des supraconducteurs :

### II-1-Température critique et résistivité :

La température critique, appelée aussi température de transition, est la valeur au-dessous de laquelle la supraconductivité apparaît. La résistivité est, alors, rigoureusement nulle. Cette température dépend de la densité de courant et du champ magnétique appliqué. Elle diffère d'un matériau à l'autre.

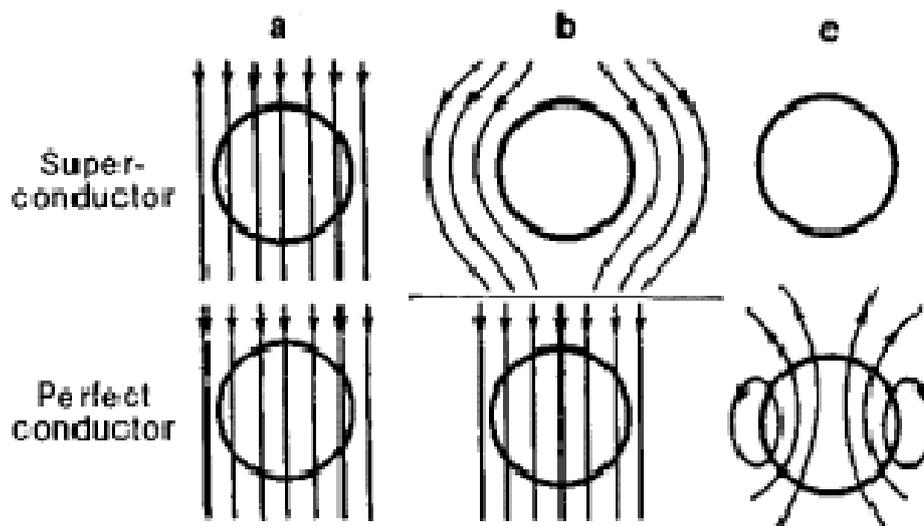
### II-2-L'effet Meissner :

C'est l'effet de l'exclusion totale du champ magnétique par un supraconducteur. Dans un supraconducteur soumis à un champ magnétique, lorsqu'il est refroidi en dessous de sa  $T_c$ , des courants se mettent à circuler sur une épaisseur  $\lambda$ , appelée longueur de London, et produisent une aimantation opposée au même champ appliqué [13].

De la même façon, si l'on refroidit un supraconducteur, puis que l'on applique un faible champ magnétique, les lignes de flux ne pénètrent pas dans le matériau. Le champ magnétique à l'intérieur du matériau est donc nul. Ce comportement est appelé « effet Meissner » [14].

Cet effet est présent jusqu'à une certaine valeur de champ magnétique  $H_{c1}$  appelé premier champ critique. Au-delà, l'induction commence à pénétrer dans le supraconducteur. Les valeurs de  $H_{c1}$  pour les supraconducteurs à haute température critique sont de l'ordre de la dizaine de milli teslas. En génie électrique, l'effet Meissner peut généralement être négligé, car les inductions mises en jeu sont bien supérieures à ces valeurs. Cet effet est différent de celui qu'aurait un conducteur parfait. Un

supraconducteur qui est refroidi sous un champ magnétique expulsera ce dernier lors de sa transition (lorsque la température devient inférieure à sa température critique). Un conducteur parfait ne développerait aucun courant car seule une variation de champ magnétique pourrait les induire (figure I-1).



**Figure-I-1**-Image illustrant l'effet Meissner et sa différence avec le comportement d'un conducteur parfait [14].

### II-3-L'effet Josephson :

Lorsque deux supraconducteurs sont séparés par une barrière de potentiel il existe un autre processus où deux électrons formant une paire de Cooper peuvent traverser simultanément la barrière par effet tunnel tout en conservant leur cohérence (figure I-2). Cet effet tunnel couple nécessairement les états fondamentaux des deux supraconducteurs et un état condensé commun se forme entre les deux supraconducteurs. Ce processus étant cohérent, il existe donc un courant supraconducteur à travers la barrière même en l'absence de tension. Cet effet a été prédit en 1962 par Josephson [15,16] et observé expérimentalement par Anderson et

Rowell en 1963 [17]. L'effet Josephson a notamment été observé dans les structures suivantes :

- SIS (supraconducteur – isolant - supraconducteur)
- SMS (supraconducteur – métal normal - supraconducteur).
- une constriction où les deux supraconducteurs sont séparés par une zone plus étroite que la longueur de cohérence
- une zone où la supraconductivité est affaiblie par le désordre. C'est le cas des supraconducteurs à haute température critique, où les joints de grains sont largement utilisés pour la fabrication de jonctions Josephson [18].

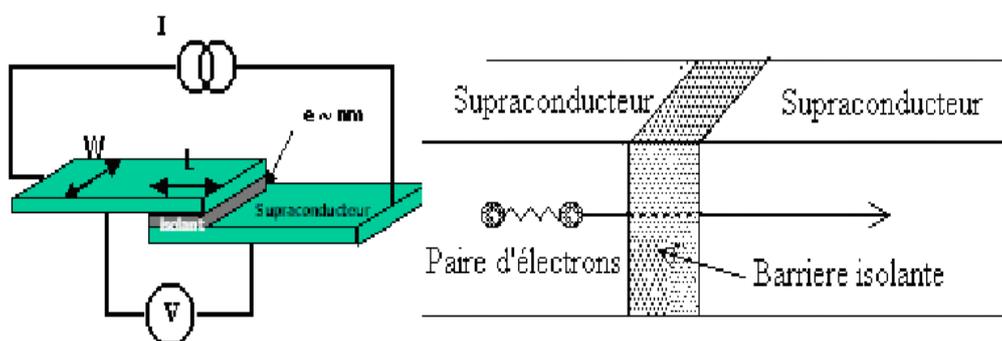
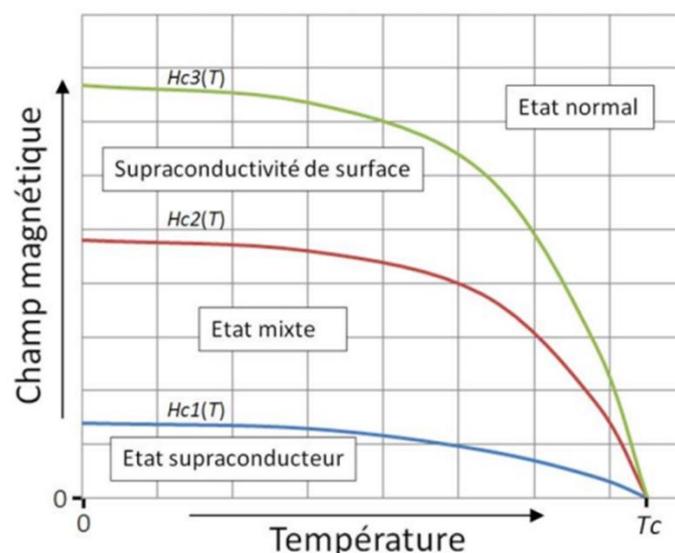


Figure-I-2- La jonction Josephson [18].

#### II-4-Le champ magnétique critique :

Les supraconducteurs sont fortement diamagnétiques, c'est-à-dire que les lignes de champ magnétique sont repoussées par le supraconducteur. C'est l'effet Meissner décrit plus haut. Au-dessus d'une certaine valeur du champ, le supraconducteur ne pourra pas repousser le champ magnétique et perd sa propriété supraconductrice. Ce champ, appelé champ magnétique critique  $H_c(T)$ , est fonction de la température [19]. Contrairement aux supraconducteurs de type I où il est unique, dans ceux de type II le comportement dans un champ magnétique appliqué est caractérisé par deux valeurs critiques de champ. Le premier champ critique est  $H_{c1}$ , limite à partir de laquelle le

diamagnétisme parfait disparaît. Au-dessus de ce champ, le supraconducteur se trouve dans l'état mixte caractérisé par une pénétration partielle du champ magnétique sous forme de quanta de flux appelés vortex. Le nombre de vortex augmente progressivement, jusqu'au second champ critique ( $H_{c2}$ ), qui détruit la supraconductivité dans le volume du supraconducteur. Cependant, une supraconductivité de surface persiste jusqu'à un troisième champ critique ( $H_{c3}$ ). Dans le domaine du génie électrique, les supraconducteurs sont utilisés entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . En effet, la valeur des champs magnétiques mis en jeu est généralement supérieure à  $H_{c1}$  mais doit impérativement rester en dessous de  $H_{c2}$  afin de permettre la circulation d'un courant volumique. La valeur de ces champs critiques varie avec la température. Il est ainsi possible de définir une caractéristique  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  et  $H_{c3}$  en fonction de la température  $T$ . Chacune de ces caractéristiques forme une ligne que nous appellerons lignes critiques et qui seront notées  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$ . Elles correspondent respectivement à  $H_{c1}(T)$ ,  $H_{c2}(T)$  et  $H_{c3}(T)$ . Un exemple de tracé de ces lignes est présenté en (figure I-3).



**Figure I-3-** Courbe illustrant la variation des champs critiques en fonction de la température. Entre chaque courbe, le matériau présente des propriétés différentes [19].

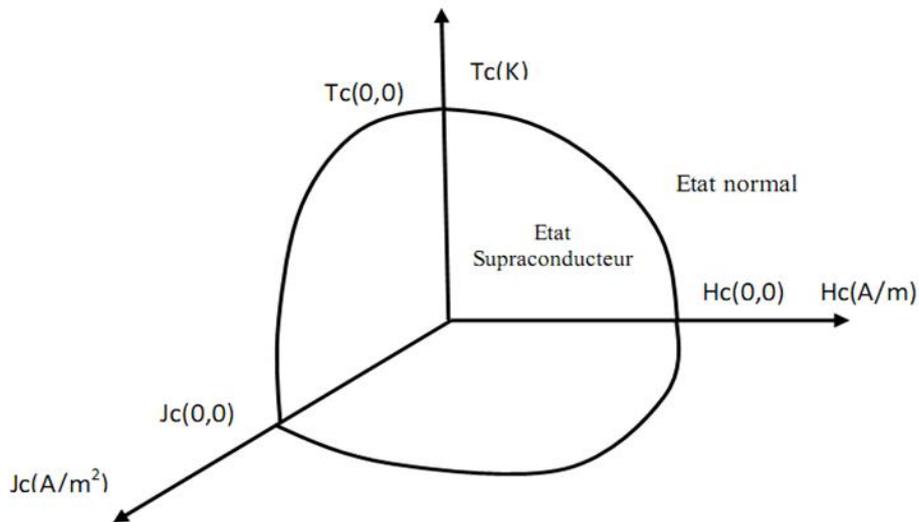
Ces lignes critiques délimitent différentes formes de supraconductivité. En dessous de  $L_{c1}$ , le matériau est dit être dans l'état supraconducteur. Le diamagnétisme est parfait. Entre  $L_{c1}$  et  $L_{c2}$ , il est dans l'état mixte. Le champ magnétique pénètre dans le matériau. Entre  $L_{c2}$  et  $L_{c3}$ , il ne reste plus qu'une supraconductivité de surface. Au-dessus de  $L_{c3}$ , le matériau est dans l'état normal. Les trois caractéristiques se rejoignent en un seul point en  $H = 0$  A/m. La température correspondant à ce point est la température critique  $T_c$  dont il a été question dans les parties précédentes.

### **II-5-Densité de courant critique :**

Lorsqu'un courant élevé est appliqué au matériau (supraconducteur), sa supraconductivité est perdue. La densité de courant,  $J_c$ , à laquelle le matériau n'est plus supraconducteur est appelée densité de courant critique.

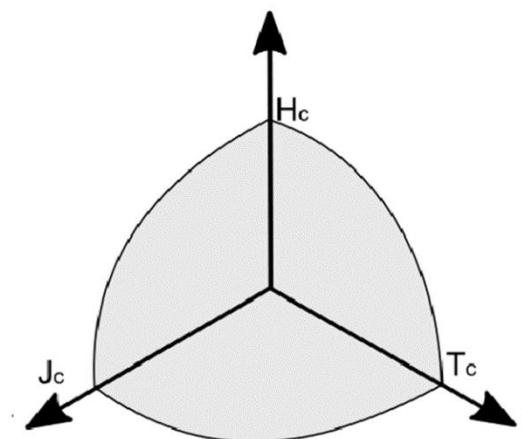
### **II-6- Surface et volume critiques :**

L'état supraconducteur est limité par trois grandeurs  $T_c$ ,  $H_c$  et  $J_c$  définissant une surface critique au-delà de laquelle le matériau transite vers un état dissipatif caractérisé par l'apparition d'un champ électrique. Cette surface critique présente un point de fonctionnement, (si le point de fonctionnement du matériau est situé en dessous de la surface critique, le matériau est dans l'état supraconducteur (si l'une de ces grandeurs dépasse la valeur critique, le matériau devient dans l'état normal (figure-I-4) [20]) [21, 22, 23, 24]. La finalité de la majorité des recherches sur la supraconductivité est de comprendre, de contrôler et souvent de repousser ces limites  $T_c$ ,  $H_c$  et  $J_c$  [25].



**Figure-I-4**-Surface critique (T, H, J) délimitant l'état normal et l'état supraconducteur [25].

La surface critique définit un diagramme de phase du supraconducteur en fonction du champ magnétique, de la température et densité de courant, est indiqué ci-dessous. Elle délimite un volume (figure-I-5) dans l'espace ( $T_c$ ,  $H_c$ ,  $J_c$ ) où le matériau est supraconducteur.



**Figure-1-5**- Diagramme de phase du supraconducteur montrant le volume délimité par les trois paramètres critiques de la supraconductivité [2].

Certains supraconducteurs sont composés de grains de très petites tailles qui ont été compressés ensemble (BSCCO par exemple). Le courant supraconducteur peut circuler au sein de chaque grain (courant intra-grain) mais aussi passer de grain en grain (courant intergrain). Or, dans ces 2 configurations, la densité de courant critique n'est pas la même. La densité de courant critique intra-grain est beaucoup plus élevée que la densité intergrain. Dans le domaine du génie électrique, c'est au courant intergrain que nous nous intéressons, car celui-ci peut se développer sur de grandes distances, contrairement au courant intra-grain qui ne peut circuler que dans l'espace très réduit du grain. Notons que nous parlons ici de courant continu (DC). Lorsqu'un supraconducteur est soumis à un courant et/ou à un champ magnétique alternatif (AC) d'autres types de pertes apparaissent (les pertes AC) [13].

### **III-Classification des Supraconducteurs :**

#### **III-1-Supraconducteur de type I :**

Ce type de supraconducteur suit strictement l'effet Meissner. Ces supraconducteurs présentent un diamagnétisme parfait en dessous du champ magnétique critique. Le domaine critique pour la plupart des matériaux de type-I est 0.1 Tesla. Ces matériaux perdent leur supraconductivité à des faibles valeurs du champ magnétique. Les éléments purs présentent ce type de comportement [3].

$\lambda$  définit la longueur sur laquelle l'induction magnétique varie pour s'annuler dans un matériau supraconducteur. Le comportement de ce type de supraconducteurs est simple car il n'existe que deux états. L'état normal correspond à une valeur élevée de la résistance du matériau et l'état supraconducteur correspond à un diamagnétisme parfait. La figure-I-6 présente la caractéristique  $B(H)$  d'un supraconducteur du type I. Les

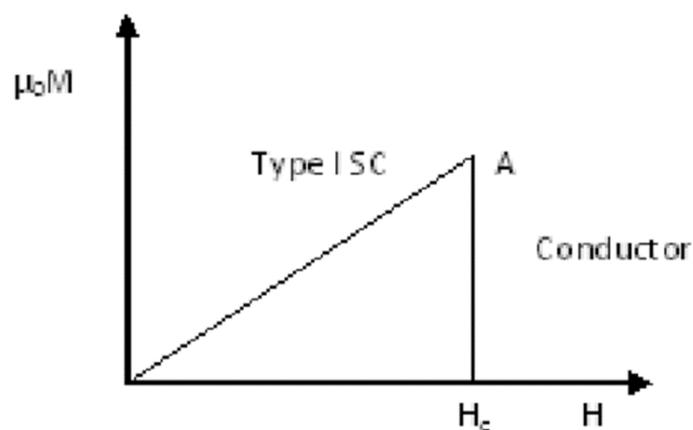
supraconducteurs de type I transitent brutalement vers l'état normal au-delà d'un champ magnétique critique  $H_c$ .

Les supraconducteurs de type I n'ont aucune application industrielle à l'heure actuelle (du fait de leur faible valeur de champ critique et de basse température critique, ces matériaux sont sans intérêt pratique surtout en électrotechnique et en autres domaines pratiques [26, 27, 28]).

Les températures critiques et les champs magnétiques critiques de quelques supraconducteurs de type I sont indiqués dans le tableau-I-2-.

**Tableau-I-2-**  $T_c$  et  $H_c$  dans les supraconducteurs de type I [29].

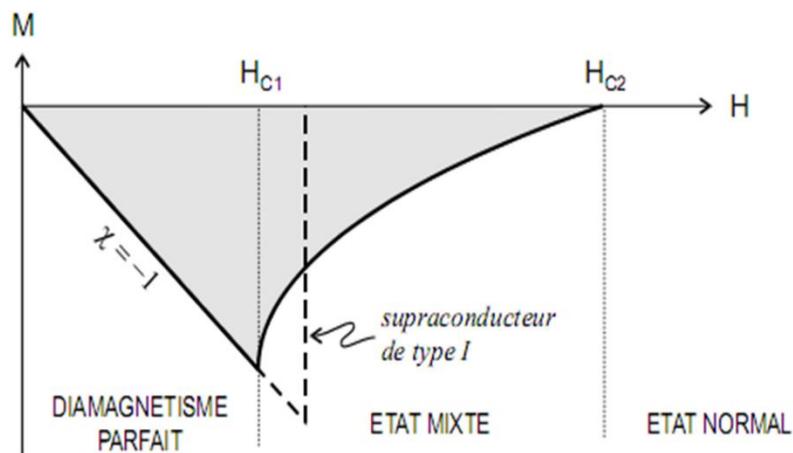
Type	Matériau	$T_c$ (K)	$H_c$ (0K) ( $10^{-4}$ T)
Type I	Sn	3.72	306
	Al	1.18	99
	Pb	7.18	803



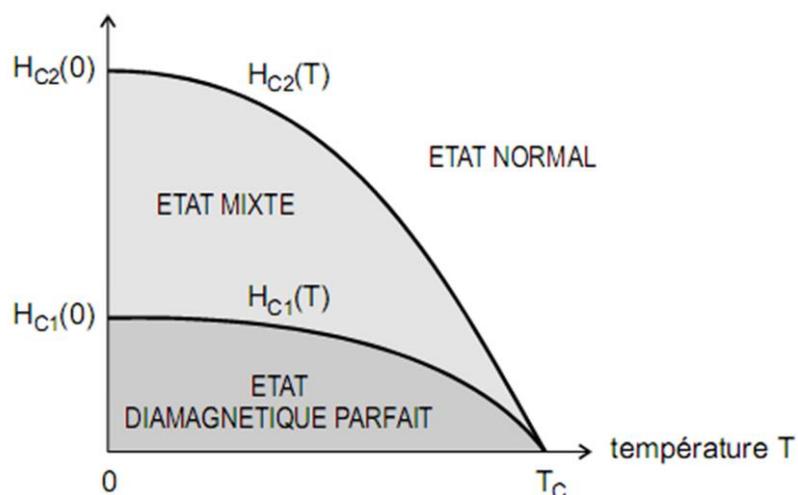
**Figure-I-6-** Courbe de magnétisation du supraconducteur de type I qui montre que le matériau est supraconducteur en dessous de  $H_c$  [30].

### III-2- Supraconducteurs de type II :

Différemment à ceux de type I, les supraconducteurs de type II transitent progressivement d'un champ critique  $H_{C1}$ , à partir duquel le champ magnétique commence à pénétrer le matériau, à un champ critique supérieur  $H_{C2}$  : c'est l'état mixte.  $H_{C1}$  et  $H_{C2}$  dépendent de la température et s'annulent à la température critique (Figure-I-7 et Figure-I-8).



**Figure-I-7-**Champs critiques et aimantation  $M(H)$  dans un supraconducteur de type II[31].



**Figure-I-8-**Diagramme de phase d'un supraconducteur de type II [31].

## IV-Théories expliquant la physique des supraconducteurs :

### IV-1-La théorie de London :

Jusqu'en 1934, 20 ans après la découverte de Karmerlingh Onnes, il n'existait pas de description de la supraconductivité et encore moins de théorie microscopique. C'est avec les équations des frères London qu'apparaissent les premières lois décrivant le comportement des supraconducteurs. Ces équations rendent compte de l'effet Meissner mais n'expliquent en rien la chute à zéro de la résistivité [32].

Les deux équations de London reliant les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  à la densité de courant des électrons supraconducteurs  $\vec{J}_s$  s'écrivent :

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \text{rot} \vec{J}_s \quad (1.1)$$

Les courants supraconducteurs d'écrantage et le champ magnétique sont confinés à proximité de la surface à partir de laquelle ils décroissent de façon exponentielle ( $B$  et  $J \propto \exp(-r/\lambda_L)$ ) sur une fine épaisseur  $\lambda_L$ , appelée longueur de pénétration de London (equation 1.2).

$$\lambda_L(T) = \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 n_s(T) q_s^2}} = \lambda_L(0) \sqrt{\left(\frac{1}{1-t^4}\right)} \quad (1.2)$$

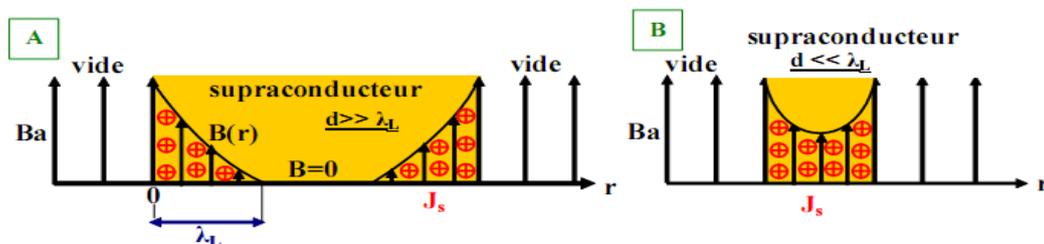
$n_s(T)$  correspond à la densité volumique d'électrons supraconducteurs, elle devient nulle à  $T=T_c$  et maximale à  $T=0$  ( $n_s=n$ ,  $n$  étant la somme des densités volumiques des électrons normaux et supraconducteurs). La longueur de pénétration de London  $\lambda_L(0)$  à  $T=0$  peut être évaluée par différentes techniques selon l'épaisseur du film analysé (mesures en  $\mu\text{SR}$ ) [34], de transmission FTIR (Infrarouge lointain) [35,36] et d'impédance de surface [37,38]).  $m_s$  et  $q_s$  sont respectivement la masse et la charge des

électrons supraconducteurs et le rapport  $t=T/T_c$  correspond à la température réduite. Cette longueur  $\lambda_L$  augmente lorsque la température s'élève et tend vers l'infini à  $T=T_c$ , ce qui conduit naturellement à la pénétration du champ magnétique au-delà de la température critique. L'expulsion totale du champ magnétique dépend également de la géométrie des échantillons qui influencent la répartition des courants supraconducteurs (Figure-I-11).

D'après Pearl [39], la distance d'écrantage effective  $\lambda_{\text{eff}}$  dépend de l'épaisseur  $d$  du film :

- pour un film mince ( $d \ll \lambda_L$ ) :  $\lambda_{\text{eff}} \approx \lambda_L^2/d$  ;
- pour un film épais ( $d \gg \lambda_L$ ) :  $\lambda_{\text{eff}} \approx \lambda_L$ .

L'effet Meissner apparaît également si l'échantillon est refroidi en dessous de la température critique sous un champ magnétique constant  $H_a < H_c$  (FC=Field Cooled : refroidissement sous champ magnétique).



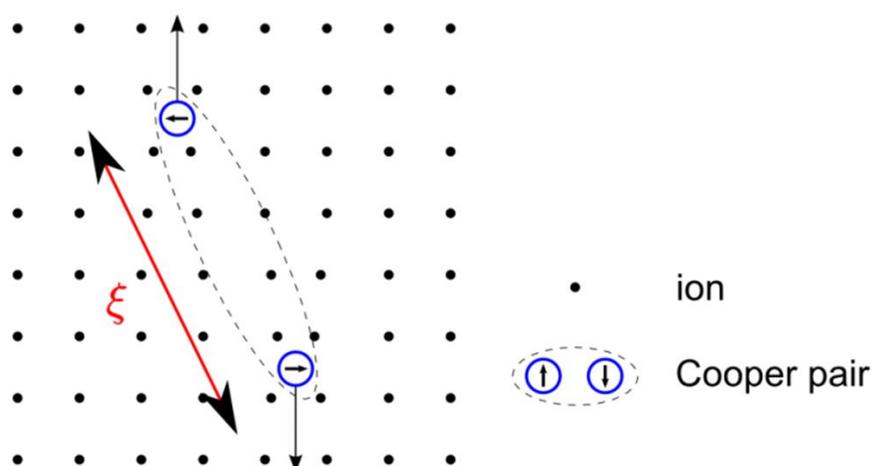
**Figure-I-11-** Profils du champ magnétique  $B(r)$  et de la densité des courants d'écrantage dans des plaques épaisses (A) ( $d \gg \lambda_L$ ) et minces (B) ( $d \ll \lambda_L$ ) soumises à un champ magnétique extérieur  $B_a$  [40].

La longueur de pénétration de London  $\lambda_L$  est la distance caractéristique sur laquelle le champ magnétique et les courants d'écrantage décroissent à l'intérieur d'un supraconducteur dans l'état Meissner. Dans le cas d'une plaque très mince ( $d \ll \lambda_L$ ), le champ magnétique ( $B$ ) ne s'annule pas au centre de l'échantillon et la géométrie de son profil (zones où le champ est nul et celles où il n'est pas nul) est différente de celle du

matériau massif. L'état Meissner n'existe que sous certaines conditions : La température  $T$ , le champ magnétique  $H$  et la densité de courant  $J$  appliqués au matériau doivent rester indépendamment les uns des autres inférieurs aux paramètres critiques,  $T_c$  (température critique),  $H_c$  (champ critique),  $J_c$  (densité de courant critique). Ces grandeurs définissent, comme cité plus haut, une surface critique au-delà de laquelle le matériau retrouve un comportement métallique. Le diamagnétisme parfait est rarement réalisé et donne lieu à des comportements très intéressants, notamment dans le cas des supraconducteurs de type II [3].

#### IV-2 La théorie BCS :

La première explication microscopique de la supraconductivité a été apportée par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) en 1957. Cela leur valut le prix Nobel de physique en 1972. Un des ingrédients essentiels de cette théorie est l'instabilité de la surface de Fermi vis-à-vis de la formation de paires d'électrons. Ces paires de Cooper, constituées de deux électrons de spins et d'impulsions opposés, apparaissent sous l'effet d'une interaction attractive.



**Figure-I-9-**Représentation schématique d'une paire de Cooper [33].

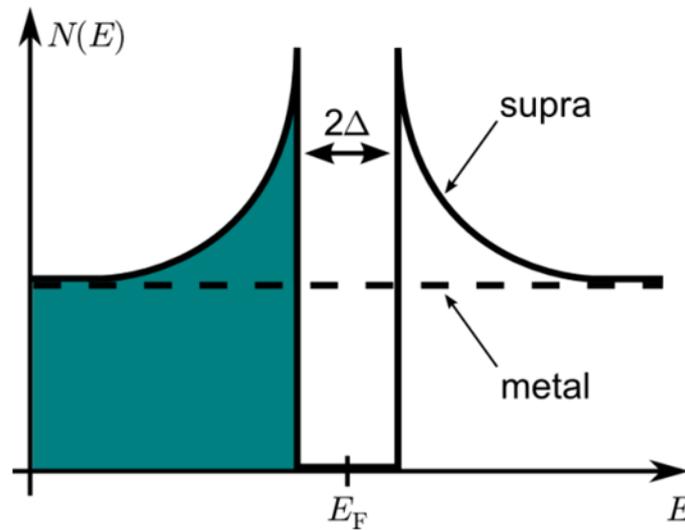
Deux électrons de spins et d'impulsions opposés ressentent une interaction attractive qui a pour effet de déplacer les ions du réseau cristallin (Figure-I-9). La taille et la caractéristique d'une paire est la longueur de cohérence  $\xi$ . En temps normal, l'interaction entre deux électrons est répulsive, à cause de l'interaction coulombienne entre les charges négatives. Mais dans un solide, l'interaction coulombienne est écrantée par la présence des autres électrons, et elle est aussi renormalisée par la présence d'autres excitations, comme les phonons. Dans certaines conditions, cela peut conduire à rendre l'interaction entre deux électrons globalement attractifs.

La théorie BCS montre que l'existence d'une interaction attractive aussi faible soit-elle, est suffisante pour créer des paires de Cooper. Elle montre aussi que l'interaction entre deux électrons via l'échange d'un phonon, peut justement conduire à une interaction attractive. De façon imagée : un électron fait se déplacer un ion du réseau par interaction coulombienne (un phonon virtuel), puis cet ion peut à son tour attirer un autre électron.

Dans le spectre des excitations électroniques, l'existence d'une énergie de liaison entre deux électrons au niveau de Fermi, se traduit par l'ouverture d'un gap d'amplitude  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi. Pour pouvoir exciter un électron individuel, il faut briser une paire de Cooper, et donc fournir au moins l'énergie de liaison. L'amplitude de ce gap supraconducteur est égale à l'énergie de liaison. Par conservation du nombre d'état, des pics de quasi-particules apparaissent de part et d'autre du gap supraconducteur.

Il existe une seconde définition du gap supraconducteur. Bogoliubov a montré que le gap supraconducteur de la théorie BCS, pouvait aussi servir de paramètre d'ordre dans la théorie de Ginzburg-Landau. En revanche, dans cette définition le gap supraconducteur possède une phase et une amplitude (Figure-I-10). Cependant,

l'existence de paires de Cooper et d'un gap dans les excitations ne suffit pas à expliquer pourquoi un courant peut circuler sans dissipation dans un supraconducteur.



**Figure-I-10**-Densité d'état  $N(E)$  au voisinage du niveau de Fermi  $E_F$ , en fonction de l'énergie  $E$ , dans un métal (trait pointillé) et dans un supraconducteur (trait plein). Un gap d'amplitude  $2\Delta$  apparaît. La zone verte indique les états occupés [33].

### IV-3-La théorie de Ginzburg-Landau :

La théorie de Ginzburg-Landau permet une analyse poussée des propriétés supraconductrices. Elle est phénoménologique et ne propose pas d'explication microscopique de la supraconductivité. Elle utilise les résultats des travaux de L. D. Landau (1938) sur les transitions de phase du second ordre. Cette théorie définit un paramètre d'ordre  $\psi$  appelé « fonction d'onde des électrons condensés ». Ce paramètre d'ordre mesure la brisure de symétrie  $U(1)$  dans l'état supraconducteur et par conséquent la densité locale d'électrons supraconducteurs. Une énergie libre variationnelle, possédant la symétrie de la phase à haute température, est construite en fonction du paramètre d'ordre  $\psi$  et du potentiel vecteur  $\mathbf{A}$ .

$$F_{\text{var}} = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{a(T - T_c)}{2} |\psi|^2 + \frac{b}{4} |\psi|^4 + \frac{(\nabla \times \mathbf{A})^2}{2\mu} \right] \quad (1.3)$$

La minimisation de cette énergie libre, par rapport à  $\psi$  et à  $\mathbf{A}$ , donne deux équations : la première établissant la relation entre  $\psi$  et la densité locale d'électrons supraconducteurs  $n_S$  ( $n_S = |\psi|^2$ ) et la seconde de Maxwell-Ampère établissant la relation entre la densité de courant et  $\psi$  et  $\mathbf{A}$ . En absence de champ magnétique ( $H = 0$ ) et dans le cas à une dimension, le paramètre d'ordre varie comme :  $\psi(x) = |\psi|_\infty f(x/\xi)$  où  $\xi$  est la longueur de cohérence. Lorsque le champ magnétique est appliqué ( $H \neq 0$ ), une profondeur de pénétration  $\lambda$  est définie correspondant à celle de London lorsque  $\psi$  est uniforme. La théorie définit un paramètre  $\kappa = \lambda/\xi$ , dit de Ginzburg-Landau, indépendant de la température. Ce paramètre permet de classer les supraconducteurs en deux types : ceux de type I lorsque  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ , ceux de type II lorsque  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ .

### **V-Supraconducteurs à haute température critique (SHTC) :**

Les SHTC sont presque tous des cuprates, c'est-à-dire des composés à base d'oxyde de cuivre CuO. Ils comportent généralement un ou plusieurs plans CuO<sub>2</sub> dans leur structure. Les différents modèles théoriques leur attribuent des propriétés particulières. Ainsi, l'YBaCuO et les composés au bismuth sont des céramiques possédant une maille assez complexe et une forte anisotropie due à la superposition des plans supraconducteurs CuO<sub>2</sub> (nommés plans ab) et de plans isolants. Ces plans isolants ont deux fonctions : stabiliser la structure cristallographique de l'ensemble et constituer un réservoir de charges pour les plans supraconducteurs.

### **V-1-Propriétés générales**

#### **V-1-1-Structure**

La structure de tous les cuprates présente un ou plusieurs blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO<sub>6</sub> aux sommets

duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui-même centré dans une maille cubique. Le plan  $\text{CuO}_2$  est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et ont une symétrie quadratique [41]. Les matériaux peuvent être ainsi classifiés suivant le nombre de couches  $\text{CuO}_2$  et on a par exemple :

- matériaux à une seule couche :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  (Bi2201),  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$  (Hg1201), et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) ;
- matériaux bicouche :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  (Bi2212),  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+d}$  (Hg1212), et  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-d}$  (Y123) ;
- matériaux tri couche :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  (Bi2223) et  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  (Hg1223).

Le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  a une corrélation directe avec les propriétés supraconductrices. De manière générale, la température critique  $T_c$  augmente lorsque le nombre  $n$  de couches  $\text{CuO}_2$  augmente. Cette règle est vérifiée dans la même famille de composés comme ceux au bismuth par exemple.

Beaucoup de cuprates, tels que Y123 et Bi2212, possèdent une légère distorsion orthorhombique. Les cuprates sont classés suivant l'élément principal (Y, Bi, La, Tl, Hg, etc.) intervenant dans la formule [42,43].

### **V-1-2-Anisotropie :**

Les propriétés supraconductrices des SHTC sont déterminées par leur structure lamellaire. L'anisotropie de cette structure a pour conséquence, le comportement anisotrope de la densité du courant critique et du champ magnétique critique. La densité de courant critique est élevée lorsque la direction du courant est suivant les plans  $\text{CuO}_2$

mais deux à trois ordres de grandeur plus petite lorsque cette direction est perpendiculaire à ces mêmes plans  $\text{CuO}_2$ . Ceci est dû au fait que le passage du super courant à travers la couche isolante d'oxyde métallique se réalise par effet tunnel. De même, le champ magnétique critique est beaucoup plus élevé lorsqu'il est appliqué dans la direction perpendiculaire aux plans que dans celle parallèle à ces mêmes plans [44].

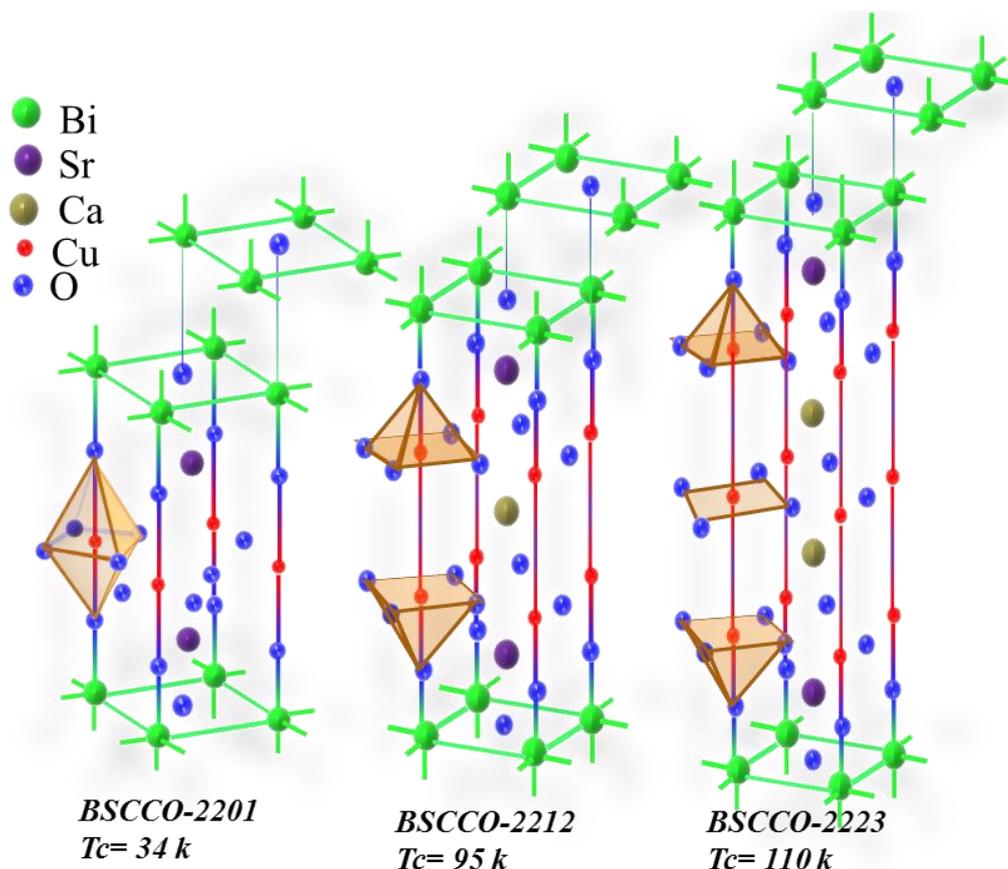
## V-2- Structure cristallographique des BSCCO :

La cellule unitaire cristallographique des composés BSCCO contient trois types de couches (Figure-I-12). Il y a les couches réservoir de charges ( $\text{SrO}$  et  $\text{BiO}$ ) et juste au-dessus les couches supraconductrices ( $\text{CuO}_2$ ). Dans cette couche, il est possible avec le dopage de varier les propriétés supraconductrices. Une couche isolante ( $\text{CaO}$ ) est positionnée au-dessus séparant deux couches  $\text{CuO}_2$ . La couche  $\text{CaO}$  et les deux couches  $\text{CuO}_2$  forment une jonction Josephson. Les structures BSCCO sont presque les mêmes : Bi-2212 comprend deux unités répétitives tandis que Bi-2201 a un plan  $\text{CuO}_2$  de moins et aucune couche Ca et que Bi-2223 a un plan  $\text{CuO}_2$  et une couche Ca supplémentaires [45].

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur la phase Bi-2212 car sa  $T_c$  est suffisamment élevée et sa synthèse assez facile. Cette phase est thermodynamiquement stable sur un intervalle important de température dans la gamme stœchiométrique par rapport à la phase Bi-2223. La structure cristalline du supraconducteur Bi-2212 est constituée d'un empilement naturel de couches supraconducteur-isolant-supraconducteur formant une Jonction Josephson Intrinsèque. Cette propriété ajoutée à une grande anisotropie structurelle et électrique explique en partie la supraconductivité

dans ces matériaux. Elle est utilisée dans de nombreuses applications. La Jonction Josephson Intrinsèque peut être utilisée pour générer un rayonnement térahertz (THZ) pouvant servir dans la caractérisation des matériaux, la biologie, les télécommunications, la médecine et les systèmes de sécurité. Ainsi, un rayonnement THZ fort, continu et monochromatique a pu être généré en utilisant un monocristal de Bi-2212 [46].

Le composé montre des applications prometteuses parce qu'il peut être facilement traité thermiquement pour obtenir un matériau hautement texturé avec une distribution uniforme du courant supraconducteur le long de conducteurs tels que les rubans enrobés d'argent, les fils et les câbles de grandes longueurs. [47]



**Figure-I-12-**Structures cristallines des différentes phases BiSCCO [48].

La famille des composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (ou système BSCCO) se compose essentiellement de trois phases supraconductrices : Bi2201, Bi2212 et Bi2223 [49]. Parmi ces phases, la première phase découverte est la phase (Bi2212) en 1988 [50].

Dans la structure des composés de cette famille, contenant  $n$  plans  $\text{CuO}_2$  par demi-cellule:

- Les plans  $\text{CuO}_2$  sont responsables des propriétés supraconductrices ;

- Les deux plans  $\text{BiO}$  jouent le rôle de réservoir de charges.

- Les plans supplémentaires  $\text{SrO}$  assurent la stabilité de la structure.

A partir de  $n=2$ , les plans des atomes de  $\text{Ca}$  s'intercalent entre les plans voisins de  $\text{CuO}_2$ . La structure de ces composés est souvent orthorhombique avec des paramètres de maille  $a$  et  $b$  très proches (ce qui fait parfois qualifier la structure de pseudo tétragonale), alors que le paramètre  $c$  varie selon la phase. Le paramètre de maille  $c$  varie, de manière plus importante, en fonction de la teneur en oxygène ainsi que de la composition cationique. Les valeurs moyennes des paramètres de maille des trois composés, au voisinage de l'état optimal, sont reportées dans le Tableau.

II.2. La structure de ces composés appartient au groupe d'espace  $Fmmm$ .

**Tableau-I-3-** : Valeurs des paramètres cristallins selon la phase pour l'état optimal [51].

Phase	a(Å)	b(Å)	c(Å)
<b>Bi2201</b>	<b>5.362</b>	<b>5.374</b>	<b>24.6</b>
<b>Bi2212</b>	<b>5.414</b>	<b>5.418</b>	<b>30.7</b>
<b>Bi2223</b>	<b>5.414</b>	<b>5.418</b>	<b>37.1</b>

## VI- L'effet de substitution dans BSCCO :

### VI-1 Études de substitution dans Bi-2212 :

La substitution d'un atome constituant par un atome différent est une commune méthode pour sonder les divers paramètres qui affectent la supraconductivité. Par exemple la concentration des trous peut être modifiée par substitution avec un atome de valence différente et des relaxations structurales peuvent être induites quand la taille de l'atome de substitution est très différente de celle de l'atome qui est substitué. Il existe de nombreux résultats publiés sur la substitution dans le  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  mais seuls les types de substitution sélectionnés seront couverts [42].

Puisque la supraconductivité réside dans le plan CuO, la substitution sur le site de cuivre est considérée comme d'importance critique. L'effet de la substitution sur le site de cuivre par des métaux de transition 3d est citée par de nombreux de travaux. Le mécanisme de suppression  $T_c$  peut permettre d'expliquer la transition métal-isolant trouvée dans les supraconducteurs de haute température

Il y a aussi une transition métal-isolant à environ 0.5Ca: 0.5Y.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  est un isolant antiferromagnétique. La  $T_c$  atteint un maximum au niveau bas de substitution.

Boekholt et al [53] ont trouvé  $T_c$ , diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration de l'impureté. La stœchiométrie réelle, c'est-à-dire la composition des éléments, n'a pas été confirmée, sauf pour un motif XRD monophasique. Lorsque  $x > 0,04$ , dans la solution solide stœchiométrique  $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca} (\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2 \text{O}_{8+\delta}$  le composé devient Bi-2201 phase de nature semi-conductrice. Ceci est dû au fait que le stœchiométrique Bi-2212 est déficient en éléments alcalino-terreux Sr et Ca comparé à

Bi. (c'est pourquoi on a choisi la stœchiométrie Bi-2212 pour la présente étude et jusqu'à une concentration de  $x = 0.10$  composés monophasiques ont été obtenus après dopage avec Ni). Pour  $x = 0$ , le rapport (Sr + Ca) à Bi a été trouvé égal à  $\approx 1,5$  alors que lorsque  $x = 0,04$ , le rapport devient l'unité et la phase d'impureté Bi-2201 apparaît. En outre, il a été constaté que seulement 8% de la Co est en cours substitué au site de cuivre et l'excès de Co est incorporé dans la structure cristalline. Ce donne indirectement la preuve de la nécessité d'une préparation hors-stœchiométrie de Bi-2212. Ainsi sans affecter la structure cristalline 1:1 la substitution I n'est pas possible.

La substitution de Pb par Bi est intéressante pour un certain nombre de raisons. Le double couche de BiO est relativement vide donc la substitution avec un atome plus gros tels que Pb permettra de réduire les espaces vacants. En outre, les substitutions impliquant le BiO couche affectera certaines caractéristiques qui lui sont associées à savoir; la structure modulation, le transfert de charge entre les couches BiO et CuO<sub>2</sub>, et excès d'oxygène. Les dimensions du treillis et la modulation structurale contre le contenu de Pb. La modulation structurale disparaît à un certain niveau de la teneur en Pb et encore la supraconductivité est observée qui montre que la modulation structurale dans le Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> n'est pas nécessaire pour l'occurrence de la supraconductivité. La substitution de Pb augmente généralement la T<sub>c</sub> surtout si combiné avec un recuit dans une atmosphère spéciale. La distorsion structurale dans un réseau monoclinique et une T<sub>c</sub> 98 K ont été observées par Kambe (1990). Une double T<sub>c</sub> à  $\approx 120$  K et  $\approx 106$  K a été obtenu par Padam (1993 et 1995) leur échantillon était instable et s'il était soumis à un recyclage thermique entre l'azote liquide et la température ambiante les deux T<sub>c</sub> fusionneraient à  $\approx 92$  K. Sb a été substitué à Bi mais Sb n'entre pas dans la structure Bi2212, à la place, une phase monoclinique séparée est formée.

Incompatibilité dans la coordination de l'oxygène est cité comme la raison pour laquelle Sb ne peut pas se substituer à Bi.

## **VII-Applications des supraconducteurs :**

La supraconductivité joue aujourd'hui un rôle prépondérant dans la conception et la réalisation des très grands instruments dédiés à l'exploration de la matière. Employée dans les accélérateurs de particules pour développer les électroaimants supraconducteurs qui dévient et focalisent les faisceaux de particules, elle intervient également dans le domaine des cavités radiofréquence (RF) qui génèrent le champ électrique qui accélère les particules chargées au centre du faisceau [54].

### **VII-1En électrotechnique :**

Peuvent être classées suivant trois domaines fondamentaux qui sont :

#### **1-Le transport d'énergie :**

Il existe de nombreux projets et brevets de cryolisations supraconductrices fonctionnant en continu ou en alternatif.

#### **2-Le stockage d'énergie :**

Des travaux ont été menés à bien dans ce domaine, tendant à définir la forme du bobinage supraconducteur, la mieux adaptée, compte tenu des propriétés supraconductrices et mécaniques des matériaux utilisés. On pourrait inclure dans ce domaine les multiples applications des électroaimants supraconducteurs.

#### **3-La conversion des énergies :**

Dans ce domaine, les principales applications étudiées sont :

- a- les pompes à flux.

- b- les redresseurs.
- c- les transformateurs.
- d- les machines tournantes.

## **VII-2En magnétisme :**

S'il est un domaine dans lequel la supraconductivité a joué un rôle essentiel, c'est celui de l'imagerie médicale. La technologie de l'IRM, outil de diagnostic et de recherche désormais incontournable, est en effet une retombée directe des recherches menées sur le sujet. Spécifiquement, la base d'une IRM est de créer un champ magnétique très fort et homogène sur un volume suffisant afin que les protons de l'eau du corps du sujet puissent tous « tourner sur eux-mêmes » à la même fréquence. Il s'agit là d'une première difficulté technologique, résolue avec la supraconductivité qui permet de disposer de champs magnétiques intenses, stables et uniformes. Outre l'IRM haut champ, la supraconductivité intervient dans la fabrication des capteurs magnétiques qui sont à la base d'autres techniques d'imagerie médicale : l'IRM bas champ, la magnétoencéphalographie (MEG) et la magnéto-cardiographie (MCG) [54].

### **Les SMES (Superconducting Magnetic Storage) :**

L'idée de stocker de l'énergie dans une bobine supraconductrice en court-circuit remonte à 1969 avec les travaux de M. Ferrier [55]. Une bobine supraconductrice permet en effet de faire circuler un courant électrique sans dissipation d'énergie et donc de produire un champ magnétique qui devient permanent une fois le bobinage bouclé sur lui-même par un connecteur supraconducteur. Une bobine supraconductrice permet donc le maintien de l'énergie stockée dans la bobine de manière théoriquement permanente.

Utiliser un aimant résistif serait impossible puisque l'énergie serait dissipée en quelques ms. Parmi les propriétés très intéressantes des SMES on peut noter sa capacité à se décharger très rapidement (sur des durées inférieures à la seconde), son rendement très intéressant (>95%) et le nombre de cycles de charge/décharge très élevé (potentiellement infini). Un SMES est donc davantage une source de courant impulsionnelle qu'un dispositif de stockage d'énergie. C'est aussi une excellente solution pour des alimentations non-interruptibles ou certains FACTS (Flexible AC Transmission System), équipements statiques pour améliorer le fonctionnement des réseaux électriques. La nécessité de sources impulsionnelles d'énergie pour des applications émergentes comme les lanceurs électromagnétiques à vocations militaires ou civiles offre aussi d'autres opportunités aux SMES. Le SMES est alors une solution particulièrement bien adaptée et apporte des avantages substantiels par rapport aux solutions conventionnelles, en termes de rendement, mais aussi de légèreté et d'encombrement [45].

# *Chapitre II*

## *Elaboration et techniques de caractérisations*

## **I-Introduction :**

Différentes méthodes sont utilisées pour la préparation des échantillons supraconducteurs à haute température critique à base bismuth telles que : réaction à l'état solide, coprécipitation, Sol-Gel, spray drying, Freeze drying citrates. Pour la synthèse de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode Sol-Gel.

Cette méthode consiste à mélanger des poudres sous forme nitrates avec des produits liquides pour trouver une solution aqueuse et ensuite des traitements thermiques (calcination et frittage) sont faits.

## **II-Les techniques d'élaboration :**

### **II-1-Élaboration des poudres :**

#### **1-La voie solide :**

Cette méthode, à la base de la métallurgie des poudres, consiste en la réaction de deux ou plusieurs phases à haute température (opération souvent appelée frittage), après de nombreux broyages.

#### **2-Sol gel :**

Le procédé sol-gel correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » à un état colloïdal appelé « gel ». Le sol correspond à la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel dans un solvant organique (alcool, méthanol, éthanol...). Le passage du « sol » au « gel » s'effectue dans un premier temps par une série de réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique pour former une suspension colloïdale et dans deuxième temps par un processus de vieillissement. L'état solide est obtenu par calcination du « gel ».

Pour former le gel, premier précurseur de la phase désirée, il est nécessaire de mélanger les deux solutions. On utilise tout d'abord un agitateur magnétique

chauffant et une partie de l'ammoniaque s'évapore. L'évaporation se fait rapidement. Le système est alors dans l'état « gel ». Après pyrolyse du gel, le précurseur obtenu est réduit en poudre par un broyage manuel dans un mortier, puis subit un cycle thermique de calcination et frittage.

La difficulté est d'éviter la précipitation prématurée d'un des cations lorsque le solvant s'évapore, ce qui ferait perdre tout l'avantage de l'homogénéité obtenue par la mise en solution [57].

### **3-Coprécipitation :**

La méthode consiste à obtenir la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation est un procédé rapide, consistant en l'addition dans la solution, le produit insoluble en modifiant le pH. Les cations sont précipités ensemble pour obtenir une poudre fine et homogène. La difficulté de cette méthode est de déterminer les conditions (PH, concentration, température,...) pour lesquelles la coprécipitation est la plus complète possible pour tous les cations en présence. La poudre obtenue peut alors être calcinée ou frittée.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  est le premier SHTC préparé par coprécipitation de type oxyde métallique. C'est une méthode plus efficace pour séparer la phase solide de la solution [58].

### **4-La microémulsion:**

Cette méthode permet de former des microréacteurs (micelles inverses) en dispersant un milieu réactionnel polaire (eau, alcool) au sein d'une phase apolaire (huile: ex. n-alcane).

La stabilisation de la microémulsion est assurée par un surfactant qui permet de former une barrière entre ces phases. La taille et la forme des particules dépendent principalement des proportions de la phase dispersée et du surfactant au sein de la phase continue.

### **5-Voie citrate:**

L'intérêt de cette technique réside dans le piégeage homogène des cations mise en solution dans l'intégralité du volume du gel. Ainsi lors des calcinations, la diffusion des éléments est facilitée et conduit plus rapidement à la formation de la phase. Des solutions de nitrates  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sont mélangées. Du citrate d'ammonium est rajouté pour complexer tous les cations [59]. Le gel organique tridimensionnel est produit en rajoutant de l'acrylamide et du méthylenediacrylamide.

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

### **6-Monocristaux :**

La plupart de ces composés ne sont pas stable à leur point de fusion, il n'est donc pas possible de préparer des monocristaux par des méthodes classiques de tirage.

LaSrCuO<sub>4</sub> et le seul composé qui se prête à cette méthode, et encore pas dans toutes les proportions de La-Sr.

Dans un four à image, il est possible d'obtenir de gros cristaux (quelques cm). Bi2212 permet également le tirage de cristaux, mais la nature feuilletée du matériau conduit toujours à un empilement de monocristaux de quelques microns d'épaisseur plutôt qu'à un gros monocristal.

Les composés à base de Thallium, de bismuth et de mercure peuvent être synthétisés sous forme de monocristaux en tube scellés. La composition stœchiométrique est introduite dans un creuset d'alumine dans un tube scellé. Le scellage du tube empêche les produits volatils de s'échapper. Une descente très lente en température au voisinage du point de fusion permet la croissance de petits cristaux. Là encore un recuit vers 400C° permettra d'optimiser la quantité d'oxygène. La taille de tous ces monocristaux reste la plupart du temps inférieure au millimètre, ce qui limite leur intérêt à des études fondamentales de leurs propriétés.

## II-2- Élaboration de couches minces :

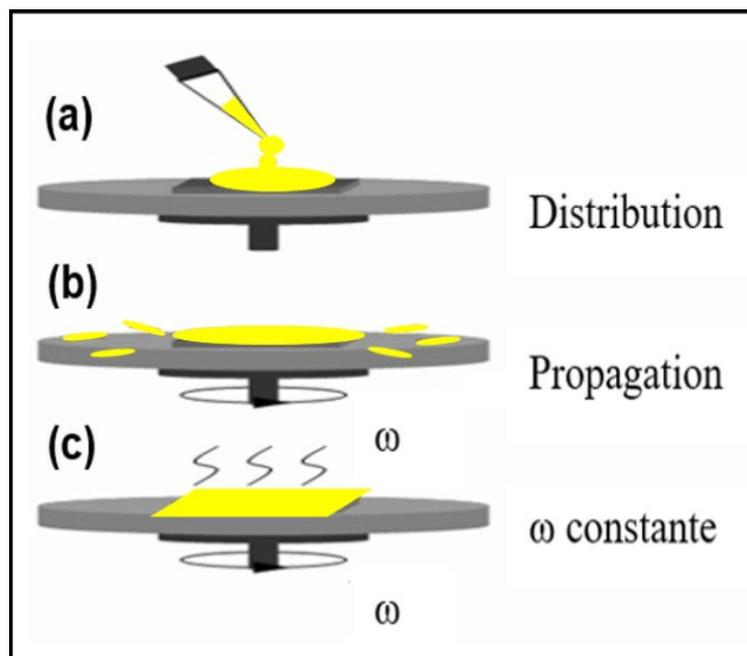
Les principales méthodes pour réaliser de tels dépôts de couches minces sont :

- Le dépôt par centrifugation-évaporation ;
- Le dépôt par ablation laser ;
- Le dépôt par pulvérisation cathodique ou « sputtering » ;
- Le dépôt par évaporation sous vide ;
- L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ;
- Les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur dont MOCVD.

Plusieurs méthodes de synthèse de ce type de composés sont décrites dans la littérature.

### 1-Le dépôt par centrifugation-évaporation ou « spin-coating » :

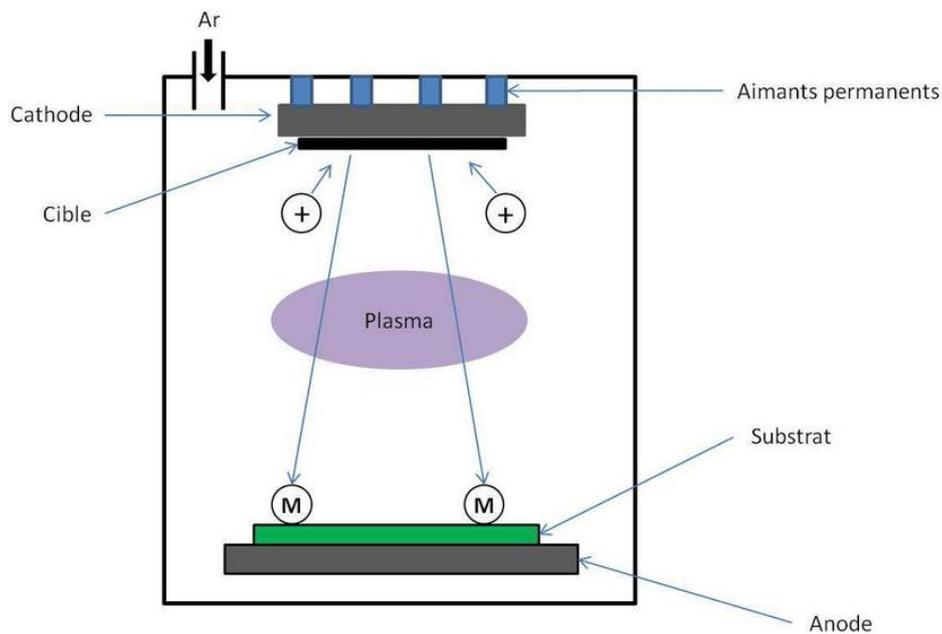
Cette méthode (Figure-II-1) permet de déposer des couches minces sur divers substrats (Si, SiO<sub>2</sub>, Pt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à partir d'une solution liquide appelée « gel », en utilisant la force centrifuge induite par une rotation du système portant le substrat (tournette) ; une fois formée, la couche suit généralement un traitement thermique permettant l'évaporation du solvant[60].



**Figure-II-1**-Schéma de dispositif de dépôt sur substrat tournant [60].

### 2-La pulvérisation cathodique :

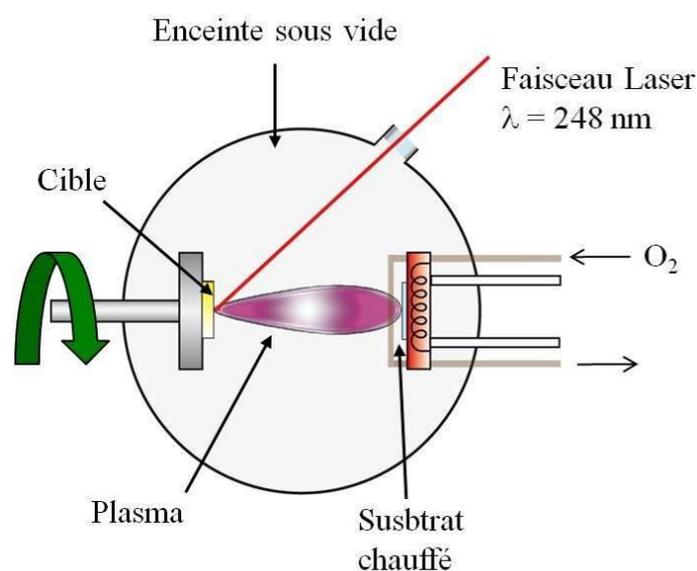
Cette technique de dépôt consiste à bombarder une cible (matériau à déposer) par des ions (généralement d'argon Ar<sup>+</sup>) accélérés sous un champ électrique [61]. Lors du bombardement, des atomes de la cible sont éjectés de la surface et envoyés sur un substrat où ils se déposent(Figure-II-2).



**Figure-II-2**-Schéma du dispositif de dépôt par La pulvérisation cathodique [62].

### 3-L'ablation laser :

Cette méthode (Figure-II-3) consiste en une interaction d'un faisceau laser pulser avec une cible constituée par le matériau à déposer. Lors de l'impact du faisceau laser, la cible est vaporisée. Il se forme un plasma et une onde de choc qui envoie les particules évaporées sur un substrat placé vis à vis.

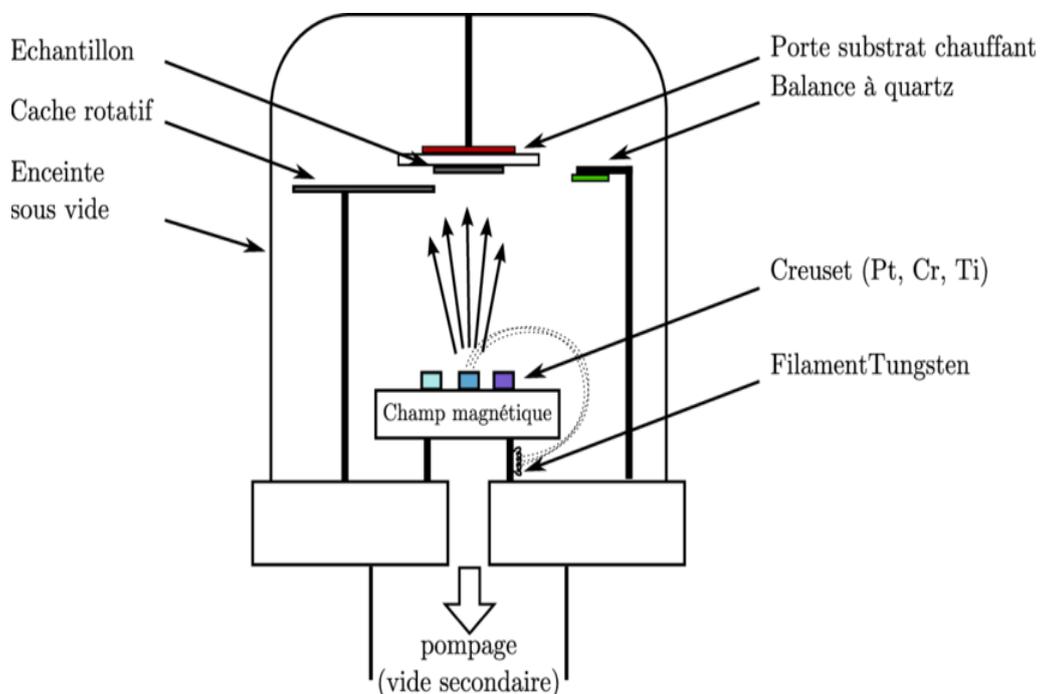


**Figure-II-3**-Schéma de principe simplifié de l'ablation laser de plume de matière éjectée lors de l'impact du laser sur la cible [48].

#### 4-Le dépôt par évaporation sous vide :

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir (Figure-II-4) [64]. Sa mise en œuvre comporte trois phases :

- Mise sous vide de l'enceinte de dépôt ( $P < 10^{-6}$  mbar) ;
- Evaporation du matériau à l'aide d'un creuset chauffé à haute température ;
- Condensation de la vapeur sur le substrat.



**Figure-II-4**-Schéma de principe dépôt par évaporation sous vide [65].

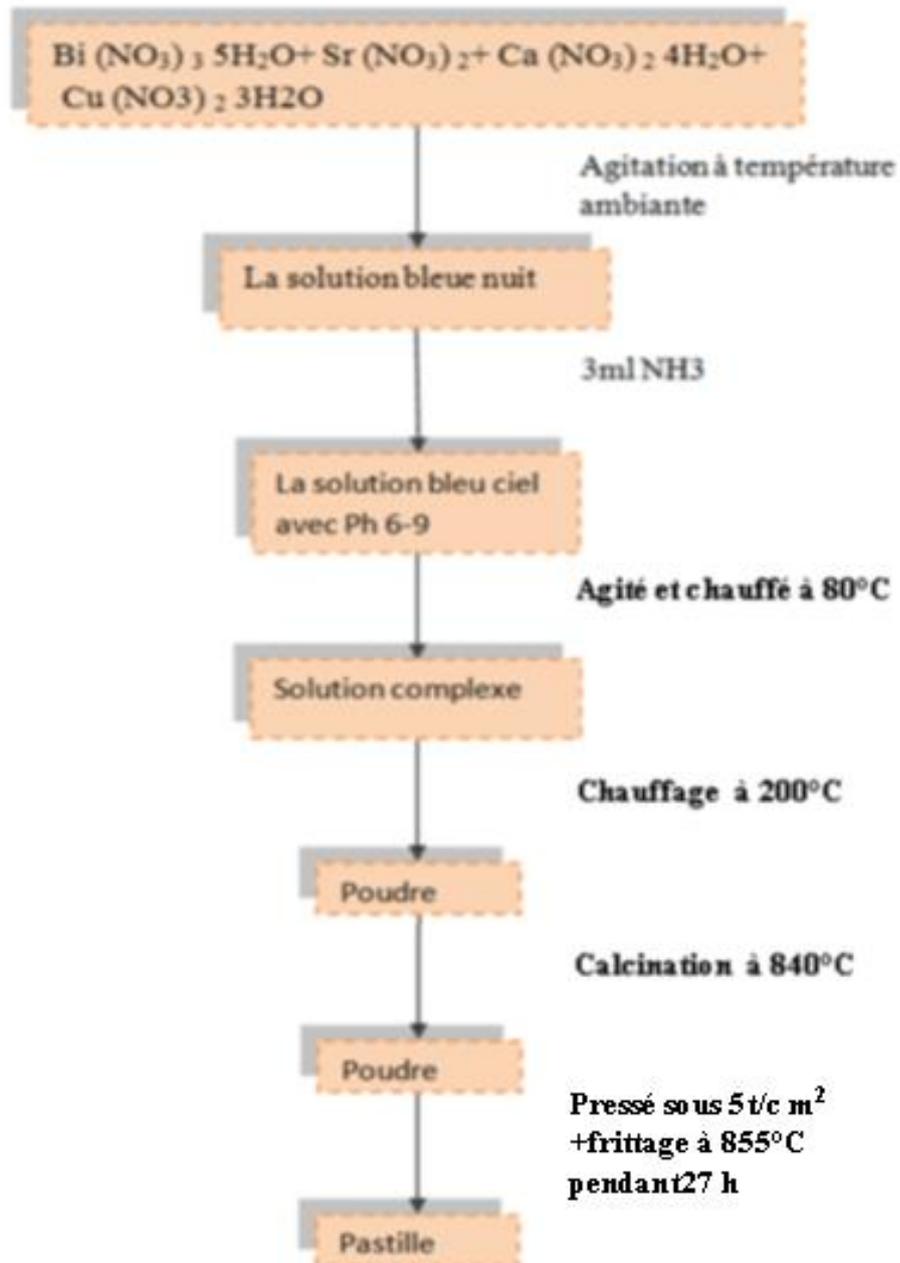
### III-Elaboration et technique de caractérisation :

#### III-1-Elaboration des échantillons

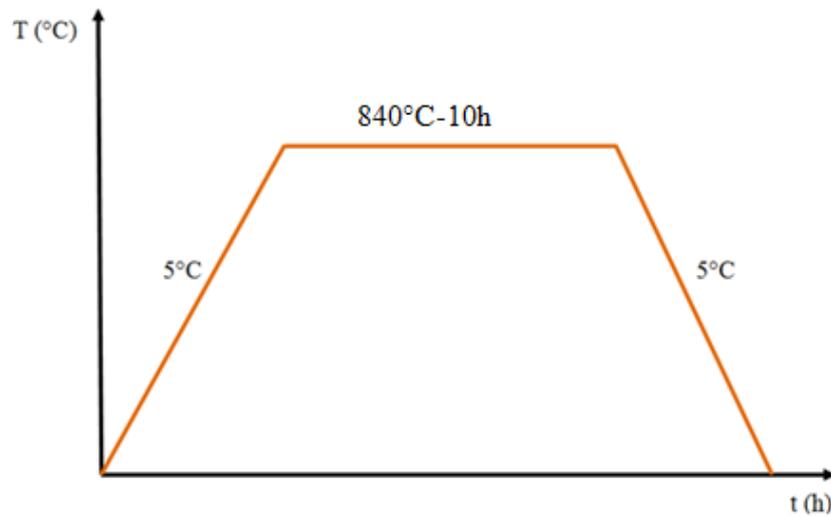
Les céramiques supraconductrices de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ont été préparées par voie sol-gel en utilisant  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  comme précurseurs (pureté 99,99%, Aldrich).

Les produits de départ, pondérés en quantité stœchiométrique, ont été dissous dans un mélange d'eau distillée et d'acide nitrique, en commençant par  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Sous agitation à température ambiante, à ce stade, la solution est bleu foncé, on ajoute goutte à goutte 3 ml de concentration molaire en  $\text{NH}_3$  à 25% jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 6 et 9. Et la solution devient bleu ciel sans signe de précipitation, en suivant les processus décrits dans la (Figure-II-5). La solution obtenue est ensuite agitée et chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant deux heures jusqu'à ce qu'elle devienne complexe. Le gel obtenu est alors chauffé à  $200^\circ\text{C}$ , pendant 30 mn environ, pour le transformer en poudre. Ensuite, la poudre obtenue est calcinée (figure-II-6) dans un four électrique à  $840^\circ\text{C}$  pendant 10h. La poudre calcinée est ensuite broyée puis pressée, sous  $5\text{ t/cm}^2$ , sous forme de pastilles figure-II-7. Les pastilles sont ensuite frittées à  $855^\circ\text{C}$  pendant 27 h. Le programme thermique pour le frittage est représenté sur la figure-II-8.

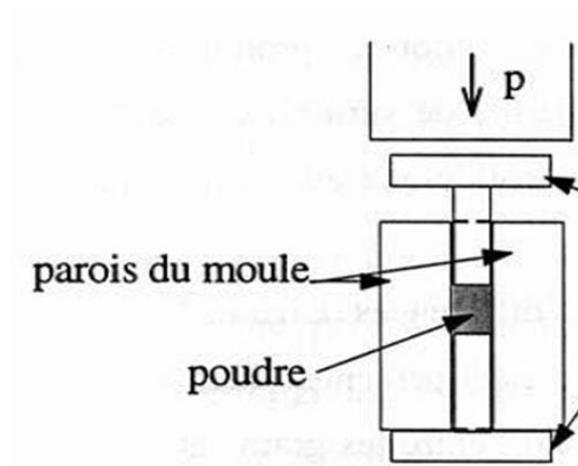
L'utilisation du logiciel Dicvol04 [67] permet le calcul les paramètres de maille.



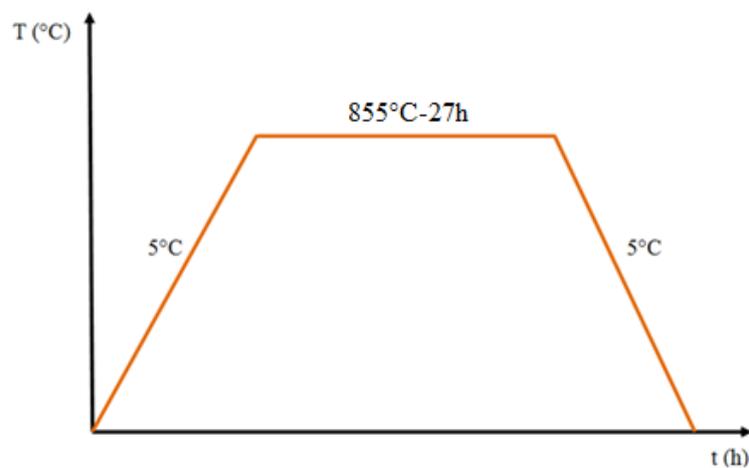
**Figure-II-5-** Organigramme de préparation des échantillons.



**Figure-II-6-** Programme thermique pour la calcination.



**Figure-II-7-** Schéma d'un moule de pressage uni-axial.



**Figure-II-8-** Programme thermique pour le frittage.

### III-2-Techniques de caractérisation

#### 1-Diffraction des rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'utilisation de l'interférence des ondes de photons X diffusées par un réseau périodique. C'est-à-dire que, les photons X auront une interaction avec les électrons des atomes de la maille [68].

La technique de diffraction des rayons X est une méthode polyvalente pour déterminer les différentes phases, la structure cristalline, les défauts du réseau, la déformation du réseau et la texturation d'un échantillon et la taille des cristallites (en cas de nanoparticules) avec une grande précision [2].

Le diffractomètre à rayons X fonctionne sur le principe de Bragg loi de diffraction Les modèles de diffraction sont observés lorsque les rayons X empiètent sur la structure périodique avec des variations géométriques sur l'échelle de d'onde du rayonnement [2].

Dans un cristal la loi de Bragg est vérifiée si la distance  $d_{hkl}$  inter-réticulaire du plan cristallin diffractant et  $\lambda$  la longueur d'onde de la source vérifient la relation  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ , où  $n$  est un entier (appelé ordre de diffraction) et  $\theta$  le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur). On observe alors un pic d'intensité dans la direction  $2\theta$  lors d'un balayage de  $2\theta$  [68].

La caractérisation structurale des échantillons a été obtenue sur un diffractomètre à rayons X (XRD) Expert Poudre Panalytical PW3040 / 60, en utilisant un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  de cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et une géométrie de Bragg-Brentano avec un angle  $2\theta$  variant de  $5^\circ$  à  $70^\circ$  avec un pas de  $0,0130^\circ$ . L'utilisation du fichier de données JCPD-ICDD [66] permet l'identification de la phase.

Les diagrammes DRX permettent aussi d'obtenir une première estimation de la proportion des phases présentes, et de la texture de la phase supraconductrice.



**Figure-II-9-** l'appareil de Diffraction des rayons X Expert Powder Panalytical PW3040/60[69].

## **2-Microscope électronique à balayage (MEB) :**

La technique du MEB est basée sur les travaux de Max Knoll [69] et M. Von Ardenne [70] dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des MEB et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par Cambridge Instrument Co.

Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nm et 20 nm.

Le microscope électronique à balayage est utilisé pour l'étude de la surface de l'échantillon et de sa topographie ou morphologie. L'analyse compositionnelle du matériau et d'autres propriétés sont aussi possibles.

La morphologie des pastilles a été observée par microscopie électronique à balayage à la fois en mode électrons secondaires (SE) et en mode électrons rétrodiffusés (BSE).

Le mode BSE a plus particulièrement été utilisé pour vérifier la pureté des échantillons. En effet, le taux d'électrons rétrodiffusés est fonction du carré de la masse atomique moyenne du composé observé. Ce qui se traduit par une correspondance entre la densité d'une phase et la nuance gris observée sur l'image. Plus le taux d'électrons détectés est important-nuance claire- plus la phase correspondante a une densité élevée.

Dans ce travail, les pastilles de BSCCO ont été caractérisées par le microscope JEOL JSM – 7200 voir Figure-II-10. Les images de la surface de l'échantillon sont prises avec un grossissement de 7000 et une énergie du faisceau incident de 15 Kv.

EDS est une méthode d'analyse souvent couplée au MEB. C'est une méthode d'analyse puissante permettant un dosage très précis des différents cations présents dans les pastilles. Elle nous a permis de confirmer pour les échantillons la composition obtenue en ce qui concerne les cations de Bi, Sr, Cu et Ca.

La composition des pastilles a été estimée par microanalyse (Energy Dispersive Spectrometry) en utilisant la correction ZAF (Z pour le numéro atomique, A pour absorption et F pour la fluorescence), sans échantillon étalon et en considérant les raies  $K\alpha_1$  pour Ca et Cu et  $L\alpha_1$  pour Ba et Tl. En absence d'étalons, cette méthode d'analyse a une précision de l'ordre de 5% pour les échantillons massifs.

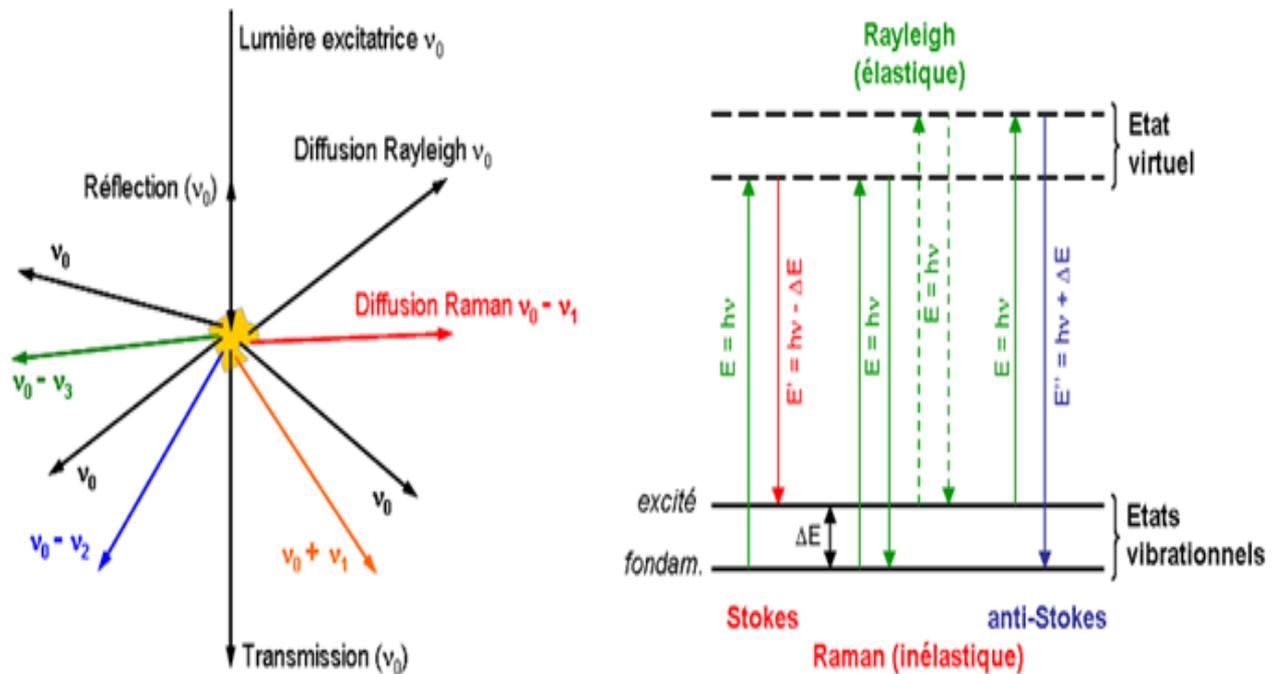


**Figure-II-10-** l'appareil de microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL JSM - 7200[71].

### 3-LA SPECTROSCOPIE RAMAN:

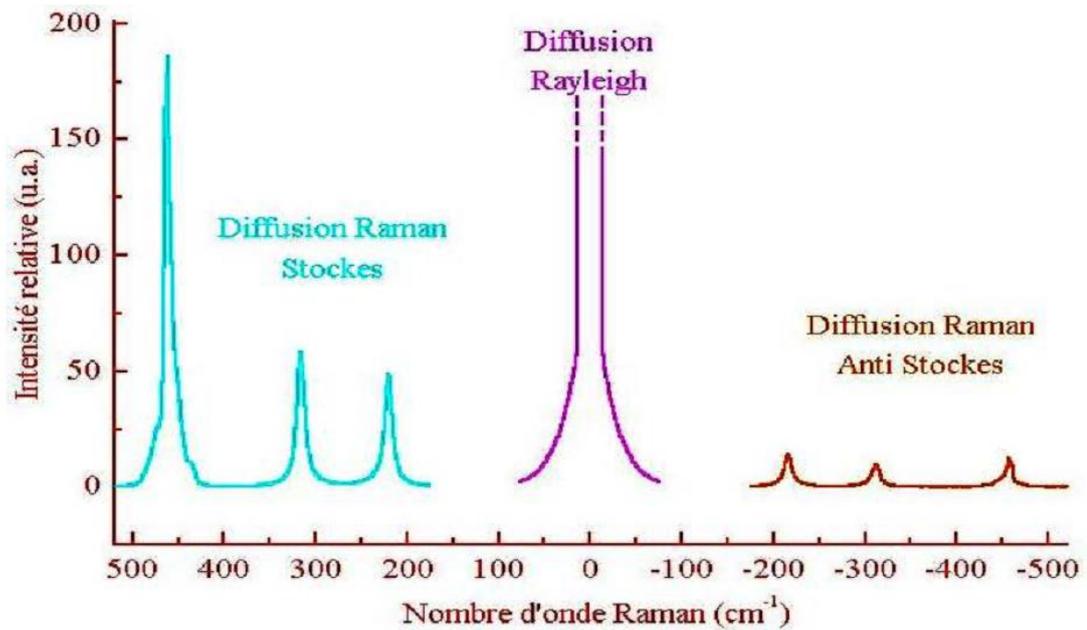
Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent, une partie de la puissance radiante est diffusée dans toutes les directions par rapport à celle du rayonnement incident. La diffusion par des particules ou des agrégats de dimensions plus faibles que la longueur d'onde du rayonnement incident est appelée diffusion Rayleigh (Figure-II-11). En 1928, le physicien indien C.V. Raman [72] découvrit que la longueur d'onde d'une petite fraction de la lumière diffusée différait (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique (Figure-II-11) et, de plus, que la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet.

Il reçut le Prix Nobel en 1930 pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique.



**Figure-II-11**-Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [72].

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure. Le déplacement ( $\nu_0 \pm \nu_{\text{Raman}}$ ) exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , est identique pour les raies correspondantes des deux séries. En effet, ces dernières concernent, respectivement en négatif (Stokes) ou en positif (anti-Stokes) le même échange d'énergie  $\Delta E$  tel qu'illustré à la figure-II-11. Par contre, l'intensité des raies (Figure-II-12) situées du côté des plus faibles énergies (les raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (les raies anti-Stokes), d'autant plus que l'on s'écarte de la raie excitatrice. Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux niveaux excités. En pratique, l'observation des raies Stokes sera privilégiée.



**Figure-II-12-**Spectre Raman du diffusion Rayleigh, Stokes et anti-Stokes [73].

Dans ce travail, les pastilles de BSCCO ont été caractérisées en utilisant le spectromètre Raman de type Lab. RAM HR HORIBA (figure-II-13).



**Figure-II-13-** Spectromètre Raman de type Lab. RAM HR HORIBA [74].

#### 4-Magnétomètre à SQUID :

Le SQUID est un dispositif de mesures magnétiques permettant de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur.

Il consiste essentiellement en une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées une ou deux jonctions Josephson : cette boucle fait partie du circuit de détection (figure-II-14) permettant la mesure magnétique. Grâce à l'état quantifié de la boucle supraconductrice et à l'extraordinaire comportement des jonctions Josephson, le SQUID est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de  $10^{-15}$  T (tesla), tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 5 T ou plus.

Le SQUID est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec le plus grande sensibilité.

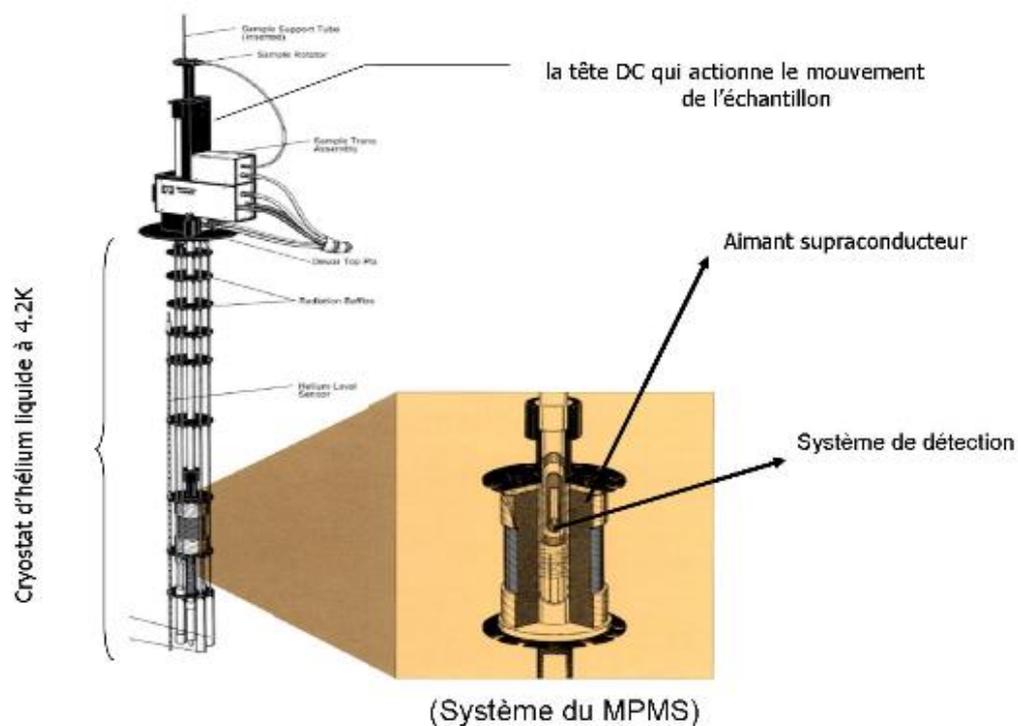
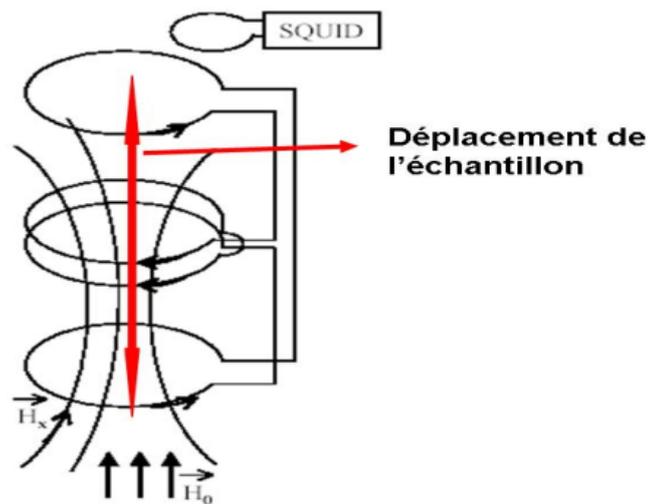


Figure-II-14-Schéma de la tête de détection) [75].

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines de détection, à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Les bobines sont très exactement compensées (figure-II-15). Lorsqu'on introduit un échantillon dans le système de détection, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant au sein des bobines. Ce courant ne peut s'amortir, car les fils sont supraconducteurs.

On réalise ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre des bobines, une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradient mètre au SQUID. Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) se comporte comme un convertisseur flux-tension. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et il suffit d'intégrer le signal SQUID sur 2 à 4cm pour obtenir la mesure.

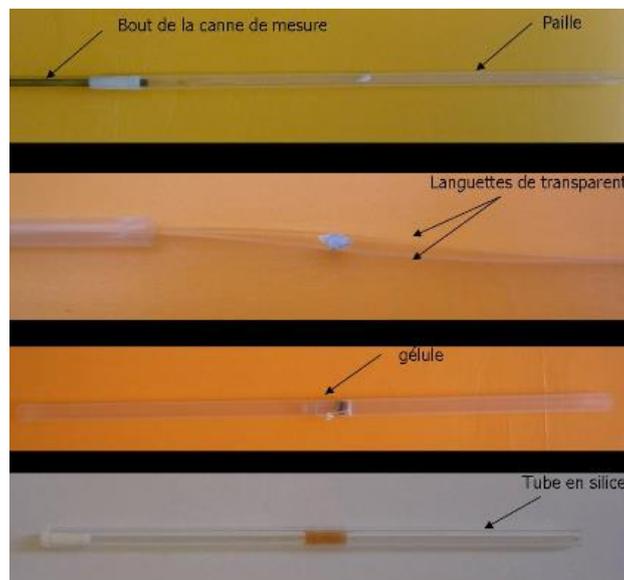
La mesure de la température critique est déduite de la partie réelle de la susceptibilité alternative magnétique en fonction de la température. Le dispositif expérimental qui utilisé dans ce travail est Magnétomètre à SQUID (MPMS, Rennes 1 Université, France) avec système de détection. Le circuit de détection se compose d'une bobine de détection supraconductrice couplée par induction à l'échantillon. Cette bobine de détection est reliée par des fils supraconducteurs à la bobine d'entrée du SQUID, de façon que le courant dans la bobine de détection agisse par induction sur le senseur du SQUID. L'étage électronique radiofréquence du SQUID produit une tension directement proportionnelle au courant circulant dans la bobine d'entrée. En ce sens, le SQUID agit comme un convertisseur parfait de courant à tension.



**Figure-II-15**-circuit de détection) [75].

On peut mesurer tout type d'échantillon (poudre, céramique, couche mince, verre, liquide...)

On utilise dans tous les cas une paille en plastique (moment magnétique nul sur la longueur) et l'on positionnera l'échantillon en son centre avec différents types d'attaches cf figure-II-16.



**Figure-II-16**- Modes de positionnement des échantillons : taille : < 4 mm en largeur et 2 cm en longueur ; masse : 1 à 200mg [75].

La susceptibilité magnétique représente le rapport sans dimension de l'aimantation sur le champ magnétique appliqué  $H$  :  $\chi = M/H$ . La mesure de la susceptibilité dépend du type de champ magnétique appliqué :

- Champ continu ou constant : on mesure la susceptibilité DC (Direct Current).
- Champ alternatif d'amplitude et de fréquence constante : on mesure la susceptibilité AC (Alternative Current) [75].

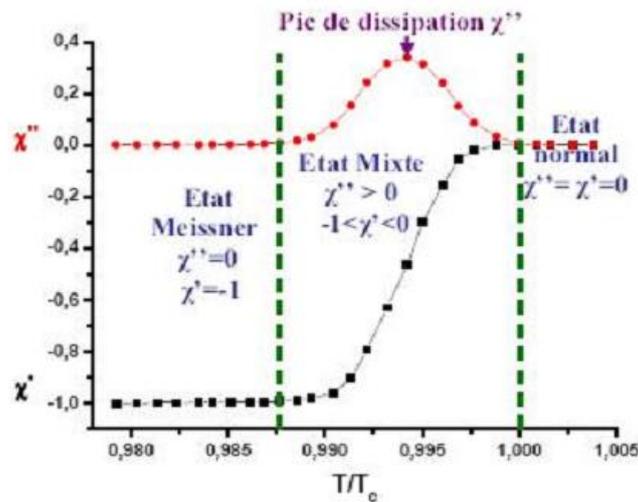
La susceptibilité AC est la plus utilisée parce qu'elle est la plus facile à mettre en œuvre. En effet, elle ne nécessite pas des valeurs importantes de champ magnétique et donc d'utiliser une bobine supraconductrice. La susceptibilité mesurée de cette manière est décomposée en deux parties réelle et imaginaire :

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

$\chi'$  ou partie réelle est la partie du signal mesuré en phase avec le champ alternatif appliqué. Elle est proportionnelle à l'énergie magnétique moyenne emmagasinée dans l'échantillon. Elle renseigne aussi sur la température de transition critique et permet de mettre en évidence la coexistence de plusieurs phases présentant des températures critiques différentes.

$\chi''$  ou partie imaginaire est la partie du signal mesuré en quadrature de phase avec le champ alternatif appliqué. Elle est proportionnelle à l'énergie transformée en chaleur pendant un cycle du champ AC (dissipation). Elle reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie magnétiques. Elle a également été mise à profit pour étudier séparément le comportement des grains et des joints de grains dans les céramiques supraconductrices.

La figure-II-17 donne un exemple idéalisé de variation de la susceptibilité AC en fonction de la température avec l'identification des différents états du matériau lors de la transition.



**Figure-II-17**-Parties imaginaire et réelle de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température [75].

Le Magnétomètre à SQUID (MPMS) utilisé pour faire les mesures de susceptibilité magnétique alternative ce travail est représenté dans la figure-II-18.



**Figure-II-18**-Magnétomètre à SQUID (MPMS) [56].

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation et d'analyse avec les discussions des propriétés physique qui peuvent en être déduites.

## **I-Etude structurale des composés $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ :**

### **I-1-Diffraction de rayons X (DRX):**

La figure-III-1- montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons non dopé et dopés par Ba avec un taux  $x = 0.01, 0.02, 0.03$  et frittés à  $840^\circ\text{C}$  pendant 27h. La superposition des spectres de DRX des échantillons illustre l'effet du taux de dopage par Ba sur l'obtention de la phase  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Avec l'incorporation du Ba on constate ce qui suit :

Les intensités des raies principales (008), (0010) et (0012) des échantillons dopés diminuent par rapport à celles de l'échantillon non dopé.

Dans les échantillons dopés, l'intensité des raies principales augmente lorsque le taux de dopage s'accroît.

Les spectres montrent que l'incorporation du baryum favorise la formation de la phase Bi-2212 accompagnée de la phase parasite Bi-2201. Le pourcentage de cette dernière augmente avec Ba sauf pour  $x = 0,03$  où elle n'est pas détectable.

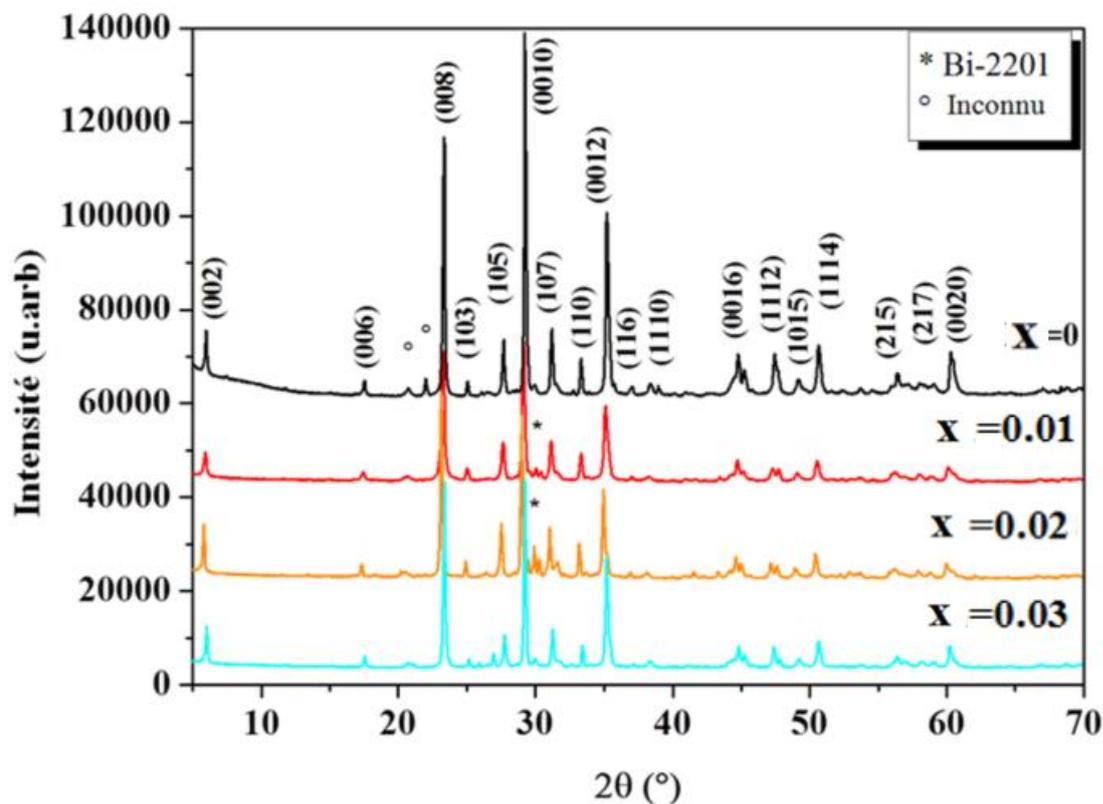
L'absence de pics de Ba indique une incorporation complète de cet élément. Les paramètres de maille, reportés dans le Tableau-1, et l'identification de la structure tétragonale ont été obtenus en utilisant le logiciel Dicvol04 [67]. Le dopage avec Ba diminue le paramètre  $c$ , et augmente le paramètre  $a$  sauf pour  $x = 0.03$ . Le remplacement de  $\text{Sr}^{+2}$  par  $\text{Ba}^{+2}$  entraîne une augmentation de la déformation Jahn Teller de l'octaèdre de  $\text{CuO}_2$  qui à son tour change les paramètres  $a$  et  $c$ . La fraction volumique de la phase Bi-2212 (rapport du volume de la phase Bi2212 sur le volume de l'échantillon) est estimée en utilisant la formule (III.1) [76] suivante :

$$Bi - (2212)\% = \frac{\sum I(2212)}{\sum I(2201) + \sum I(2212)} * 100 \quad (III.1)$$

I (2212) et I (2201) sont les intensités des pics de diffraction de rayons X identifiés pour Bi-2212 et Bi-2201 respectivement. Le tableau-III-1 montre les valeurs des fractions volumiques de la phase Bi-2212 pour les différentes concentrations de baryum. La plus grande fraction volumique est observée dans l'échantillon avec un taux de dopage x = 0.01 et la plus petite dans celui où x = 0.02. Ce dernier cas corrèle avec la présence de la phase Bi-2201.

**Tableau-III-1-** Paramètres de maille et fraction volumique de Bi-2212 pour les différentes concentrations

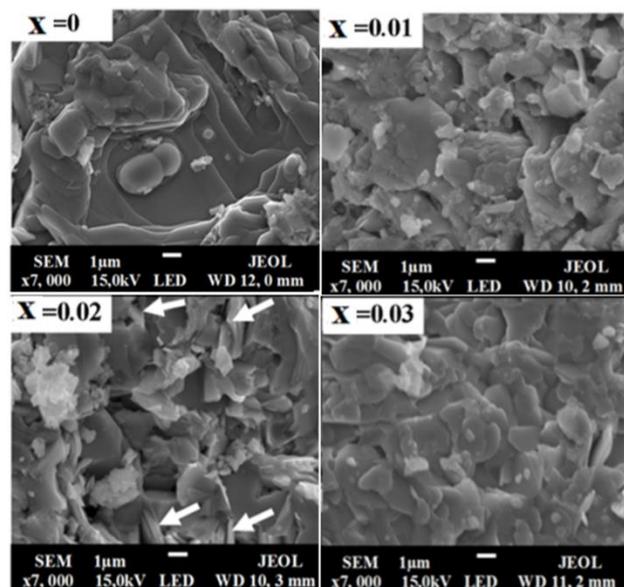
Quantité du Ba (x)	a(Å)	c(Å)	Bi2212 Fraction volumique (%)
0	5.39287	30.79022	97.43
0.01	5.73988	30.55071	97.59
0.02	5.44974	29.58583	92.75
0.03	5.04978	29.20251	96.87



**Figure-III-1-**Spectres de DRX des différents échantillons.

## I-2-Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure-III-2 montre les photographies MEB, prises avec le même grossissement, des différents échantillons. Tous les échantillons présentent des grains en forme de plaquettes allongées caractéristiques de la structure lamellaire des cuprates supraconducteurs auxquels appartient la phase Bi-2212. Un résultat similaire est rapporté dans les références. [77,78]. L'échantillon non dopé révèle des grains de morphologie compacte, semblant être bien reliés et fondus les uns avec les autres. La porosité apparente est faible. Bien que limitée à une petite surface, la texture apparente peut être estimée de la proportion des grains montrant leur face plane par rapport à ceux montrant leur bord tranchant. L'augmentation de ce dernier type de grains, c'est-à-dire ceux montrant leur tranchant (indiqués par des flèches blanches dans l'image de l'échantillon avec  $x = 0.02$ ), peut être interprété par un abaissement de la texture apparente. Les photos MEB montrent que l'introduction de Ba entraîne un manque de texture, qui augmente jusqu'à  $x = 0.02$ , puis diminue à  $x = 0.03$ . En fait, l'abaissement de la texture implique une augmentation de la porosité qui affecte la connectivité des grains. Le dopage avec Ba entraîne une diminution de la taille apparente du grain et entraîne une augmentation limitée de la porosité apparente.



**Figure-III-2-** Photographies obtenues au MEB des différents échantillons.

EDS donne la distribution atomique des éléments dans les échantillons dopés et confirme la présence du baryum. Le tableau-III-2 présente les pourcentages massiques, déduits de l'analyse EDS, des différents éléments entrant dans la composition chimique des échantillons et la figure-III-3 montre les spectres EDS.

**Tableau-III-2-** Pourcentages massique, déduit de l'analyse EDS, des différents éléments entrant dans la composition chimique des échantillons.

Element	Line	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)
		x =0.01	x =0.02	x =0.03
<b>Bi</b>	M	<b>49.91</b>	<b>47.80</b>	<b>43.58</b>
<b>Sr</b>	L	<b>09.22</b>	<b>08.10</b>	<b>09.43</b>
<b>Ba</b>	L*	<b>0.26</b>	<b>0.45</b>	<b>02.91</b>
<b>Ca</b>	K	<b>01.71</b>	<b>01.76</b>	<b>01.58</b>
<b>Cu</b>	K	<b>15.95</b>	<b>17.51</b>	<b>19.69</b>

La figure-III-4 montre la cartographie des éléments atomiques dans les échantillons dopés. La distribution des éléments est la même dans tous les échantillons, à l'exception du Cu, qui semble être plus concentré là où les autres sont absents. Le baryum est présent dans tous les échantillons dopés montrant comme les autres éléments (sauf le Cu) une distribution homogène. Pour  $x = 0.03$ , la cartographie de Cu et Ba montre des zones où une faible teneur en Cu correspond à une teneur élevée en Ba. Cela suggère une possibilité de substitution de Cu par Ba.

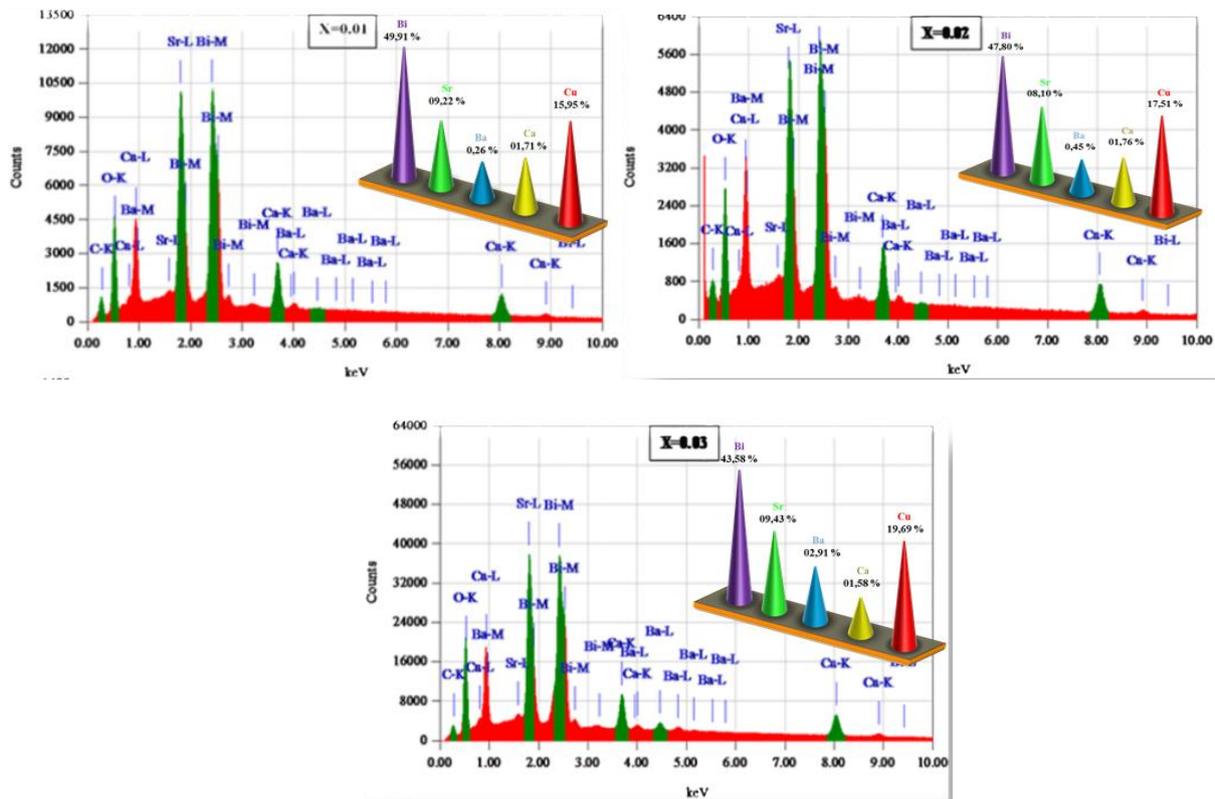


Figure-III-3-Spectre EDS des différents échantillons dopés au Baryum.

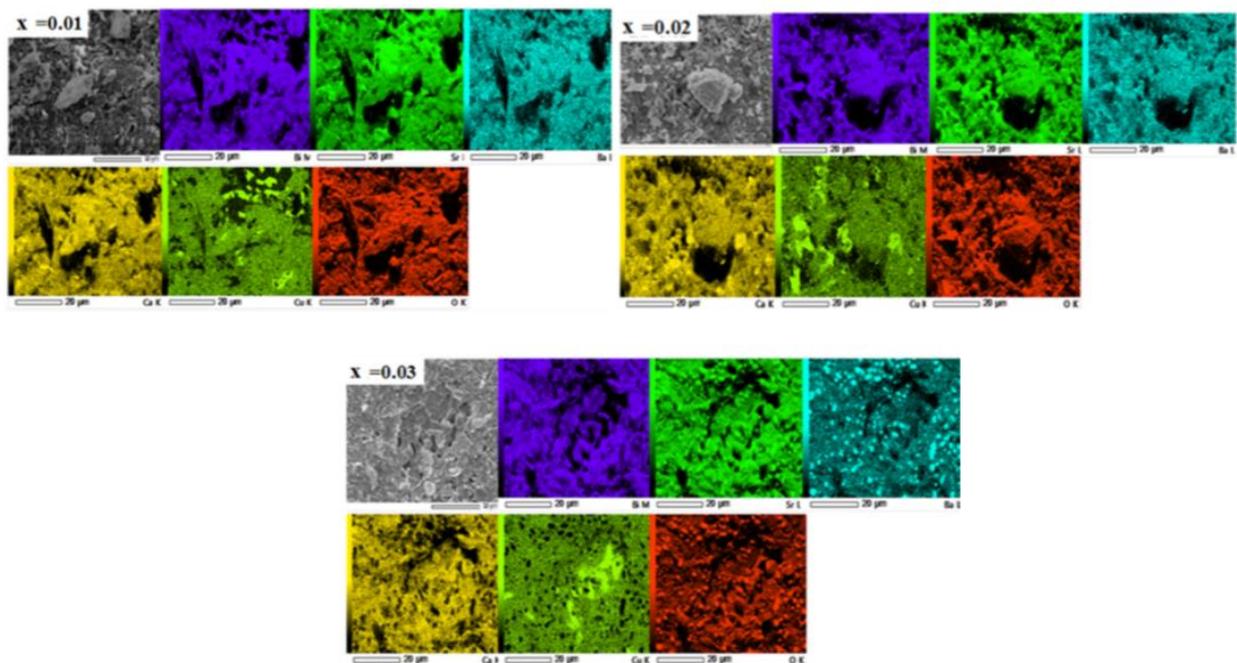
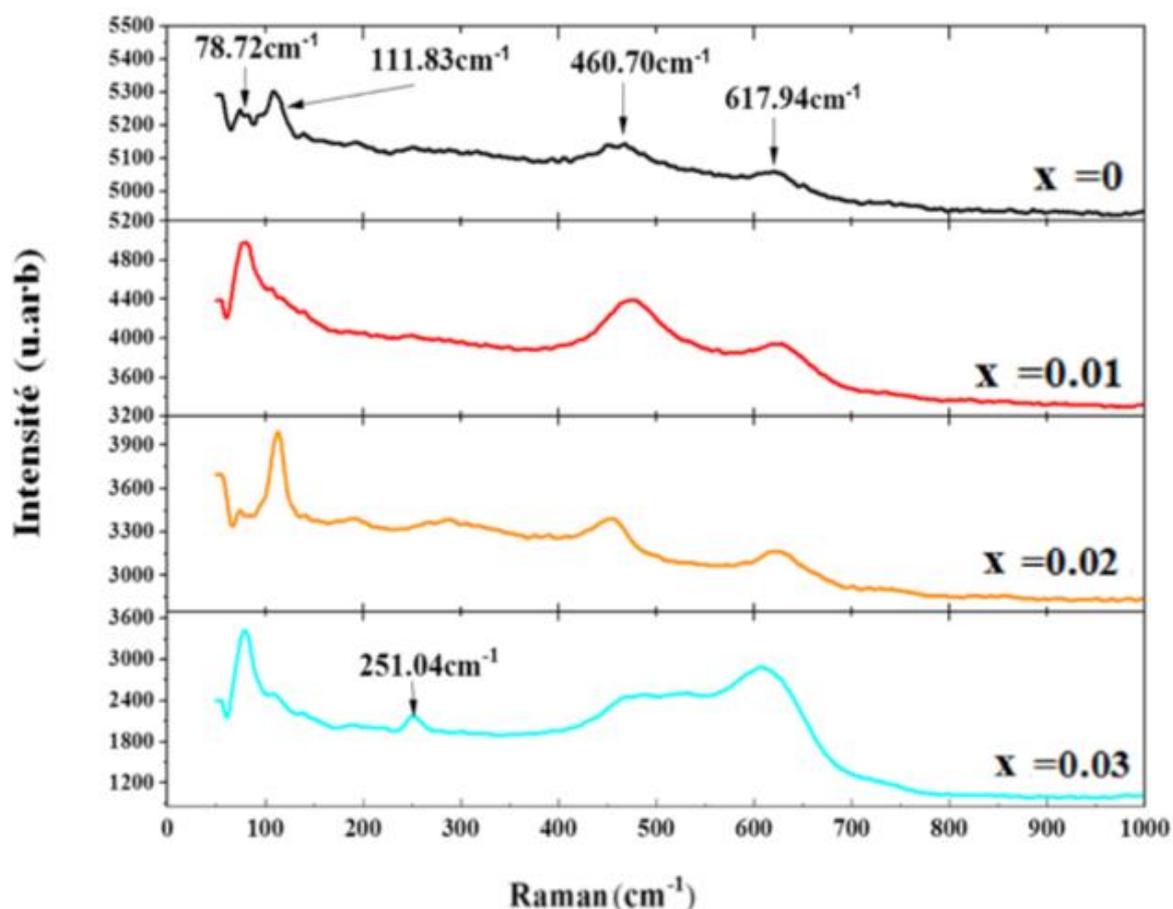


Figure-III-4- Cartographie des éléments atomiques des échantillons dopés au Baryum.

### I-3-Spectroscopie Raman :

La figure-III-5 illustre les spectres Raman, enregistrés à température ambiante, des échantillons. Ces spectres révèlent l'existence de quatre raies de mode  $A_{1g}$  situées à 78.82, 111.83, 460.70 et 617.94  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic à 78.82  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de symétrie  $A_{1g}$  de l'atome de Bi lourd. Le pic situé à 111.83  $\text{cm}^{-1}$  se rapporte correctement à la vibration  $A_{1g}$  de Sr. Le pic à 460.70  $\text{cm}^{-1}$  peut être affecté à la vibration de symétrie  $A_{1g}$  de  $O_{Sr}$  (axe  $a$ ). Le pic à 617.94  $\text{cm}^{-1}$  correspond à  $A_{1g}O_{Sr}$  (axe  $c$ ) [79]. Le dopage avec Ba (sauf pour  $x = 0.02$ ) décale les pics vers le rouge. Les pics indiquent la substitution possible de Sr par Ba. Le pic à 251.04  $\text{cm}^{-1}$  peut être affecté à la vibration de symétrie  $B_{1g}$  de  $O_{Cu}$  [80]. Ce pic, absent dans l'échantillon non dopé, apparaît lors de l'introduction de Ba. Son augmentation avec le taux de dopage suggère une possible substitution de Cu par Ba.



**Figure-III-5**-Spectres Raman, enregistrés à température ambiante, des différents échantillons.

#### I-4-La susceptibilité magnétique AC

La susceptibilité AC est une méthode puissante pour analyser les connexions des grains dans les supraconducteurs à haute température critique. La figure-III-6- montre les courbes de dépendance en température de la partie réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité AC des échantillons mesurée avec un champ magnétique statique appliqué de 10 Oe. Ces mesures montrent que la substitution de Sr par Ba provoque un élargissement de la largeur de transition et une diminution de la température critique. Les courbes réelles montrent clairement deux bosses ou changement de courbure. En diminuant la température à partir de l'ambiante, la première bosse correspond à  $T_c$  où la transition supraconductrice se produit avec la génération de courants supraconducteurs d'écrantage dans les grains individuels. Les échantillons sont alors dans un régime granulaire où la supraconductivité est limitée au volume des grains. En diminuant de plus en plus la température, un régime inter-granulaire commence à la deuxième bosse à une température appelée  $T_g$ . Les boucles de courant supraconductrices ne sont plus limitées aux grains individuels mais peuvent passer entre les grains (courant inter-granulaire) et concerner tout l'échantillon [81]. En dessous de  $T_g$ , tous les grains sont couplés par le même courant inter-granulaire. Ce couplage se produit jusqu'à ce que les liens faibles formés par l'espace inter-granulaire puissent porter un super courant. Ainsi  $T_g$  et  $\Delta T = T_c - T_g$  contiennent des informations sur la caractéristique des liens faibles et par conséquent sur la qualité granulaire des échantillons et des joints de grains. De plus  $\Delta T$  correspond à la largeur de transition obtenue par des mesures de transport (résistivité en fonction de la température), le point de mesure à  $R=0$  coïncidant avec  $T_g$ . La flèche sur la figure-III-6 montre comment déterminer  $T_g$  pour l'échantillon avec  $x = 0.01$ . De même dans l'insert, la flèche montre comment, pour le même échantillon, déterminer la température critique  $T_c$ . Les valeurs de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $\Delta T$  des échantillons sont reportées dans le tableau III-3.

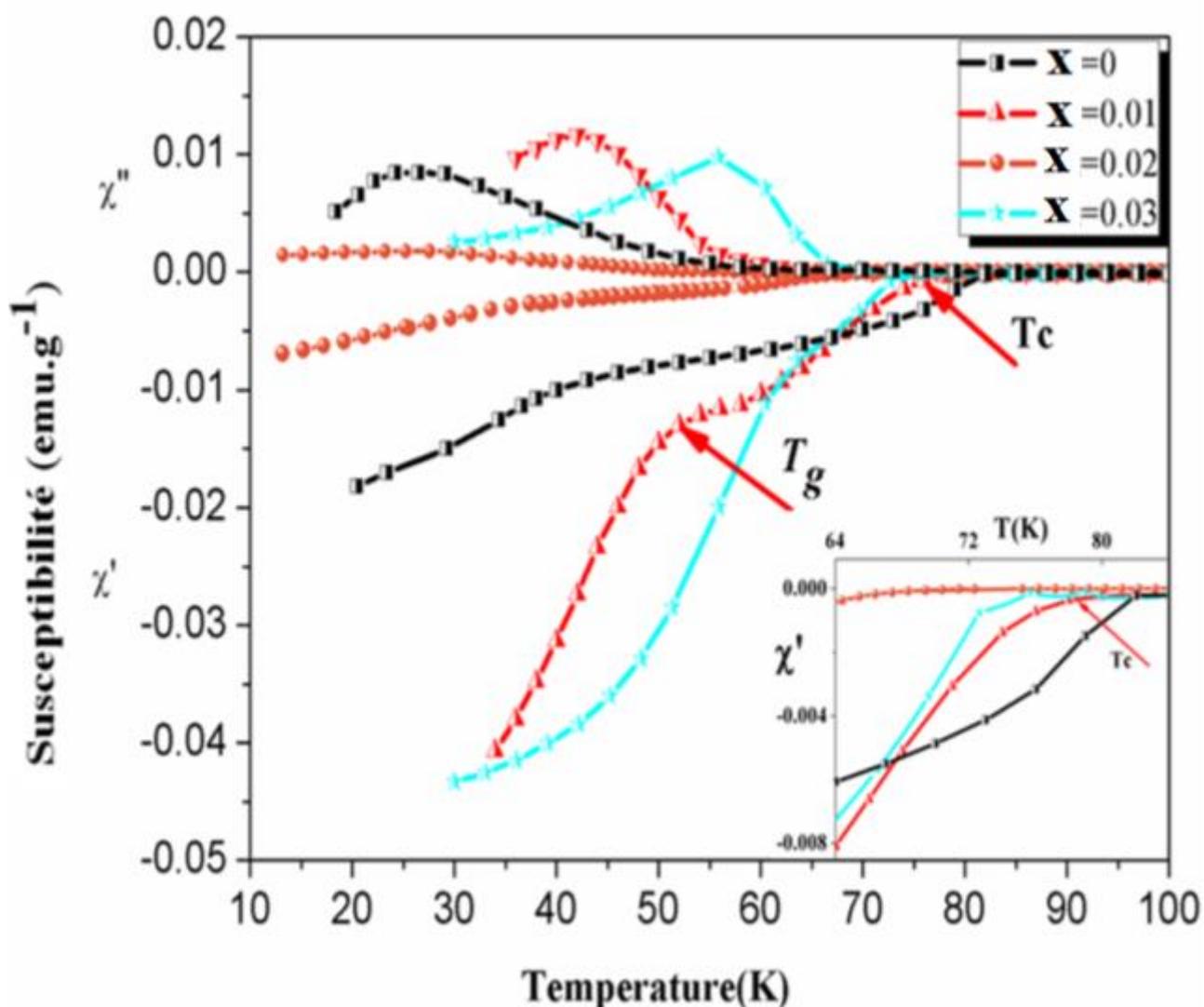
Le tableau III-3 montre que le dopage avec Ba réduit  $T_c$  et  $\Delta T$  mais, excepté pour  $x=0.02$ , il augmente  $T_g$ . La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique AC [82], réponse magnétique en quadrature de phase résultant de l'inhomogénéité et de la forme géométrique des grains, donne des informations sur les défauts de structure des échantillons. La température de son pic corrèle avec  $T_g$  avec des valeurs légèrement inférieures. Le déphasage de la réponse magnétique commence à une température très basse, causé d'abord par la présence des défauts intrinsèques (anisotropie, lacunes en oxygène), puis à des températures plus élevées les défauts de structure (phases secondaires, joints de grains, etc...) deviennent la cause dominante.

**Tableau-III-3-** Valeurs de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $\Delta T$  des échantillons

Quantité du <b>X</b>	$T_g$ (K)	$T_c$ (K)	$\Delta T = T_c - T_g$ (K)
0	46.7	82	35.3
0.01	52	78.8	26.8
0.02	38.6	69.9	31.3
0.03	48.6	75.6	27

La figure-III-6 montre que (sauf pour  $x = 0.02$ ) la température du pic dans la partie imaginaire augmente avec  $x$  indiquant une amélioration de la qualité des échantillons. Ce fait confirme les observations au MEB où les échantillons correspondants montrent une meilleure qualité et une porosité apparente plus faible. Des travaux antérieurs ont essayé d'obtenir une amélioration des propriétés de la phase Bi-2212 par addition de particules de  $BaO_2$  [83,84]. Il a été montré que l'addition de  $BaO_2$  influait de manière significative sur les températures de fusion et de solidification de la phase Bi-2212. De plus, la densité du courant critique n'est améliorée que lorsque le contenu de  $BaO_2$  ajouté est voisin de 2,38% en poids. D'autre part, avec l'ajout d'une faible teneur en  $BaCO_3$  au système  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_5O_y$

la formation de la phase Bi-2212 est prédominante [85]. Pour des teneurs plus élevées en BaCO<sub>3</sub>, la phase prédominante est la Bi-2223. Ce résultat explique pourquoi le dopage ou le co-dopage de la phase Bi-2223 avec Ba a été l'objet de divers travaux [86,87]. Une autre étude [88] confirme l'effet de réduire la proportion de la phase Bi-2212 par dopage avec Ba sur le site Sr. Toutes ces études montrent une amélioration des propriétés supraconductrices lorsque le contenu de Ba est faible comme c'est la situation dans nos échantillons.



**Figure-III-6-** Susceptibilité magnétique AC des différents échantillons.

*Conclusion*  
*Générale*

## ***Conclusion Générale :***

L'étude de l'effet des substitutions dans le site Sr du système BSCCO sur ses propriétés magnétiques a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques de ces matériaux. Nous nous sommes intéressés au cas de la phase Bi-2212 en élaborant des échantillons ayant pour formule  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles en utilisant la méthode Sol-Gel et les composés de départ suivants : nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (Merck 99 % min), nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Merck 99 % min), nitrate de strontium  $(\text{SrNO}_3)_2$  (Merck 99 % min) et nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Merck 99 % min). Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) et spectroscopie Raman. Les propriétés magnétiques ont été étudiées par des mesures de susceptibilité magnétique AC en utilisant un magnétomètre à SQUID. Les résultats obtenus peuvent être regroupés en deux catégories : étude structurale et étude magnétique.

### ***Etude structurale :***

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que les intensités des raies principales (008), (0010) et (0012) des échantillons dopés diminuent par rapport à celles de l'échantillon non dopé. Dans les échantillons dopés, l'intensité des raies principales augmente lorsque le taux de dopage s'accroît. Les spectres montrent que l'incorporation du baryum favorise la formation de la phase Bi-2212 accompagnée de la phase parasite Bi-2201. Le pourcentage de cette dernière augmente avec Ba sauf pour  $x = 0,03$  où elle n'est pas détectable. L'absence de pics de Ba indique une incorporation complète de cet élément. Les paramètres de maille et l'identification de la structure tétragonale ont été obtenus en utilisant le logiciel Dicvol04

Les micrographies MEB montrent des grains en forme de plaquettes allongées caractéristiques de la structure lamellaire des cuprates supraconducteurs auxquels appartient la phase Bi-2212. L'introduction de Ba entraîne un manque de texture, qui augmente jusqu'à  $x = 0,02$ , puis diminue à  $x = 0,03$ . En fait, l'abaissement de la texture implique une augmentation de la porosité qui affecte la connectivité des grains. L'analyse EDX a confirmé l'incorporation du Ba dans les grains.

La cartographie, des éléments atomiques dans les échantillons dopés, montre une même distribution homogène des éléments dans tous les échantillons, à l'exception du Cu, qui semble être plus concentré là où les autres sont absents. Pour  $\text{Ba} = 0,03$ , la cartographie de Cu et Ba montre des zones de faible teneur en Cu correspondant à une teneur élevée en Ba. Cela suggère une possibilité de substitution de Cu par Ba.

Les spectres Raman, enregistrés à température ambiante, montrent que le dopage avec Ba (sauf pour  $x = 0.02$ ) décale les pics vers le rouge. Les pics indiquent la substitution possible de Sr par Ba. Le pic de mode B<sub>1g</sub> est détecté dans les échantillons dopés et son augmentation avec le taux de dopage suggère une possible substitution de Cu par Ba.

***Etude magnétique :***

Les mesures de susceptibilité magnétique AC en fonction de la température, montrent que la substitution de Sr par Ba provoque un élargissement de la largeur de la transition  $\Delta T$ . Les courbes de la partie réelle de la susceptibilité magnétique AC montrent que le dopage avec Ba réduit  $T_c$  et  $\Delta T$  mais, excepté pour  $x=0.02$ , il augmente  $T_g$ . La partie imaginaire montre que (sauf pour  $x = 0,02$ ) la température du pic augmente avec  $x$  indiquant une amélioration de la qualité des échantillons.

*Références  
bibliographiques*

**References:**

- [1] Cava R. J., Phys. C 282–287, 27 (1997).
- [2] bamadev das. study on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composites. ROLL NO-410PH2123, National Institute of Technology, Rourkela Rourkela-769008, Orissa, India May-2012.
- [3] Rozenn BERNARD. These doctorat. l'universite paris xi orsay.( 2006).
- [4] Dew Hughes D., Cryogenics 36, 660 (1986).
- [5] High Temperature Superconductivity, V. L. Ginzburg, D. A. Kirzhnits (eds.) (Consultants Bureau, New York, 1982).
- [6] Chu C. W., IEEE Trans. Appl. Supercond. 7(2), 80 (1997).
- [7] Wu M. K, M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [8] W.M.Nicolas, L.Julien, S.Edouard, «Les Matériaux Supraconducteurs», pp.5-10, Rapport d'Epistemologie, Juillet (2002).
- [9] C.W. Chu, Physica C 341–348, 25 (2000).
- [10] H. Eisaki, N. Kaneko, D.L. Feng, A. Damascelli, P.K. Mang, K.M. Shen, Z.-X. Shen, M. Greven, Phys. Rev. B 69, 064512 (2004).
- [11] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K. Mao, Phys. Rev. B. 50, 4260 (1994).
- [12] A. Mourachkine, « High-Temperature superconductivity in mechanism and Tunneling Measurements », p.36, Ed. Springer, (2002).
- [13] Julien Leclerc, These doctorat. l'Université de Lorraine,2013.
- [14] 3rd symposium ibm lab zurich. “Coures of superconductivity ”. Suisse 1998.
- [15] B. D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251. (1962).
- [16] B. D. Josephson , Adv. Phys. 14, 419, (1965).
- [17] P. W. Anderson and J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. 10, 230. (1963).
- [18] Ouari Ahmed. These doctorat, universite badji mokhtar – annaba –,2007.
- [19] [Wikipedia.org/wiki/high-temperature superconductor](https://en.wikipedia.org/wiki/high-temperature_superconductor).
- [20] B. Jean-Luc « Etude de cavités supraconductrices pour les accélérateurs de protons

de forte puissance » Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud U.F.R. Scientifique d'Orsay 2000.

[21] Charles P. Poole, Jr. «Handbook of Superconductivity» Department of Physics and Institute of Superconductivity University of South Carolina, ACADEMIC PRESS 2000.

[22] G. Sarra « Microstructure, texture and superconductive properties of High Temperature Superconducting “HTS” oxides: YBCO thin films and bulk NBCO and YBCO» thesis doctor's, University of Metz and Northeastern University 2009.

[23] A. el hadj « Machine synchrone à plots supraconducteurs : Etude et réalisation » Thèse de Doctorat, Faculté des sciences et de technologies, université henri poincare Nancy1 2006.

[24] M. Philippe « Etude d'écrans supraconducteurs à haute température critique massifs. Application à la réalisation d'une machine électrique de conception originale » Thèse Doctorat, l'Université Henri Poincaré, Nancy I en Génie Electrique 2002.

[25] P. Christophe « Couches minces supraconductrices sous courant de transport dissipation et application » Thèse Doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier 2004.

[26] B. lahcène .thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux

[27] D. Bruno « Etude des pertes dans les supraconducteurs à haute température critique » Thèse Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-1, faculte des sciences, Département de Formation Doctorale " Electrotechnique et Electronique" Nancy 2001.

[28] R. Abdelaziz « Etude de l'aimantation irréversible, de la densité de courant critique et de la susceptibilité dans les nouveaux supraconducteurs » Thèse

doctorat, universite ibn zohr, faculte des sciences d'agadir 2006.

[29] C. Kittel, " Physique de l'état solide ", Ed. Dunod, 5ème Edition, p. 356 (1983).

[30] M. Andersson And O. Rapp, Phys. Rev. B., 44, p. 7722, (1991). "Magnetoresistance measurements on polycrystalline YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>".

[31] Vincent Rouessac, these doctorat, universite de caen.2015.

[32] Maxime Leroux. these doctorat, universite de Grenoble.2012.

[33] A. A. Abrikosov, Soviet Physics JETPS, 5, p. 1174, (1957).

[34] J. E. Sonier, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, D. A. Bonn, J. F. Ca-Rolan, K. H. Chow, P. Dosanjh, W. N. Hardy, R. Liang, W. A. Macfarlane, P. Mendels, G. D. Morris, T. M. Riseman, And J. W. Schneider, Phys. Rev. Lett., 72, p. 744, (1994). "New muon-spin-rotation measurement of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub>".

[35] S. Djordjevic, L. De Vaultier, N. Bontemps, J. Vieren, Y. Guldner, S. Moffat, J. Preston, X. Castel, M. Guilloux-Viry, And A. Perrin, Eur. Phys. J. B, 5, p. 847, (1998). "Low temperature penetration depth and the effect of quasi-particle scattering measured by millimeter wave transmission in YBaCuO thin films".

[36] L. A. De Vaultier, J. P. Vierenn, A. E. Azrak, Y. Guldner, And N. Bontemps, Phys. Rev. B., 52, p. 564, (1995). "Penetration depth in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin films from far-infrared transmission".

[37] S. Djordjevic, E. Farber, G. Deutscher, N. Bontemps, O. Du-Rand, And J. Contour, Eur. Phys. J. B, 25, p. 407, (2002). "Low temperature dependence of the penetration depth in YBCO thin films revisited by mm wave transmission and surface impedance measurements".

[38] L. A. De Vaultier, J. P. Vieren, Y. Guldner, N. Bontemps, R. Combescot, Y. Lemaître, And J. C. Mage, Europhys. Lett., 33, p. 153, (1996). "Linear temperature variation of the penetration depth in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films".

[39] J. PEARL, Phys. Letters, 5, p. 65, (1964). "current distribution in superconducting films carrying quantized fluxoids".

- [40] Bruno Pignon, Thèse de Doctorat, Université de Tours, France (2005).
- [41] T. J. Lee, C. F. Huang, C. C. Teo, T. S Khor, H. C. Ku, K. W. Yeh, Y. Huang, H. H. Hung, Kiwako Sakabe, and Noriyoshi Sakabe, Chinese. Journal of Physics 38, 243-261 (2000).
- [42] H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodrigueez, F. F. Owen, R. L. Hitterman, et J. D. Jorgenesen, « Crystal Structures of The High-Tc Superconducting Cooper-Oxides », Elseiver Science, (1994).
- [43] R. M. Hazen, « Crystal Structures of High-Temperature Superconductors », In Donald M. Ginsberg, editor, Physical Properties of High-Temperature Superconductors II, pp. 121–198, Ed. World Scientific Singapore, (1990).
- [44] Faiza BOUAÏCHA.these magistere, Université Mentouri – Constantine.2005.
- [45] A Soteloj. I Penal. A Angurelc Diezm. T Ruizg. F De La Fuenten Navarro. Synthesis of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  superconductor, Journal of Materials Science 32 5679-5685(1997).
- [46] M. Shreelekha, “Synthesis and characterization of superconductor composite  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8/\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ”, Thèse Master, National Institute of Technology, Rourkela, Inde, (2012)
- [47] P. E.Kazin and Y. Tretyakov, “Nano structured oxide superconductors”, Chapitre 15 dans “Nanomaterials Handbook”, Edité par Y. Gogotsi, Taylor&Francis Group. Grande Bretagne (2006).
- [48] [http://laser-arpes.cn/EN/Research/Research\\_CUHTC2.html](http://laser-arpes.cn/EN/Research/Research_CUHTC2.html).
- [49] S. Chu, Michael E. McHenry, J. Mater. Res 13, 589-595 (1998).
- [50] T. J. Lee, C. F. Huang, C. C. Teo, T. S Khor, H. C. Ku, K. W. Yeh, Y. Huang, H. H. Hung, Kiwako Sakabe, and Noriyoshi Sakabe, Chinese Journal of Physics 38,243-261 (2000).
- [51] Zorica Konstantinovi, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d’Orsay, France (2000).
- [52] Pablo P. Saligan,these doctorat. University of the Philippines.1997.
- [53] M. Boekholt, Th. Bollmeier, L. Buschmann, M. Fleuster and G. Guntherodt, Physica C 198 (1992) 33.

- [54] Coup de projecteur sur les supraconducteurs. une journée de visite dans les laboratoires du campus Paris-Saclay, Université Paris-Sud 11.2011.
- [55] M. Ferrier, "Energy storage in a superconducting winding," in *Low temperatures and electric power*, pp. 425–432, Internat. Inst. Refrigeration, Paris, France (1969).
- [56] Thibault Lecrevisse, these doctorat, l'université de grenoble.2012.
- [57] C. De Boeck, «Thèse de doctorat», Université libre de Bruxelles, France (2000).
- [58] A. Narlikar, « Diverse superconducting systems and some aspects », Nova science publishers p 163 (2001).
- [59] B. Pignon, E. Veron b, J. Noudem c, A. Ruyter a, L. Ammor a, I. Monot-Laffez, *Physica C* 434, 45–52 (2006).
- [60] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [61] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.
- [62] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [63] Abella BOUAADDI, «Thèse de doctorat», Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc (2010).
- [64] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467-472.
- [65] [https://www.researchgate.net/figure/Depot-de-couches-minces-de-platine-Illustration-du-depot-de-couches-minces-metalliques\\_fig12\\_279263573](https://www.researchgate.net/figure/Depot-de-couches-minces-de-platine-Illustration-du-depot-de-couches-minces-metalliques_fig12_279263573)
- [66] PDF-2 DATABASE 47 6A JUN 97 JCPD-ICDD, (1997) USA.
- [67] A. BOULTIF, D. Louër, Powder pattern indexing with the dichotomy method, *J. App Crystallogr.* 37 (2004) 724.
- [68] ABDENACER GUIBADJ « realisation de multicouches pour supraconducteurs a haute temperature critique par methode chimique » [tel.archives-ouvertes.fr/tel-00542828](http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00542828)  
Submitted on 3 Dec 2010
- [69] <http://www.directindustry.fr/prod/malvern-panalytical/product-14669-1931584.html>

- [70] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 108(9-10):553-572, 1938.
- [71] <http://www.directindustry.fr/prod/jeol/product-20754-1789448.html>
- [72] N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3a ed., Academic Press (1990).
- [73] [search?q=ii+principe+de+l%27effet+raman&source=lnms&tbm=isch&sa=x&ved=0ahukewjusk7-abgahutruihzkjbecq\\_auidygc&biw=1920&bih=889#imgrc=ohiws3vqn25jpm](http://search?q=ii+principe+de+l%27effet+raman&source=lnms&tbm=isch&sa=x&ved=0ahukewjusk7-abgahutruihzkjbecq_auidygc&biw=1920&bih=889#imgrc=ohiws3vqn25jpm)
- [74] [http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Training/2017\\_Formation.pdf](http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Training/2017_Formation.pdf).
- [75] [iscr.univ-rennes1.fr/prts/magnetometre-a-squid-mpms](http://iscr.univ-rennes1.fr/prts/magnetometre-a-squid-mpms)
- [76] I. Hamadneh, A. Agil, A.K. Yahya, S.A. Halim, Superconducting properties of bulk  $B_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}CdxCu_3O_{10}$  system prepared via conventional solid state and co-precipitation methods, *Physica C* 463–465 (2007) 207–210.
- [77] A. AitKaki, F. Benmaamar, M.F. Mosbah, A. Amira, Effect of co-doping by Pb and La on structural and magnetic properties of  $Bi_{2212}$  superconducting ceramics, *Int. J. Mater. Res.* 9 (2009) 1226.
- [78] A. Amira, F. Bouaïcha, N. Boussouf, M.F. Mosbah, Substitution of  $Sr^{2+}$  by  $Eu^{3+}$  in  $Bi_{2201}$  ceramics, effects on structure and physical properties, *Solid State Sci.* 12(2010) 699.
- [79] R. Liu, M.V. Klein, P.D. Han, D.A. Payne, Raman scattering from Ag and B1g phonons in  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ), *Phys. Rev. B* 45 (1992) 7392.
- [80] X. Wang, L.X. You, X.M. Xie, C.T. Lin, M.H. Jiang, Micro-Raman study of exfoliated  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$  single crystals with different thicknesses, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 949–953.
- [81] S. Zhang, C. Li, Q. Hao, X. Ma, T. Lu, P. Zhang, Optimization of  $Bi_{2212}$  high temperature superconductors by potassium substitution, *Supercond. Sci. Technol.* 28 (2015) 045014.
- [82] K.-H. Müller, AC susceptibility of high temperature superconductors in a critical-

state model, *Physica C* 159 (1989) 717–726.

[83] U.P. Trociewitz, P.R. Sahm, R.E. Koritala, L. Brandao, C. Bacaltchuk, J. Schwartz, Microstructural development and superconducting properties of BaO<sub>2</sub>-added Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 (2001) 3054–3057.

[84] U.P. Trociewitz, P.R. Sahm, R.E. Koritala, L. Brandao, C. Bacaltchuk, J. Schwartz, The influence of BaO<sub>2</sub> additions on microstructure and superconducting properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>, *Physica C* 366 (2) (2002) 80–92.

[85] S.M. Khalil, Role of rare-earth Ba<sup>2+</sup> doping in governing the superconducting and mechanical characteristics of Bi–Sr–Ca–Cu–O, *Smart Mater. Struct.* 14 (4) (2005) 804–810.

[86] M. Anis-ur-Rehman, M. Mubeen, Synthesis and enhancement of current density in cerium doped Bi(Pb)Sr(Ba)-2 2 2 3 high T<sub>c</sub> superconductor, *Synth. Met.* 162 (2012) 1769–1774.

[87] A.R. Jabur, Bi<sub>2-x</sub>Hg<sub>x</sub>Sr<sub>2-y</sub>Ba<sub>y</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>/Ag sheath HTSC wires, (Hg, Ba)substitution effect on the critical temperature, *Energy Procedia* 36 (2013) 985–994.

[88] S. Durrani, A. Qureshi, S. Qayyum, M. Arif, Development of superconducting phases in BSCCO and Ba-BSCCO by sol spray process, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (1)(2009) 87–91.

## المخلص:

الهدف من هذه الرسالة هو التوصيف والتوصيف الهيكلي والمغناطيسي لعينات السيراميك فائقة التوصيل  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  تم تحضيرها من قبل طريقة سول جل (Sol-Gel). هم السيراميك فائق التوصيل على أساس Bi من شكل متعدد البلورات . تمت دراسة تأثير Ba عن طريق الاستبدال في موقع Sr . النتائج التي تم الحصول عليها تمت دراستها ومناقشتها من قبل الاجهزة الاتية:

حيود الأشعة السينية (DRX) و المسح المجهر الإلكتروني (MEB) مع (EDS) تم تحديد درجات الحرارة الانتقالية الحرجة من خلال  $\text{susceptibility}$  كدالة لقياسات درجة الحرارة تظهر نتائج DRX الحصول على المركب  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$   $\delta$  + مع وجود قمم صغيرة للطور Bi-2201 في  $\text{Ba} = 0.02$ . من حساب جزء الحجم نجد أن المرحلة المهيمنة هي Bi-2212 ، فيما يتعلق بقياسات الشبكة تستخدم برنامج DICVOL04 ، تظهر هذه القيم (قياسات الشبكة) أن بنية العينات المختلفة هي رباعي الزوايا. مسح المجهر الإلكتروني (SEM) لإظهار أن العينات تحتوي على حبيبات وطبقة طويلة الشكل تميز الهيكل الرقائقي للطور Bi-2212. تؤكد EDS وجود dopant في كل عينة وتبين عملية توليف غير ملوث. يوضح مطيافية Raman زيادة ذروة Bi g التي تشير إلى احتمال استبدال Sr بواسطة Ba و Cu بواسطة Ba. ان إدخال Ba في Bi-2212 يؤدي الى انخفاض درجة الحرارة الحرجة وتحسين خصائص التوصيل الفائق عندما يكون محتوى Ba منخفضاً.

## الكلمات الدالة

المرحلة ، موصل فائق ، غرز ، خصائص فائقة التوصيل Bi2212

## Résumé :

Le travail de cette thèse a pour but l'élaboration et la caractérisation structurale et magnétique des échantillons céramiques supraconducteurs  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ont été préparés par la méthode Sol-Gel. Ce sont des céramiques supraconductrices à base de bismuth de forme poly-cristalline. Ont été étudiés L'influence de Ba par la substitution dans le site Sr. Les résultats obtenu sont effectuées et discutés par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) équipé d'EDS. Les températures de transition critique  $T_c$  ont été déterminées par la susceptibilité en fonction des mesures de température.

Les résultats de DRX montrent l'obtention du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  avec la présence des petit pics de la phase Bi-2201 dans  $\text{Ba}=0.02$ . à partir de calcule du fraction volumique on trouve que la phase dominante est Bi-2212, en ce qui concerne les paramètres de maille on utilise le logiciel DICVOL04 , ces valeurs (paramètres de maille) montrent que la structure de différents échantillons est tétragonale. Microscope électronique à balayage (MEB) à montrer que les échantillons ont des grains de forme long et plaque qui caractérisant la structure lamellaire de la phase Bi-2212. EDS confirmer la présence de dopant dans chaque échantillon et montrant un processus de synthèse non contaminé. Spectroscopie Raman montre l'augmentation du pic  $B_{1g}$  ce qui indique la substitution possible de Sr par Ba et de Cu par Ba. L'introduction de Ba dans la phase Bi-2212 à démunie la température critique et une amélioré les propriétés supraconductrices lorsque le contenu de Ba est faible.

## Mots clés

Phase Bi2212, supraconducteur, dopage, propriétés supraconductrices

## **Abstract:**

The purpose of the work of this thesis is to develop and characterize the structure and magnetic superconducting ceramic samples  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  were prepared by the Sol-Gel method. These are superconducting ceramics based on bismuth with a polycrystalline shape. The influence of Ba by substitution in the Sr site was studied. The results obtained are performed and discussed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDS. The critical transition temperatures  $T_c$  were determined by the susceptibility as a function of the temperature measurements.

The results of DRX show the obtaining of the compound  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  with the presence of the small peaks of the phase Bi2201 in  $\text{Ba}=0.02$ . From the calculation of the volume fraction that the dominant phase is Bi2212, with regard to the mesh parameters we use we find the software DICVOL04, these values (cell parameter) show that the structure of different samples is tetragonal. Scanning electron microscope (SEM) to show that the samples have long and plate shaped grains that characterize the lamel structure of the Bi2212 phase. EDS confirm the presence of dopant in each sample and show a uncontaminated synthesis process. Raman spectroscopy shows the increase of the B1g peak which indicates the possible substitution of Sr by Ba and Cu by Ba. The introduction of Ba in the Bi-2212 phase leads to a lower critical temperature and improved superconducting properties when the Ba content is low.

## **Keywords**

Bi2212 phase, Supraconductor, Doping, Supraconducting proprieties